

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное
государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Поздняков Андрей Владимирович

Структурообразование и свойства новых высокотехнологичных алюминиевых сплавов с
редкоземельными металлами

Специальность 2.6.1

Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант: д-р физ.-мат. наук, профессор Головин Игорь Станиславович

Москва – 2026

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ЛЕГИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ.....	20
1.1. Особенности легирования алюминия добавками РЗМ	20
1.2. Легирование сплавов Al-Mg малыми добавками РЗМ.....	22
1.3. Силумины с малым содержанием РЗМ	24
1.4. Особенности легирования сплавов Al-Cu-(Mg) для повышения технологичности и механических свойств	26
1.5. Малые добавки РЗМ в сплавы Al-Zn-Mg-Cu	28
1.6. Обобщение перспектив легирования алюминиевых сплавов РЗМ.....	29
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	30
2.1. Материалы и метод их получения.....	30
2.2. Определение показателя горячеломкости	30
2.3. Термодинамические расчеты.....	31
2.4. Микроструктурные исследования и пробоподготовка	32
2.5. Термическая и термомеханическая обработка	32
2.6. Определение характеристик механических свойств	33
2.7. Определение характеристик физических и коррозионных свойств	35
2.8. Методика построения карт деформации для оценки технологичности при горячей деформации	35
2.9. Расчет вкладов структурных составляющих в механические свойства.....	36
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА НОВЫХ ТЕРМИЧЕСКИ СТАБИЛЬНЫХ ПРОВОДНИКОВЫХ СПЛАВОВ.....	38
3.1. Влияние Y, Sm, Gd, Hf и Er на микроструктуру и упрочнение при отжиге сплава Al- 0,2Zr-0,1Sc	38
3.2. Легирование сплавов Al-Sc малыми добавками РЗМ	50
3.2.1 Сплавы Al-0,2Sc-0,2Y и Al-0,2Sc-0,2Y-0,3Yb: влияние иттербия и режима отжига	50
3.2.2 Сплав Al-0,2Sc-0,2Y-0,3Er: влияние эрбия и режимов термомеханической обработки.....	57
3.2.3 Сплавы Al-0,05Sc-0,3Yb-0,3Er и Al-0,2Sc-0,3Yb-0,3Er: влияние содержания скандия.....	67
3.2.4 Новые сплавы Al-Sc-РЗМ: обобщение	76
3.3. Легирование сплавов Al-Zr малыми добавками РЗМ	78

3.3.1 Сплавы Al-0,2Y-0,3Er и Al-0,3Zr-0,2Y-0,3Er: оценка влияние циркония	78
3.3.2 Сплавы Al-0,3Zr-PЗМ: влияние примесей и режимов термомеханической обработки.....	86
3.3.2.1 Фазовый состав и упрочнение слитков.....	86
3.3.2.2 Сплавы Al-Zr-Yb-Fe-Si и Al-Zr-Gd-Fe-Si: особенности упрочнения при отжиге слитков	94
3.3.2.3 Сплавы Al-Zr-Yb-Fe-Si и Al-Zr-Gd-Fe-Si: влияние режимов термомеханической обработки	99
3.4 Выводы по Главе 3.....	112
ГЛАВА 4. СПЛАВЫ СИСТЕМЫ AL-MG И AL-SI С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ PЗМ	116
4.1. Сплавы Al-Mg легированные Y, Er или Yb.....	116
4.1.1. Анализ влияния PЗМ на структуру слитков сплавов 1545КИ, 1570Э, 1570МИт и 1570ХИт	116
4.1.2. Эффективность замены части Sc на PЗМ по упрочнению при отжиге слитков сплавов 1545КИ, 1570Э, 1570МИт и 1570ХИт	120
4.1.3. Механические свойства листов сплавов 1545КИ, 1570Э, 1570МИт и 1570ХИт	124
4.1.4. Сплавы с частичной заменой Sc на PЗМ 1545КИ, 1570Э, 1570МИт и 1570Хит: обобщение.....	127
4.2. Сплавы Al-Si легированные Y, Er, Yb или Gd.....	127
4.2.1 Анализ влияния PЗМ на структуру слитков Al-Si-PЗМ.....	128
4.2.2 Механические свойства сплавов Al-Si-PЗМ после закалки и старения.....	133
4.2.3 Механические свойства сплавов Al-Si-PЗМ после прокатки	134
ГЛАВА 5. НОВЫЕ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫЕ СПЛАВЫ AL-CU-PЗМ.....	140
5.1 Анализ структуры и свойств тройных сплавов Al-Cu-PЗМ	140
5.2 Анализ влияния примесей Fe и Si на структуру и свойства сплавов Al-Cu-PЗМ	149
5.3 Анализ влияния Zr на структуру и свойства сплавов Al-Cu-PЗМ	160
5.4 Анализ влияния Zr и Mn на структуру и свойства сплавов Al-Cu-PЗМ.....	166
5.5 Новые литейные сплавы Al-Cu-PЗМ-Mg-Mn-Zr.....	176
5.6 Новые деформируемые сплавы Al-Cu-PЗМ-Mg-Mn-Zr	184
5.7. Выводы по Главе 5.....	193
ГЛАВА 6. НОВЫЕ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫЕ СПЛАВЫ AL-ZN-MG-CU-PЗМ	195
6.1 Анализ структуры и свойств новых сплавов Al-4,5Zn-4,5Mg-2,5Cu-PЗМ с добавкой Mn.....	195
6.2 Новые литейные и деформируемые сплавы Al-(2,5-4)Zn-(2,5-4)Mg-(2,5-4)Cu-PЗМ-(Cr).....	206
6.2.1 Обоснование оптимизации составов новых сплавов	206

6.2.2	Зеренная структура слитков.....	209
6.2.3	Фазовый состав слитков.....	211
6.2.4	Эволюция структуры при гомогенизации перед закалкой	217
6.2.5	Старение литейных сплавов и механические свойства	222
6.2.6	Коррозионная стойкость литейных сплавов	232
6.2.7	Деформационное поведение новых сплавов.....	234
6.2.8	Структура и свойства новых деформируемых сплавов	237
6.3	Физические и эксплуатационные свойства новых сплавов.....	243
6.4	Выводы по Главе 6.....	244
ГЛАВА 7. ОСОБЕННОСТИ АДАПТАЦИИ НОВЫХ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ К РАЗНЫМ СКОРОСТЯМ ОХЛАЖДЕНИЯ.....		246
7.1	Влияние скорости охлаждения на структуру сплавов Al-Cu-PЗМ	246
7.2	Оптимизация состава сплавов Al-Cu-Mg-PЗМ	256
7.3	Влияние скорости охлаждения на структуру сплавов Al-Zn-Mg-Cu-PЗМ с разным содержанием примесей	266
7.4	Термическая стабильность интерметаллидов с РЗМ	277
	Выводы по Главе 7.....	279
ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ		280
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ		285
Приложение 1.....		317
Приложение 2.....		318
Приложение 3.....		319
Приложение 4.....		320

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Алюминиевые сплавы широко распространены в самых различных отраслях промышленности благодаря удачному сочетанию различных эксплуатационных характеристик, но только при правильном выборе основных легирующих элементов и малых добавок. Низкая плотность, высокая электропроводность и коррозионная стойкость, высокая прочность, технологичность при литье и деформационной обработке, износостойкость и другие важные свойства являются основными достоинствами, делающими алюминиевые сплавы крайне востребованными. Однако сочетать весь комплекс перечисленных свойств на высоком уровне в одном сплаве практически невозможно. Обычно повышение прочности приводит к снижению пластичности, электропроводности, а типичные проводники тока не обладают достаточной термической стабильностью. Наиболее прочные сплавы характеризуются высокой плотностью. Литейные сплавы трудно деформируются, а деформируемые - склонны к образованию трещин кристаллизационного происхождения. В результате промышленные алюминиевые сплавы исчерпывают свой потенциал и требуются исследования по оптимизации составов и поиску новых систем легирования для расширения областей и условий применения, повышения энергоэффективности и долговечности изделий из них.

Среди всех легирующих элементов в алюминиевых сплавах наиболее эффективными упрочнителями можно считать пару Sc и Zr. Малые добавки Sc и Zr каждого в концентрациях от примерно 0,1 до 0,3% позволяют в два и более раз увеличить предел текучести сплавов в первую очередь при комнатной температуре. Такой эффект не дает ни один другой легирующий элемент в алюминиевых сплавах, вводимый в тех же концентрациях. Скандий получил свою популярность уже более 40 лет назад, когда было начато активное изучение его влияния на микроструктуру и механические свойства алюминия и его сплавов. При кристаллизации Sc, вводимый в алюминий, образует пересыщенный твердый раствор, который в процессе последующего отжига слитков крайне эффективно упрочняет сплав за счет выделения нано дисперсоидов фазы с $L1_2$ структурой. Данные наночастицы имеют когерентную с матрицей границу в широком диапазоне температур и являются эффективными стопорами дислокаций и границ зерен, т.е. антирекристаллизаторами. Как показано многими исследователями, скандиевые дисперсоиды, образованные в процессе отжига при примерно 300°C, приводят к пиковому

упрочнению слитков за счет минимального размера и максимальной плотности распределения в алюминиевом твердом растворе. Однако скандиевые L_{12} дисперсоиды быстро теряют когерентность, растут в размерах и растворяются при повышении температуры до 400°C , что приводит к потере их эффективности и разупрочнению. Примерно на пару десятилетий ранее цирконий был использован как малая добавка, упрочняющая алюминий при отжиге слитков. Цирконий имеет близкую со скандием и весьма малую растворимость в алюминиевом твердом растворе. Однако, имея существенно меньшую скорость диффузии в алюминии, может образовать сильно пересыщенный твердый раствор при кристаллизации, образование первичных кристаллов фазы Al_3Zr при этом может быть подавлено при одновременном увеличении и содержания и скорости охлаждения при кристаллизации. Процесс распада пересыщенного цирконием алюминиевого твердого раствора имеет свои особенности и важные отличия от распада скандием пересыщенного раствора. Фаза Al_3Zr имеет в равновесном состоянии D0_{23} решетку, но при отжиге слитков с пересыщенным цирконием раствором в первую очередь выделяется метастабильная L_{12} модификация фазы Al_3Zr . Дисперсоиды $L_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}$ зарождаются как по гомогенному, так и по гетерогенному механизму. Распад твердого раствора протекает крайне медленно, неравномерно и активно инициируется при повышении температуры отжига до 400°C . Комплексное введение Sc и Zr в алюминий повышает термическую стабильность сплавов и эффективность дисперсионного упрочнения за счет образования $L_{12}\text{-Al}_3(\text{Sc,Zr})$ дисперсоидов со структурой ядро-оболочка, которые более стабильны, чем дисперсоиды $L_{12}\text{-Al}_3\text{Sc}$. Однако скандий является самым дорогим легирующим элементом в алюминиевых сплавах. Поэтому алюминиевые сплавы со скандием в количестве 0,2-0,3% иногда называют скандиевыми, поскольку именно он определяет конечную цену продукта.

Активный интерес исследователей во всем мире был проявлен к расширению номенклатуры малых добавок редкоземельных и переходных металлов (РЗМ и ПМ) для алюминиевых сплавов, к которым относятся в основном лантаноиды. РЗМ и ПМ способны замещать часть атомов скандия и/или циркония в кристаллической решетке L_{12} дисперсоидов, не меняя их структуры. Эффективность ряда таких добавок показана на примере легирования чистого алюминия, магналиев, высокопрочных сплавов и силуминов. При этом РЗМ вводили в сплавы как малые добавки в количествах 0,05-0,2%. В настоящей диссертации показана высокая эффективность РЗМ (Y,Er,Yb,Gd) в паре со скандием или чаще с цирконием, не только в качестве малых добавок, но и как основных легирующих элементов. Роль РЗМ (Y,Er,Yb,Gd) была обобщена в серии исследований по разработке новых высокотехнологичных алюминиевых сплавов от малолегированных

материалов для проводников электрического тока до сильнолегированных литейных и деформируемых жаропрочных сплавов. В результате РЗМ (Y,Er,Yb,Gd) позиционированы как: первая роль – совместно с цирконием и титаном повышают эффективность модифицирования зеренной структуры сильнолегированных сплавов; вторая роль – совместно со скандием и/или цирконием приводят к повышению прочности всех разработанных алюминиевых сплавов за счет образования дисперсоидов при отжиге или высокотемпературной гомогенизации, сохраняющих $L1_2$ структуру; третья новая роль – совместно с медью в сплавах Al-Cu-РЗМ и Al-Zn-Mg-Cu-РЗМ образуют дисперсную термически стабильную эвтектику, что способствует снижению склонности к образованию трещин кристаллизационного происхождения и повышению прочности, жаропрочности и технологичности при горячей деформации.

Актуальность настоящей работы заключается как в создании новых алюминиевых сплавов различных групп, так и в улучшении свойств существующих за счет применения РЗМ при легировании: новые термически стабильные проводники; замена дорогостоящего скандия в авиационных магналиях; повышение жаропрочности силуминов для расширения их применения; создание новых одновременно литейных и деформируемых жаропрочных сплавов на основе абсолютно новой системы Al-Cu-РЗМ и применение известных подходов в совокупности с легированием РЗМ для создания новых литейных и деформируемых жаропрочных сплавов Al-Zn-Mg-Cu-РЗМ, где РЗМ играют сразу все три выделенные ключевые роли.

Диссертационная работа обобщает результаты исследований по созданию новых алюминиевых сплавов путем легирования редкоземельными металлами, выполненные автором за период с 2015 по 2026 год. Актуальность диссертационного исследования подтверждается ее поддержкой в рамках следующих проектов:

1. РНФ. Соглашение № 17-79-10256 «Исследование закономерностей формирования структуры и ее влияния на свойства новых алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами». 2017-2019 гг.

2. РНФ. Соглашение 19-79-10242 «Исследование закономерностей формирования структуры и разработка новых высокотехнологичных сплавов на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er». 2019-2022 гг.

3. РНФ. Соглашение 19-79-10242-П «Исследование закономерностей формирования структуры и разработка новых высокотехнологичных сплавов на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er». 2022-2024 гг.

4. РНФ. Соглашение 22-79-10142 от 29.07.2022 г. «Исследование закономерностей структурообразования и разработка новых высокотехнологичных сплавов на основе системы Al-Zn-Mg-Cu с редкоземельными металлами». 2022-2025 гг.

5. РНФ. Соглашение 24-79-00036 «Повышение эксплуатационных характеристик электротехнического алюминия при легировании редкоземельными металлами». 2024-2026 гг.

6. РНФ. Соглашение 21-79-00193 «Особенности формирования структуры новых квазибинарных сплавов Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd и разработка на их основе новых высокотехнологичных материалов». 2021-2023 гг.

7. РФФИ. Договор № 20-33-70170\20 «Формирование наноразмерных алюминидов переходных и редкоземельных металлов для повышения эксплуатационных характеристик магналиев». 2019-2021 гг.

8. НИР. Договор № 47702388027160002070/2347/110-17 на выполнение составной части НИР государственного контракта от 07.12.2016 № 922-0319/16/313 «Изготовление слитков и листов в лабораторных условиях сплавов системы Al-Mg-Sc, легированных выбранными элементами РЗМ и ПМ». 2017 г.

Цель и задачи исследований

Целью работы является **разработка научно-обоснованного подхода к легированию алюминиевых сплавов редкоземельными металлами** путем установления закономерностей структурообразования при литье, термической и термдеформационной обработке для улучшения свойств магналиев и силумина и создания новых термически стабильных проводников, новых литейных и деформируемых жаропрочных сплавов.

Для достижения поставленной цели должны быть решены следующие комплексные задачи:

1. Провести научно-обоснованный выбор систем легирования и составов сплавов, определить возможные концентрационные диапазоны основных легирующих элементов, РЗМ и примесей на основе анализа литературы, фазовых диаграмм и термодинамических расчетов.

2. Установить закономерности влияния РЗМ, примесей и дополнительного легирования на микроструктуру, фазовый состав и свойства в литом, термически обработанном и деформированном состояниях для всех групп разрабатываемых сплавов.

3. Разработать режимы термической и термомеханической обработок, формирующие оптимальную структуру, для сочетания необходимого комплекса эксплуатационных свойств для всех групп разрабатываемых сплавов.

Научная новизна работы

Предложен новый научно-обоснованный подход к комплексному легированию алюминия редкоземельными металлами Y, Er, Yb или Gd в паре со скандием или, чаще, с цирконием, не только в качестве малых добавок, но и как основных легирующих элементов. В совокупности с разработкой режимов термической и термомеханической обработок этот подход позволил создать новые эффективные проводники электрического тока, снизить содержание дорогостоящего скандия в магнелиях для авиации и космоса, повысить прочностные свойства силумина и разработать новые литейные и деформируемые жаропрочные сплавы на основе систем Al-Cu-PЗМ и Al-Zn-Mg-Cu-PЗМ. Основная научная новизна работы в рамках разработанного подхода заключается в следующем:

1. Установлено, что легирование сплавов систем Al-Sc, Al-Zr и Al-Mg-Sc-Zr малыми добавками (Y, Yb, Er, Gd) приводит к распределению PЗМ между дисперсными частицами фаз кристаллизационного происхождения $Al_3PЗМ$, τ_2 , (Al,Mg,Y), (Al,Mg,Er) или (Al,Mg,Yb,Si) и $Al_{10}Fe_2Yb$ с малой объемной долей и алюминиевым твердым раствором. Отжиг слитков этих сплавов при 300-440°C приводит к упрочнению за счет распада пересыщенного при литье алюминиевого твердого раствора с образованием $L1_2$ -структурированных дисперсоидов фаз $Al_3PЗМ$ (PЗМ=Sc, Zr, Y, Yb, Er, Gd) размером от 4-11 до 20-25 нм.

2. Показано, что термомеханическая обработка, включающая отжиг слитков сплавов Al-Sc-PЗМ и Al-Zr-PЗМ-Fe-Si на максимальную твердость, горячую и холодную прокатку и постдеформационный отжиг при 300°C до 100 часов за счет полного протекания распада твердого раствора и однородного распределения $L1_2$ -дисперсоидов, обеспечивает однородную дисперсную субструктуру и оптимальное сочетание прочности и электропроводности.

3. Установлено, что в новых сплавах для проводников Al-Zr-PЗМ-Fe-Si примесь кремния не является вредной, обеспечивая образование фаз Al_8Fe_2Si , $Al_3Er_2Si_2$, $Al_2Si_2PЗМ$ кристаллизационного происхождения, связывающих примесь кремния, а также формирование в процессе отжига слитков дисперсоидов квазикристаллической фазы α -(Al_8Fe_2Si) и кремниевых дисперсоидов. Кроме того кремний дополнительно активизирует

распад твердого раствора и, в сочетании, с разработанными режимами термомеханической обработки, обеспечивает достижение более высокой электропроводности, чем в сплавах без примесей железа и кремния.

4. Впервые показано, что легирование РЗМ (РЗМ=Y,Er,Yb,Gd) сплавов Al-Cu-Mg-Mn-Zr и Al-Zn-Mg-Cu-Cr-Zr как основными эвтектикообразующими элементами от 0,3 до 3% при соблюдении атомного соотношения Cu/РЗМ=4 обеспечивает новым сплавам высокую технологичность при литье, высокую прочность и жаропрочность за счет образования дисперсной термически стабильной эвтектики при литье и наноразмерных дисперсоидов L_{12} -Al₃(РЗМ,Zr), Al₂₀Cu₂Mn₃ или E(Al₁₈Mg₃Cr₂) при гомогенизации. Дисперсоиды Al₃(РЗМ,Zr) сохраняют L₁₂-структуру даже после высокотемпературной гомогенизации при 555-605°C в течение 1-3 часов. Основной вклад в предел текучести вносят продукты старения S' или T' фаз – более 50% и дисперсоиды Al₃(РЗМ,Zr), Al₂₀Cu₂Mn₃ или E – более 25%.

5. Выявлено, что наличие неизбежных примесей Fe и Si в алюминии не оказывает негативного влияния на структуру и свойства сплавов Al-Cu-Mg-РЗМ и Al-Zn-Mg-Cu-РЗМ: Fe до 0,15% растворяется в фазах Al₈Cu₄РЗМ, Si приводит к образованию новых достаточно компактных частиц фаз Al₁₁Cu₂Y₂Si₂ ((Al,Cu)₄YSi), Al₃Er₂Si₂, Al₈₀Yb₆Cu₆Si₈, Al₈₀Gd₆Cu₆Si₈ кристаллизационного происхождения.

6. Установлено, что в новых сплавах Al-Zn-Mg-Cu-РЗМ с содержанием Zn/Mg/Cu по 2,5-3% за счет перераспределения основных легирующих элементов, контролируемого введенными РЗМ, происходит полное растворение S и T фаз при гомогенизации на первой ступени, которое приводит к повышению температуры солидуса, что дает возможность использовать вторую высокотемпературную ступень гомогенизации для формирования более компактных интерметаллидов в структуре. Выявленные новые особенности легирования РЗМ сплавов с 2,5-3% Zn/Mg/Cu позволили сочетать в них большую коррозионную стойкость и относительное удлинение при высокой прочности при комнатной и 200°C.

Практическая значимость работы

Разработана серия новых сплавов, составы и режимы получения которых защищены 5 патентами РФ, опробованы на заводах ООО «Авиаль», АО «Спецлит» и реализуются в рамках промышленного освоения на предприятиях Госкорпорации «Роскосмос».

1. Разработаны проводниковые сплавы Al-Sc-PЗМ (Y, Yb, Er) и режимы их термомеханической обработки. Режим, состоящий из отжига слитка, обеспечивающего максимальную твердость, горячей и холодной прокатки и постдеформационного отжига при 300°C до 100 часов обеспечивает лучшее сочетание прочности и электропроводности. В сплаве Al-Sc-Y-Er разработанный режим позволил сочетать предел текучести 185-193 МПа, предел прочности 202-211 МПа, относительное удлинение 12-14% и электропроводность 59,1-61%IACS. Результаты защищены патентом РФ. Из сплава Al-Sc-Y-Er в условиях завода ООО «Авиаль» получена проволока диаметрами 2, 2,7 и 3,8 мм. Проволока прошла испытания по количеству перегибов (8-10) в соответствии с ТУ 16.К71-088-90. Предел прочности проволоки после отжига при 300°C в течение 1 часа составил не менее 235 МПа, а электропроводность 58,3-60,7%IACS в зависимости от диаметра.

2. Термомеханическая обработка, включающая отжиг слитков на максимальную твердость, горячую и холодную прокатку и постдеформационный отжиг при 300°C до 100 часов или при 360°C за счет полного протекания распада твердого раствора и однородного распределения L1₂-дисперсоидов, обеспечивает сплавам Al-Zr-PЗМ-Fe-Si прочностные свойства на уровне сплавов Al-Sc-PЗМ: предел текучести 176-196 МПа, предел прочности 191-210 МПа, относительное удлинение 10-16% при меньшей электропроводности 55,7-56,5%IACS.

3. Замена части скандия на иттрий в сплаве 1545К позволила достигнуть того же уровня свойств в новом сплаве 1545КИ. В сплаве 1545КИ (Al-4,7Mg-0,32Mn-0,15Sc-0,09Zr-0,2Y) в отожженном после прокатки состоянии предел текучести составляет 330-390 МПа, предел прочности 389-434 МПа при удлинении 6,6-9,2%. Замена части скандия эрбием в сплаве 1570 с повышением доли холодной прокатки позволила повысить предел текучести примерно на 20 МПа до 370-374 МПа в сплаве 1570Э (Al-5,7Mg-0,4Mn-0,12Sc-0,1Zr-0,38Er). Сплавы 1570МИт (Al-6,0Mg-0,2Mn-0,05Sc-0,25Zr-0,3Yb) и 1570ХИт (Al-6,0Mg-0,2Cr-0,05Sc-0,25Zr-0,3Yb) с минимальным скандием, в сравнение со сплавом 1570, также демонстрируют очень высокие показатели прочности в отожженном после прокатки состоянии: предел текучести 338-414 МПа, предел прочности 443-475 МПа при удлинении в 5,4-10,5%. Результаты защищены патентом РФ и реализуются в рамках промышленного освоения на предприятиях Госкорпорации «Роскосмос».

4. Разработаны новые литейные сплавы Al-Cu-Mg-PЗМ (Y, Yb, Er, Gd) с низкой склонностью к образованию трещин кристаллизационного происхождения и высокой прочностью. После литья, высокотемпературной гомогенизации при 555-565°C, закалки в воду и старения при 210°C новые литейные сплавы имеют следующие свойства на растяжение: $\sigma_{0,2}$ =298-312 МПа, σ_B =299-338 МПа, δ = 0,2-0,6% при комнатной температуре,

$\sigma_{0,2}$ =206-235 МПа, σ_B =219-270 МПа, δ = 1,4-5,5% при 250°C. Результаты защищены 2 патентами РФ.

5. Разработаны новые деформируемые сплавы Al-Cu-Mg-PЗМ (Y, Yb, Er, Gd), в которых после гомогенизации, закалки в воду, горячей и холодной прокатки, рекристаллизационного отжига при 555-565°C в течение 15 минут, закалки в воду и старения достигнуты следующие свойства листов на растяжение: $\sigma_{0,2}$ =264-306 МПа, σ_B =356-389 МПа, δ = 5,2-14,5%. Низкотемпературный отжиг (150°C) листов обеспечивает следующий уровень свойств: $\sigma_{0,2}$ =376-417 МПа, σ_B =409-449 МПа, δ = 2,7-4,5%. Результаты защищены 2 патентами РФ.

6. Разработаны составы и режимы термической обработки новых литейных и деформируемых алюминиевых сплавов системы Al-(3-4)Zn-(3-4)Mg-(3-4)Cu-PЗМ. Трехступенчатое ретроградное старение по режиму (150°C, 30 ч+ 210°C, 1 ч+150°C, 10 ч) после гомогенизации и закалки в воду обеспечивает высокий предел прочности 312-331 МПа и низкую плотность тока коррозии (1,0-2,5) мкА/см². Результаты защищены патентом РФ.

7. Новые деформируемые сплавы Al-(2,5-3)Zn-(2,5-3)Mg-(2,5-3)Cu-PЗМ после гомогенизации, закалки в воду, горячей и холодной прокатки, рекристаллизационного отжига при 520°C в течение 15 минут, закалки в воду и одноступенчатого высокотемпературного или ретроградного старения сочетают высокий предел текучести $\sigma_{0,2}$ =291-345 МПа, пластичность δ =11-14,8% и превосходную коррозионную стойкость. Новые деформируемые сплавы по пределу текучести соответствуют дорогим скандий-содержащим магналиям и низко-коррозионностойким дуралюминам и занимают нишу между свариваемыми и высокопрочными алюминиевыми сплавами. Результаты защищены патентом РФ.

На результаты диссертационной работы имеются акты промышленной апробации и рекомендации ведущих российских предприятий алюминиевой отрасли, таких как АО «Композит», АО «Русский алюминий менеджмент», ООО «Авиаль», АО «Спецлит» (Приложения 1-4).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Закономерности формирования микроструктуры, дисперсионного упрочнения, механических и физических свойств новых термически стабильных проводников на основе систем Al-Sc-PЗМ (Y, Yb, Er) и Al-Zr-PЗМ-Fe-Si (Y, Yb, Er, Gd) при литье, термической и термомеханической обработке.

2. Закономерности формирования микроструктуры, дисперсионного упрочнения, механических свойств новых малоскандиевых сплавов Al-Mg-PЗМ (Y, Yb, Er) и силумина Al-Si-PЗМ (Y, Yb, Er, Gd) с повышенной жаропрочностью.

3. Закономерности формирования микроструктуры, дисперсионного упрочнения и эксплуатационных свойств новых одновременно литейных и деформируемых жаропрочных сплавов на основе абсолютно новой системы Al-Cu-PЗМ (Y, Yb, Er, Gd) и сплавов Al-Zn-Mg-Cu-PЗМ (Y, Er) с повышенной жаропрочностью и коррозионной стойкостью.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов обеспечена использованием современных исследовательских методов термодинамических расчетов, оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, атомной томографии. Все характеристики механических, физических, технологических, коррозионных, трибологических свойств определены на современном оборудовании по стандартным методикам.

Результаты работы представлены более чем в 50 тезисах и статьях профильных металлургических ежегодных научных конференций, проводимых в Москве, Санкт-Петербурге, Уфе, Екатеринбурге, Казани и Перми. Результаты работы стали лауреатами и победителями 6 молодежных премий выставки Металл-Экспо в разные годы.

Личный вклад автора

Диссертационная работа обобщает результаты исследований, проведенных лично автором и в сотрудничестве с коллегами за период с 2015 по 2026 гг. Вклад автора заключается в постановке задач исследования, выборе путей их решения, планировании и проведении эксперимента, обработке экспериментальных данных, анализе результатов и полученных закономерностей, формулировании выводов, написании научных статей, а также документов по защите результатов интеллектуальной деятельности. Автором лично проведены все исследования методом сканирующей электронной микроскопии, часть исследований световой микроскопии, определения коррозионных характеристик и предела длительной прочности.

Автор признателен всем сотрудникам кафедры и коллегам из НИТУ МИСИС, соавторам публикаций, научному консультанту д.ф.-м.н. И.С. Головину.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 55 статей, в том числе 2 - в журналах из перечня научных журналов и изданий ВАК РФ, 53 – индексированы в Scopus, Web of Science, RSCI. Получено 5 патентов Российской Федерации.

Основные результаты диссертационной работы представлены в следующих публикациях:

Научные статьи:

1. A. V. Pozdnyakov, A. A. Osipenkova, D. A. Popov, S. V. Makhov, V. I. Napalkov. Effect of Low Additions of Y, Sm, Gd, Hf and Er on the Structure and Hardness of Alloy Al–0.2%Zr–0.1%Sc. *Metal Science and Heat Treatment* 58(9-10) (2017) 537-542.

2. A.V. Pozdniakov, A.A. Aytmagambetov, S.V. Makhov, V.I. Napalkov. Effect of impurities of Fe and Si on the structure and strengthening upon annealing of the Al-0.2% Zr-0.1% Sc alloys with and without Y additive. *Physics of Metals and Metallography* 118 (5) (2017) 479–484.

3. A.V. Pozdnyakov, R.Yu. Barkov. Effect of impurities on the phase composition and properties of a new alloy of the Al–Y–Er–Zr–Sc system. *Metallurgist* 63(1-2) (2019) 79-86.

4 A.V. Pozdniakov, R.Yu. Barkov. Microstructure and mechanical properties of novel Al-Y-Sc alloys with high thermal stability and electrical conductivity. *Journal of Materials Science & Technology* 36 (2020) 1-6.

5 R.Yu. Barkov, O.A. Yakovtseva, O.I. Mamzurina, I.S. Loginova, S.V. Medvedeva, A. S. Proviryakov, A.V. Mikhailovskaya, A.V. Pozdniakov. Effect of Yb on the Structure and Properties of an Electroconductive Al–Y–Sc Alloy. *Physics of Metals and Metallography* 121(6) (2020) 604-609.

6 R.Yu Barkov, A.V. Mikhaylovskaya, O.A. Yakovtseva, I.S. Loginova, A.S. Prosviryakov, A.V. Pozdniakov. Effects of thermomechanical treatment on the microstructure, precipitation strengthening, internal friction, and thermal stability of Al–Er–Yb–Sc alloys with good electrical conductivity. *Journal of Alloys and Compounds*. 855 (Part 1) (2021) 157367.

7 L.E. Gorlov, I.S. Loginova, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Novel precipitation strengthened Al-Y-Sc-Er alloy with high mechanical properties, ductility and electrical conductivity produced by different thermomechanical treatments. *Journal of Alloys and Compounds* 918 (2022) 165748.

8 Механические свойства и электропроводность холоднодеформированного сплава Al–Y–Sc–Er Л.Е. Горлов, М.В. Главатских, Р.Ю. Барков, А.В. Поздняков. *Известия вузов. Цветная металлургия* 2023 Т. 29 № 2 С. 49–56 (№1276 с 01.02.2022 Перечня ВАК от 25.11.2025).

9 A.V. Pozdniakov, R.Yu. Barkov, A.S. Prosviryakov, A.Yu. Churyumov, I.S. Golovin, V.S. Zolotarevskiy. Effect of Zr on the microstructure, recrystallization behavior, mechanical properties and electrical conductivity of the novel Al-Er-Y alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 765 (2018) 1-6.

- 10 L.E. Gorlov, A.O. Mosleh, O.M. Ryzhakova, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov, High hardening effect and formation of three types precipitates in the Al-0.3Zr-0.3Gd(Yb) with Fe and Si impurities., *Journal of Alloys and Compounds* 1021 (2025) 179724.
- 11 L. E. Gorlov, A. O. Mosleh, M. V. Glavatskikh, R. Yu. Barkov, A. V. Pozdniakov. Effect of iron and silicon impurities on the phase composition and hardening under annealing of Al-0.3Zr-REM (REM = Er, Y, Yb, Gd) alloys ingots. *Metallurgist* 69 (4) (2025) 488–496.
- 12 L.E. Gorlov, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Competing recovery and recrystallization with precipitation hardening under annealing of Al-Zr-Gd(Yb) with Fe and Si impurities obtained by different thermo-mechanical treatment. *Journal of Alloys and Compounds* 1045 (2025) 184757.
13. A.V. Pozdniakov, V. Yarasu, R.Yu. Barkov, O.A. Yakovtseva, S.V. Makhov, V.I. Napalkov. Microstructure and mechanical properties of novel Al-Mg-Mn-Zr-Sc-Er alloy. *Materials Letters* 202 (2017) 116-119.
14. R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov, E. Tkachuk, V.S. Zolotorevskiy. Effect of Y on microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Mn-Zr-Sc alloy with low Sc content. *Materials Letters* 217 (2018) 135-138.
15. A.V. Pozdnyakov, R.Yu. Barkov, V.S. Levchenko. Influence of Yb on the Phase Composition and Mechanical Properties of Low-Scandium Al-Mg-Mn-Zr-Sc and Al-Mg-Cr-Zr-Sc Alloys. *Physics of Metals and Metallography* 121(1) (2020) 84–88.
16. R.Yu. Barkov, A.G. Mochugovskiy, M.G. Khomutov, and A.V. Pozdniakov. Effect of Zr and Er Small Additives on Phase Composition and Mechanical Properties of Al-5Si-1.3Cu-0.5Mg Alloy. *Physics of Metals and Metallography* 122(2) (2021) 161–168.
17. R.Yu. Barkov, A.S. Prosviryakov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Effect of the Zr and Er Content on the Structure and Properties of the Al-5Si-1.3Cu-0.5Mg Alloy. *Physics of Metals and Metallography* 122 (2021) 614–620.
18. R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, M.V. Glavatskikh, A.V. Pozdniakov. The Effect of Yttrium and Zirconium on the Structure and Properties of the Al-5Si-1.3Cu-0.5Mg Alloy. *Physics of Metals and Metallography*, 2022, Vol. 123, No. 6, pp. 598–603.
19. S.M. Amer, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Phase composition and mechanical properties of Al-Si based alloys with Yb or Gd addition. *Materials Letters* 320 (2022) 132320.
20. A.V. Pozdniakov, R.Y. Barkov. Microstructure and materials characterisation of the novel Al-Cu-Y alloy. *Materials Science and Technology (United Kingdom)* 34(12) (2018) 1489-1496.

21. A.V. Pozdnyakov, R.Yu. Barkov, Zh. Sarsenbaev, S.M. Amer and A.S. Prosviryakov. Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of a New Al–Cu–Er Wrought Alloy. *Physics of Metals and Metallography* 120(6) (2019) 614–619.
22. Amer, S.M., Barkov, R.Y., Yakovtseva, O.A., Pozdniakov, A.V. Comparative Analysis of Structure and Properties of Quasibinary Al–6.5Cu–2.3Y and Al–6Cu–4.05Er Alloys. *Physics of Metals and Metallography* 121(5) (2020) 476–482.
23. S. Amer, R. Barkov, A. Pozdniakov. Microstructure and Mechanical Properties of Novel Quasibinary Al–Cu–Yb and Al–Cu–Gd Alloys. *Metals* 2021, 11, 476.
24. S.M. Amer, R.Yu. Barkov, and A.V. Pozdniakov. Effect of Impurities on the Phase Composition and Properties of a Wrought Al–6% Cu–4.05% Er Alloy. *Physics of Metals and Metallography* 121(5) (2020) 495–499.
25. S.M. Amer, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Effect of Iron and Silicon Impurities on Phase Composition and Mechanical Properties of Al–6.3Cu–3.2Y Alloy. *Physics of Metals and Metallography* 121(10) (2020) 1002–1007.
26. M.V. Barkov, O.I. Mamzurina, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkova, A.V. Pozdniakov. The Effects of Impurities on the Phase Composition and the Properties of the Al–Cu–Gd Alloy. *Physics of Metals and Metallography*, 2022, Vol. 123, No. 6, pp. 604–608.
27. Барков М.В., Мамзурина О.И., Главатских М.В., Барков Р.Ю., Поздняков А.В. Структура и свойства сплава Al–Cu–Yb с примесями железа и кремния. *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 3. С. 77–85. (№1276 с 01.02.2022 Перечня ВАК от 25.11.2025).
28. A.V. Pozdniakov, R.Yu. Barkov, S.M. Amer, V.S. Levchenko, A.D. Kotov, A.V. Mikhaylovskaya. Microstructure, mechanical properties and superplasticity of the Al–Cu–Y–Zr alloy. *Materials Science and Engineering A* 758 (2019) 28–35.
29. S.M. Amer, R.Yu. Barkov, O.A. Yakovtseva, I.S. Loginova, A.V. Pozdniakov. Effect of Zr on microstructure and mechanical properties of the Al–Cu–Er alloy. *Materials Science and Technology* 36(4) (2020) 453–459.
30. O.I. Mamzurina, S.M. Amer, I.S. Loginova, M.V. Glavatskikh, A.G. Mochugovskiy, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Effect of Zr on Microstructure and Mechanical Properties of the Al–Cu–Yb and Al–Cu–Gd Alloys. *Metals* 2022, 12, 479.
31. S.M. Amer, A.V. Mikhaylovskaya, R.Yu. Barkov, A.D. Kotov, A.G. Mochugovskiy, O.A. Yakovtseva, M.V. Glavatskikh, I.S. Loginova, S.V. Medvedeva, and A.V. Pozdniakov. Effect of Homogenization Treatment Regime on Microstructure, Recrystallization Behavior, Mechanical Properties, and Superplasticity of Al–Cu–Er–Zr Alloy. *JOM*, Vol. 73, No. 10, 2021.

32. S. Amer, O. Yakovtseva, I. Loginova, S. Medvedeva, Al. Prosviryakov, A. Bazlov, R. Barkov and A. Pozdniakov. The Phase Composition and Mechanical Properties of the Novel Precipitation-Strengthening Al-Cu-Er-Mn-Zr Alloy. *Appl. Sci.* 2020, 10, 5345.
33. S.M. Amer, O.I. Mamzurina, I.S. Loginova, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Effect of Mn Addition on the Phase Composition and Strengthening Behavior of AlCuYbZr and AlCuGdZr Alloys. *JOM* 74(9) (2022) pp. 3646–3654.
34. S.M. Amer, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Effect of Mn on the Phase Composition and Properties of Al–Cu–Y–Zr Alloy. *Physics of Metals and Metallography* 121(12) (2020) 1227–1232.
35. M.G. Khomutov, S.M. Amer, R.Yu. Barkov, M.V. Glavatskikh, A.Yu. Churyumov, A.V. Pozdniakov. Hot Deformation Behavior of Novel Al-Cu-Y(Er)-Mg-Mn-Zr Alloys. *Metals*. 11(10) (2021) 1521.
36. O.I. Mamzurina, S.M. Amer, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Deformation behavior, microstructure and mechanical properties of novel Al-Cu-Yb(Gd)-Mg-Mn-Zr alloys. *Metallurgist* 67(7-8) (2023) 1127-1137.
37. S.M. Amer, R.Y.Barkov, A.S. Prosviryakov, A.V. Pozdniakov. Structure and properties of new heat-resistant cast alloys based on the Al-Cu-Y and Al-Cu-Er systems. *Physics of Metals and Metallography* 122 (2021) 908–914.
38. S.M. Amer, R.Y.Barkov, A.S. Prosviryakov, A.V. Pozdniakov. Structure and properties of new wrought Al-Cu-Y and Al-Cu-Er based alloys. *Physics of Metals and Metallography* 122 (2021) 915–922.
39. O.I. Mamzurina, S.M. Amer, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, I.S. Loginova, A.V. Pozdniakov. Microstructure and Mechanical Properties of Novel Heat Resistant Cast Al-Cu-Yb(Gd)-Mg-Mn-Zr Alloys. *Metals* 2022, 12, 2079.
40. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A. V. Pozdniakov. The Effects of Yttrium and Erbium on the Phase Composition and Aging of the Al–Zn–Mg–Cu–Zr Alloy with a High Copper Content. *Physics of Metals and Metallography*, 2022, Vol. 123, No. 6, pp. 617–623.
41. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Influence of manganese on the phase composition and mechanical properties of Al–Zn–Mg–Cu–Zr–Y(Er) alloys. *Metallurgist* 67 (2024) 1856-1865.
42. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. The Structure and Properties of Sheets of the Al–Zn–Mg–Cu–Zr–Y(Er) Alloy Doped with Manganese. *Physics of Metals and Metallography* 124(6) (2023) 616-622.

43. M.V. Glavatskikh, L.E. Gorlov, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Microstructure, mechanical and corrosion properties of novel cast heat resistant Al-4Zn-4Mg-4Cu-Zr-Y(Er) alloy. *Metallurgist* 67 (9-10) (2024) 1279-1292.
44. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, L.E. Gorlov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Novel Cast and Wrought Al-3Zn-3Mg-3Cu-Zr-Y(Er) Alloys with Improved Heat Resistance. *Metals* 2023, 13, 909.
45. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, L.E. Gorlov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Microstructure and Phase Composition of Novel Crossover Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Y(Er) Alloys with Equal Zn/Mg/Cu Ratio and Cr Addition. *Metals* 2024, 14, 547.
46. M.V. Glavatskikh, L.E. Gorlov, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Effect of retrograin growth and re-aging on microstructure and properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Er alloy. *Metallurgist* 68 (2024) 702–710.
47. M.V. Glavatskikh, S.M. Konovalova, D.G. Chubov, M.G. Khomutov, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Novel cast heat resistant crossover Al-Zn-Mg-Cu-Y-Zr-Cr alloy with improved corrosion and wear behavior, and low thermal expansion. *Journal of Alloys and Compounds* 1033 2025 181286.
48. M.V. Glavatskikh, L.E. Gorlov, I.S. Loginova, R.Y. Barkov, M.G. Khomutov, A.Y. Churyumov, A.V. Pozdniakov. Effect of Er on the Hot Deformation Behavior of the Crossover Al₃Zn₃Mg₃Cu_{0.2}Zr Alloy. *Metals* 2024, 14, 1114.
49. D.P. Korepina, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, and A.V. Pozdniakov. Effect of the Cooling Rate on the Microstructure of a Quasi-Binary Al-Cu-Gd Alloy in the As-Cast and Homogenized States. *Physical Mesomechanics*, 2025, Vol. 28, No. 5, pp. 594-603.
50. S.M. Amer, M.V. Glavatskikh, A.Yu. Churyumov, I.S. Loginova, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov, Comprehensive Analysis of Microstructure and Hot Deformation Behavior of Al-Cu-Y-Mg-Cr-Zr-Ti-Fe-Si Alloy, *Metals*, 2023, 13, 1853.
51. S.M. Amer, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, I.S. Loginova, A.V. Pozdniakov. Effect of Mn substitution on Cr in the Al-Cu-Er-Mg-Zr-Fe-Si-Ti cast alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 983 (2024) 173958.
52. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, I.S. Loginova, A.V. Pozdniakov. Optimization of new alloy compositions based on the Al-Cu-Mg-Y(Er)-Cr system for additive manufacturing. *Metallurgist* 68 (2024) 976–983.
53. S.M. Konovalova, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Influence of impurities and cooling rate on the microstructure and phase composition of new Al-3.5Zn-3.5Mg-3.5Cu-Y(Er)-Zr-Cr alloys in cast and homogenized states. *Metallurgist* 28(5) (2025) 594–603.

54. А.В. Поздняков. Новые термически стабильные проводники Al-Sc-PЗМ и Al-Zr-PЗМ-Fe-Si: обзор. *Металлург* №2 (2026) 30-39.

55. А.В. Поздняков. Разработка новых высокотехнологичных, жаропрочных сплавов на основе Al-Cu-PЗМ: обзор. *Металлург* №5 (2026) 30-43.

Патенты:

1. Патент РФ №2743499. «Термостойкий электропроводный алюминиевый сплав (варианты)», Барков Р.Ю., Поздняков А.В. приоритет 31.07.2020, опубл. 19.02.2021.

2. Патент РФ №2743079 «Деформируемый алюминиевый сплав на основе системы Al-Mg-Sc-Zr с добавками Er и Yb (варианты)», Барков Р.Ю., Поздняков А.В., приоритет 22.09.2020, опубл. 15.02.2021.

3. Патент РФ №2749073 «Жаропрочные литейные и деформируемые алюминиевые сплавы на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er (варианты)», Амер С.М., Барков Р.Ю., Поздняков А.В., приоритет 30.10.2020, опубл. 03.06.2021.

4. Патент РФ №2785402. «Жаропрочные литейные и деформируемые алюминиевые сплавы на основе систем Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd (варианты)». О.И. Мамзурина, Амер С.М., Барков Р.Ю., М.В. Главатских, Поздняков А.В., приоритет 10.06.2022., опубл. 07.12.2022.

5. Патент РФ № 2838533. «Жаропрочные литейные и деформируемые алюминиевые сплавы на основе системы Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Cr-Y(Er) (варианты)». Поздняков А.В., Барков Р.Ю., М.В. Главатских, Горлов Л.Е. Приоритет от 02.07.2024, опубл. 18.04.2025.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы из 396 источников и 4 приложений. Общий объем диссертации составляет 320 страниц, включая 155 рисунков и 62 таблицы.

ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ЛЕГИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

В данной главе будут рассмотрены особенности легирования алюминиевых сплавов самой распространённой парой из ряда редкоземельных и переходных металлов (РЗМ и ПМ), которыми являются Sc и Zr. В дополнение будут представлены альтернативы дорогостоящему скандию, в качестве которых выступали соседи циркония по периодической системе иттрий и гафний, а также элементы из ряда лантаноидов. При этом до представления настоящей диссертации все перечисленные элементы играли роль только малых добавок (в основном до 0,3%) в алюминиевых сплавах обеспечивающих дисперсионное упрочнение.

1.1. Особенности легирования алюминия добавками РЗМ

Активные исследования влияния скандия на структуру и свойства алюминия начались в 80-х годах прошлого века [1-4]. Скандий эффективного упрочняет алюминий в процессе отжига слитков за счет образования наноразмерных дисперсоидов фазы с L_{12} структурой, которые в свою очередь являются эффективными барьерами для дислокаций и границ зерен, т.е. антирекристаллизаторами [1-18]. При этом наиболее эффективное упрочнение в сплавах со скандием происходит в процессе отжига слитков при температуре около 300°C за счет гомогенного зарождения когерентных матрице L_{12} -дисперсоидов. Повышение температуры отжига выше 400°C приводит к потере когерентности, росту частиц и, соответственно, разупрочнению. Несколько ранее был проявлен интерес к легированию алюминия цирконием [19-23]. Цирконий также является весьма эффективным антирекристаллизатором в алюминии, за счет выделений дисперсоидов фазы Al_3Zr , которая в зависимости от режимов отжига может иметь L_{12} или $D0_{23}$ структуру, зарождаясь при этом как по гомогенному, так и по гетерогенному механизму [19-30]. Совместное легирование алюминия скандием и цирконием повышает термическую стабильность и эффективность дисперсионного упрочнения за счет образования комплексных L_{12} -дисперсоидов $Al_3(Sc,Zr)$ обладающих большей термической стабильностью в сравнение с L_{12} - Al_3Sc [31-42].

В последние годы проявлен большой интерес к расширению микролегирования алюминия добавками РЗМ и ПМ, которые входят в состав L_{12} дисперсоидов, замещая в них скандий и/или цирконий [43-69]. Систематический подход к анализу литературы и

влиянию малых добавок РЗМ и ПМ на свойства алюминия позволяет выделить среди всех исследованных такие как: эрбий, иттрий, иттербий, гадолиний. Малые добавки этих металлов способны замещать часть скандия [43, 45-47, 49-50,53,55] или циркония [57-66,68] в дисперсоидах, повышая их плотность выделения и механические свойства сплавов.

Двойные фазовые диаграммы Al с РЗМ и ПМ достаточно хорошо изучены [70]. В двойных системах Al-Er, Al-Y, Al-Gd, Al-Yb со стороны алюминия кристаллизуется высокотемпературная эвтектика с образованием интерметаллидов Al_3Er , Al_3Y , Al_3Gd , Al_3Yb соответственно. Растворимость рассмотренных элементов в алюминиевом твердом растворе невелика и обычно не превышает 0,05ат.%. В то время как равновесная максимальная растворимость скандия и циркония существенно выше. Стоит отметить, что наиболее дешевые элементы из ряда лантаноидов, известные как мишметалл, имея примерно такую же растворимость, как и рассмотренные эрбий, иттрий, иттербий, гадолиний, не участвуют в упрочнении за счет образования комплексных L_{12} -дисперсоидов [71-78]. В системах Al-Er, Al-Y, Al-Gd, Al-Yb со стороны алюминия образуются интерметаллиды Al_3Er , Al_3Y , Al_3Gd , Al_3Yb соответственно с кубической (ГЦК) решеткой [79], т.е. с такой же L_{12} -структурой, как и фазы Al_3Sc и Al_3Zr . В то же время в системах Al-La и Al-Ce образуются фазы $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ и $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ с орторомбической решеткой [79]. В совокупности особенностей, которые будут рассмотрены далее, предлагаемые РЗМ имеют данное важное преимущество перед церием и лантаном, т.е. способность повышать эффект упрочнения за счет образования дисперсоидов.

Рассмотренные особенности влияния РЗМ на структуру и свойства чистого алюминия делают сплавы Al-РЗМ перспективными для создания термически стабильных проводников электрического тока. Стандартные алюминиевые сплавы для проводников - это технически чистый Al с пониженным содержанием примеси кремния и сплавы системы Al-Mg-Si [80-88]. Основной недостаток технически чистого алюминия – это низкая прочность, а для сплавов Al-Mg-Si – невысокая электропроводность и низкая термическая стабильность. Повысить эксплуатационные свойства проводников можно путем управления зеренной структурой и текстурой, изменяя режимы термомеханической обработки [81-83]. Те же подходы применимы и для проводников системы Al-Mg-Si [84-88]. Однако более эффективным и надежным путем является легирование малыми добавками РЗМ [31,34-36,39,42,89-91]. Достигнуть высокой прочности и электропроводности в сплавах Al-Sc-Zr позволяет формирование наноразмерных дисперсоидов [89,90]. В сплаве Al-0,06Sc-0,23Zr прочность составила 194 МПа и электропроводность 61%IACS [89]. В сплаве Al-0,35Sc-0,2Zr с большим скандием

прочность повышена до 210 МПа, а электропроводность при этом снижена до 60%IACS [90]. Дисперсоиды $Al_3(Sc,Zr)$ демонстрируют очень высокую термическую стабильность при температурах до 375°C и длительных выдержках [91]. Поскольку скандий является весьма дорогим, система Al-Zr представляет большой интерес для создания термически стабильных проводников [56-69, 80, 92, 93]. Большинство работ направлено на фундаментальное исследование распада твердого раствора при отжиге после литья и влияние на свойства слитков [56-69]. В проводах сплавов Al-(0.25-0.4)Zr достигнут предел прочности 138-154 МПа после отжига при 280°C, а повышение температуры до 400°C приводит к существенному падению прочности до 98-118 МПа [92]. В катанке сплава Al-0,27Zr, близкого по содержанию циркония к марочному АЦЕ [80], достигнут предел прочности 135 МПа [93]. В ряде исследований удалось незначительно повысить прочность сплавов Al-Zr при дополнительном легировании скандием и другими РЗМ [94-97].

1.2. Легирование сплавов Al-Mg малыми добавками РЗМ

Наиболее широкое и эффективное промышленное применение получили малые добавки скандия и циркония в алюминиевых сплавах системы Al-Mg. Сплавы на основе системы Al-Mg давно и очень широко используются в промышленности как термически неупрочняемые, что и определяет их основной недостаток - низкий предел текучести в отожженном состоянии равный 140-170 МПа при содержании магния 5-6 % [98, 99]. В результате сплавы используют в нагартованном на 10 - 40 % состоянии, что повышает предел текучести в 1,5-2 раза [98, 100]. За последние десятилетия заработаны и внедрены в промышленное использование сплавы системы Al-Mg легированные скандием [80, 99, 101]. Образование наноразмерных дисперсоидов фазы Al_3Sc существенно повышает их пределы текучести и прочности, сохраняя нерекристаллизованной структуру деформированных полуфабрикатов после отжига при температурах выше 300 °C. Одним из последних примеров можно отметить криогенный прочный сплав 1545K с нерекристаллизованной структурой в отожженном состоянии, обеспечивающей совместно с другими факторами предел текучести 270 МПа, предел прочности 370 МПа и относительное удлинение 16 % [102]. Сплав 1570 (Al-6Mg-Sc) в горячедеформированном состоянии демонстрирует предел текучести 240 МПа, предел прочности 375 МПа и относительное удлинение 29 % [103]. Сплав близкого к 1570 состава Al-6Mg-Zr-Sc в состоянии W имеет предел текучести 225 МПа, предел прочности 365 МПа при относительном удлинении 9 % [104]. Дополнительно повысить прочностные

характеристики можно различными методами интенсивной пластической деформации (ИПД), в процессе которой формируется суб- и нанокристаллическая структура [105-107]. Среди наиболее эффективных методов ИПД [107] являются равноканальное угловое прессование (РКУП) [108], сварка прокаткой [109], кручение под гидростатическим давлением [110], однако они не являются промышленными. РКУП при комнатной температуре позволяет существенно повысить прочность. Так 4 прохода РКУП повышает предел прочности сплава Al-6Mg до 582,5 МПа и, как следствие, приводят к снижению удлинения до 5,5%. [111]. С ростом температуры деформации происходит естественный рост пластичности и снижение прочности - после 6 проходов РКУП при 160 °С в сплаве Al-4,5Mg-Sc-Zr получен предел текучести 370 МПа, предел прочности 400 МПа при удлинении 15 % [112]. Повышение температуры деформации путем РКУП сплавов системы Al-Mg-Sc выше 300 °С позволяет повысить прочность в сравнение с горячей прокаткой при той же пластичности [112-114]. В итоге в сплаве Al-6Mg-Zr-Sc после 4 РКУП проходов при 320 °С предел текучести составляет 230 МПа, предел прочности - 410 МПа при очень высокой пластичности в 29 % [112], а в сплаве Al-6Mg-Sc получены значения 274 МПа, 388 МПа, 22,2 % после 8 проходов РКУП при 325 °С [114]. Промежуточно можно заключить, что ИПД имеет большие перспективы, на данный момент без широкого практического внедрения, а более привычные технологии термомодеформационной обработки могут позволить улучшить свойства магналиев в совокупности с оптимизацией легирования. В данном направлении дополнительное легирование сплавов системы Al-Mg различными РЗМ в замен или со снижением содержания дорогостоящего скандия имеет перспективу.

Все те же РЗМ, рассмотренные в пункте 1.1 могут рассматриваться как эффективные малые добавки. Безскандиевые сплавы Al-5Mg, Al-1Mg-0,3Er-0,3Zr, Al-3Mg-0,3Er-0,3Zr, Al-5Mg-0,3Er-0,25Zr были детально исследованы авторами работы [115]. Твердость сплавов с Zr и Er не изменяется вплоть до 350°С, после чего повышение температуры отжига приводит к росту твердости. Максимум твердости наблюдается при температурах 450-475°С во всех сплавах с добавками Zr и Er и не зависит от концентрации магния. Из этого следует, что оптимальная температура отжига слитков сплавов Al-Mg с Er и Zr находится в интервале 350–500°С. Температура начала рекристаллизации сплава Al-5%Mg составляла 225 °С, а для сплава Al-5Mg-0,25Er-0,25Zr рекристаллизация начинается на 50°С выше. При этом нерекристаллизованные зерна наблюдались в сплаве с Er и Zr до 525°С, а в сплаве Al-5Mg полное прохождение рекристаллизации было выявлено при температуре на 200°С ниже. В работе [116] на

примере сплава Al–5,80Mg–0,67Mn–0,31Er–0,1Zr показано, что выделяющиеся в процессе отжига сферические частицы содержат атомы Zr и Er, причем наибольшая концентрация эрбия обнаружена в ядре исследованных частиц, а максимальная концентрация циркония – в приграничной области. Полученный результат согласуется с предположениями, изложенными в работах [117, 118]. В результате на основании существующих исследований можно утверждать, что на начальной стадии термической обработки зарождаются частицы Al_3Er . При дальнейшем отжиге атомы циркония растворяются в частицах, что подтверждается повышенной концентрацией циркония вблизи поверхности частиц. При этом повышается сопротивление частиц к термической коагуляции, что наглядно продемонстрировано с помощью кинетических и термических зависимостей твердости. Введение дополнительно Ti, Mo, Nb, Ta, Hf, Cr обычно до 0,05% может способствовать замене до 5 % скандия в фазе Al_3Sc . Однако в сравнение со стабилизирующим действием Zr, который может замещать до половины Sc, эффект от этих микродобавок незначителен [119]. Добавки Sc, Mn, Zr и Cr приводят к формированию в сплавах после обработки давлением развитой субзеренной структуры, появлению эффектов дисперсионного и структурного упрочнения [119]. Исследований по влиянию других РЗМ и ПМ, таких как Y и Yb, в литературе меньше [120,121]. В работе [121] продемонстрировали образование фаз $Al_{12}Mg_{17}$, Al_3Y , MgY и Al_2Y в сплаве Al–1,44Mg–1,09Y в отожженном состоянии. Результаты работы [121] показывают, что добавка Yb в сплав Al–5Mg может существенно повысить предел текучести, предел прочности на растяжение и удлинение, за счет повышенной концентрации растворенных атомов Yb в Al. Научный и практический интерес к легированию магналиев различными РЗМ активно возрос в последние годы [122-126].

1.3. Силумины с малым содержанием РЗМ

Литейные алюминиевые сплавы на основе системы Al–Si (силумины) перекрывают по объему производства основную долю промышленных алюминиевых сплавов. Силумины используют для производства изделий от широкого потребления до ответственных частей двигателей. Однако у них все же есть недостатки. Основным недостатком силуминов является невысокая жаропрочность, что ограничивает их применение при повышенных температурах. Наиболее жаропрочными являются сильнолегированные поршневые силумины, в которых высокотемпературные свойства повышают за счет легирования эвтектикообразующими элементами. При этом сплавы имеют близкую к нулю пластичность.

Вся основная информация об особенностях состава, структуры и свойств силуминов обобщена в монографиях [127,128]. Важнейшими характеристиками силуминов, определяющими их технологичность и области применения, являются механические, коррозионные и литейные свойства. Все они определяются химическим составом и структурой силуминов. Силумины можно разделить на безмедистые и медьсодержащие. К безмедистым силуминам относятся сплавы, содержащие в качестве основного компонента кремний (до 13 %) и небольшое количество магния (до 0,6 %): отечественные АК12, АК13, АК7, АК9 (вместе с модификациями), АК8л, АК10Су и их американские аналоги (AA413, AA356, AA357 и др.). К медистым силуминам относятся сплавы, содержащие в качестве основных легирующих элементов кремний (до 18 %) и медь (до 8 %). По концентрации кремния большинство сплавов относится к доэвтектическим: отечественные сплавы АК5М, АК5М2, АК5М7, АК8М3, АК9М2, а также их американские аналоги AA355.0, AA354.0, AA383.0. Структуру, близкую к эвтектической, имеют силумины типа АК12М2 и AA385, а типичным представителем заэвтектических силуминов является американский сплав AA390. Кроме алюминиевой матрицы и кремниевой фазы в силуминах часто присутствуют избыточные фазы, содержащие железо, медь, магний и марганец, реже никель и бериллий. Содержание кремния в рассматриваемых сплавах находится в пределах 4-18%. Нижний предел по кремнию (4%) обусловлен достижением необходимого уровня литейных свойств за счет достаточно узкого эффективного интервала кристаллизации. Верхний предел связан с обеспечением минимального уровня пластичности, поскольку кремниевая фаза отличается хрупкостью. Концентрация магния, как правило, составляет 0,2-0,6%, что вытекает из диаграммы состояния Al-Si-Mg. Нижний предел обусловлен достижением достаточного дисперсионного упрочнения за счет вторичных выделений метастабильных фаз β' и β'' (Mg_2Si), а верхний должен обеспечить невысокую объемную долю образуемых магнием эвтектических фаз, в частности Mg_2Si , для достижения заданной пластичности. Оптимальная концентрация магния зависит как от содержания других легирующих элементов, так и от термообработки. Введение меди позволяет добиться наибольшего упрочнения силуминов в литом состоянии, поэтому ее концентрация может достигать 7-8%. Однако вводить медь в количестве больше 4-5% нецелесообразно, так как ее предельная растворимость в алюминиевом твердом растворе чуть более 4%. При термообработке по режиму Т6 медь, как правило, образует метастабильные выделения фаз θ' , θ'' (Al_2Cu) и Q' ($Al_5Cu_2Mg_8Si_6$). При совместном легировании силуминов добавками меди и магния оптимальная концентрация меди составляет 1-3%. В силуминах железо обычно является примесью и полностью входит в состав одной из фаз эвтектического

происхождения, которые, как правило, оказывают отрицательное влияние на механические свойства. Наиболее вредными являются иглообразные включения фазы Al_5FeSi , особенно в виде первичных кристаллов, для многих фаз эвтектического происхождения характерна более благоприятная скелетообразная морфология (при наличии добавки марганца). Введение марганца приводит к образованию фазы $\text{Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$, которая характеризуется скелетообразной морфологией в составе эвтектик. Типичная концентрация марганца в силуминах обычно не превышает 0,5%. Бериллий - единственный из добавок, которая позволяет стабильно получать глобулярные включения Fe-содержащей фазы $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{BeSi}$, однако его вредное влияние обусловлено токсичностью, поэтому использование бериллия крайне ограничено [1]. Существуют также деформируемые силумины. В российском ГОСТ 4784-2019 [80] всего несколько сплавов с высоким содержанием кремния до 13%. В американском стандарте – это сплавы 4xxx серии. Такие силумины могут применять в автомобилестроении и электротехнике в замен тяжелых сталей и медных сплавов [129-134]. При этом такие силумины, как деформируемые, так и литейные, часто легируют малыми добавками РЗМ, что приводит к модифицированию дендритной структуры, дисперсионному упрочнению и изменению фазового состава сплавов после литья [131, 133-164].

1.4. Особенности легирования сплавов Al-Cu-(Mg) для повышения технологичности и механических свойств

Сплавы системы Al-Cu отличаются достаточно высокой прочностью и жаропрочностью, но имеют самые низкие литейные свойства среди всех групп алюминиевых сплавов [127, 128, 165-167]. Повысить характеристики литейных свойств и не только сплавов данной системы возможно за счет введения эвтектикообразующих добавок, таких как Si, Ni, Fe, Mn, Ca однако при этом пластичность может существенно понизиться [168-178]. К таким сплавам в частности относятся промышленные ковочные сплавы АК8 и АК4-1. С другой стороны, поиск новых систем легирования на алюминий-медной основе представляет большой интерес. Так, например, авторы работ [179,180] показали, что сплавы на квазибинарных разрезах в системах Al-Cu-Si имеют очень низкую склонность к образованию кристаллизационных трещин за счет малого интервала кристаллизации. При этом образующаяся эвтектическая фаза $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Si}$ отличатся высокой дисперсностью и термической стабильностью при температурах гомогенизации. Позже система Al-Cu-Si стала основной при разработке новых литейных и деформируемых алюминиевых сплавов, в том числе для аддитивного производства [181-

196]. При этом Се в предлагаемых алюминиевых сплавах выполняет всего одну роль эвтекикообразующего элемента. Фазы Al_8Cu_4Ce и $Al_{11}Ce_3$ кристаллизационного происхождения имеют крайне малый размер и стойкость к росту в процессе гомогенизации, что дает весомый вклад в механические свойства при комнатной и повышенных температурах. Несмотря на важные плюсы серия как легирующего элемента для сплавов Al-Cu, он имеет и приличный недостаток. Образование нерастворимой фазы Al_8Cu_4Ce при кристаллизации снижает содержание меди в алюминиевом твердом растворе, что существенно уменьшает эффективность старения. Поэтому церий часто используется так же как малая добавка. Как уже было отмечено в пункте 1.1 церий не участвует в дисперсионном упрочнении, а вот ряд других рассмотренных элементов способен. В дополнение иттрий, эрбий, иттербий, гадолиний также могут образовывать высокотемпературную эвтектическую фазу Al_8Cu_4Me (где $Me=Y, Er, Yb$, или Gd) [197-204]. ***В результате, можно отметить вторую важную роль, которую могут играть рассматриваемые РЗМ кроме дисперсоидобразующих они могут являться эвтекикообразующими.***

Малые добавки РЗМ в сплавы Al-Cu могут влиять на процесс старения и стабильность продуктов старения как положительно [205-208], так и отрицательно [209]. Негативный эффект был связан с образованием фазы W-AlCuSc, забирающей на себя и скандий и медь, что снижало эффект упрочнения. В работе [210] отметили по данным исследований Фридляндера И.Н., что 0,2-0,45% скандия снижает эффект от старения при 190 °C в экструдированных прутках сплава Al-6Cu. Позже было показано, что путем термической обработки можно избежать вредного влияния фазы W [211]. Добавка циркония повышает термическую стабильность дисперсоидов $Al_3(Sc, Zr)$ в процессе высокотемпературной гомогенизации, которые в свою очередь служат подложками для θ' фазы, образующейся при последующем старении. В работе [206] показано сильное влияние дисперсоидов на процесс выделения θ' фазы без предварительной деформации перед старением. Влияние малых добавок остальных РЗМ на структуру и свойства сплавов Al-Cu изучено крайне мало. Малая добавка иттрия в сплав Al-5Cu приводит к снижению температуры солидуса, сужению интервала кристаллизации и склонности к образованию трещин кристаллизационного происхождения [212]. Лишь в последние годы вырос интерес к РЗМ в дополнение к скандию и цирконию при малом легировании сплавов Al-Cu для повышения стабильности дисперсоидов [213-216].

1.5. Малые добавки РЗМ в сплавы Al-Zn-Mg-Cu

Основную часть промышленных сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu составляют высокопрочные сплавы, но эта система является базовой также для свариваемых деформируемых сплавов и ряда литейных [80, 98, 100, 127, 128, 167]. Составы высокопрочных сплавов созданы для обеспечения максимального упрочняющего эффекта при старении за счет выделения метастабильной η' (MgZn_2) фазы, что обеспечено высоким соотношением Zn/Mg. Однако это же приводит к низкой технологичности при литье, жаропрочности и коррозионной стойкости. Литейные сплавы этой системы (АЛ24М, ВАЛ 11, ВАЛ 15, АМг4Ц3, АЦ4Мг2, 01984, АЦ6Н4, АЦ7Мг3Н4 [217-225]) близки по составу к высокопрочным деформируемым и перенимают те же недостатки. Исключением служит относительно новый сплав АЦ7Мг3Н4 созданный для применения как литейный и деформируемый. Свариваемые алюминиевые сплавы типа 1915 и 1925 содержат меньше цинка и не содержат медь [80], что снижает их склонность к образованию трещин кристаллизационного происхождения и прочностные свойства, но повышает коррозионную стойкость. В результате на пути баланса между всеми рассмотренными характеристиками необходимо ставить акцент на сплавы с соотношением Zn/Mg близким к единице, когда возможно достигнуть лучших литейных свойств, коррозионной стойкости и жаропрочности [165, 225-227].

В литой структуре сплавов Al-Zn-Mg-Cu в зависимости от содержания малых добавок и примесей помимо алюминиевого твердого раствора могут наблюдаться множество других фаз. Соотношение Zn/Mg определяет объемную долю и характер распределения продуктов старения в сплавах Al-Zn-Mg-Cu [228]. Содержание Cu необходимо поддерживать на уровне 1,8-2,2 %, для получения достаточно высоких механических свойств и повышения сопротивления к коррозионному растрескиванию [229]. Для обеспечения необходимого уровня свойств, в сплавы вводят малые добавки дисперсоидообразующих элементов, таких как, Ti, Cr, Zr. Упрочнение за счет дисперсоидов - один из основных механизмов повышения прочностных свойств сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu [230, 231]. Малая добавка Sc может эффективно повысить прочность, измельчить зерно и замедлить рекристаллизацию [232], за счет образования дисперсоидов Al_3Sc [233, 234]. Однако цена скандия ограничивает применение сплавов Al-Zn-Mg-Cu с ним. Для снижения цены часть скандия можно заменить цирконием, чтобы достичь эквивалентных механических свойств, полученных при высоком содержании скандия [235, 236].

Для повышения коррозионной стойкости разработаны различные виды термической обработки, которые позволяют контролировать структурные параметры - выделения на границах зерен и в теле зерна, ширину зон свободных от выделений (ЗСВ) [237, 238]. Перестаривание сопровождается разупрочнением, ретроградное старение без потери прочности, многоступенчатое старение и высокотемпературный отжиг могут оказать существенное влияние на характеристики прочности и коррозии [239-246]. Коррозионную стойкость можно улучшить при легировании скандием, цирконием, хромом, эрбием, празеодимом [239, 247-251]. Малая добавка иттрия в сплав Al-Zn-Mg-Cu-Cr приводит к повышению и прочности и коррозионной стойкости.

Относительно недавно была представлена концепция расширения применения лома различных сплавов для создания новых композиций, которые названы кроссоверными сплавами [252-260]. Кроссоверные сплавы позволяют сочетать важнейшие свойства сплавов разных групп на основе алюминия в одном сплаве. Новые составы кроссоверных сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu [253-260] могут сочетать хорошую прочность деформируемых высокопрочных сплавов, литейные свойства и коррозионную стойкость свариваемых и литейных сплавов системы Al-Zn-Mg, высокую жаропрочность сплавов системы Al-Cu-(Mg).

1.6. Обобщение перспектив легирования алюминиевых сплавов РЗМ

Исходя из проанализированной информации показана перспектива легирования алюминия и его сплавов рядом РЗМ, как малыми добавками и как эвтектикообразующими элементами, с целью повышения комплекса эксплуатационных свойств различных групп алюминиевых сплавов и расширения областей и диапазонов применения. Показана возможность создания высокопрочных и термически стабильных проводников на основе алюминия при легировании РЗМ в совокупности с цирконием и/или скандием. Рассмотренные РЗМ являются перспективной заменой дорогостоящего скандия в сплавах системы Al-Mg авиационного назначения. Малые добавки РЗМ способны повысить высокотемпературные свойства сплавов Al-Si. РЗМ для сплавов Al-Cu и Al-Zn-Mg-Cu могут играть роль как малых дисперсоидообразующих добавок, так и основных эвтектикообразующих элементов, что позволит создать новые литейные и деформируемые сплавы с повышенной жаропрочностью и технологичностью.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Материалы и метод их получения

Алюминиевые сплавы в работе выплавляли в печи сопротивления Nabertherm из алюминия марок А99 (99,99%Al) или А7 (99,7%Al). Легирующие элементы вводили либо в чистом виде, либо в составе алюминиевых лигатур. Использовали чистые металлы Zn (99,7%), Mg (99,5%), Cu (99,5%), Si (99,0%), промышленные лигатуры Al-5Zr, Al-5Ti-1B и лигатуры Al-10Er, Al-10Y, Al-10Yb, Al-10Gd, Al-10Mn, Al-10Cr, Al-12Si, Al-10Fe выплавленные в индукционной печи из чистых металлов. Температуру плавки и литья выбирали применительно к каждому сплаву на основании данных о температуре ликвидуса из фазовых диаграмм и термодинамических расчетов в программе Thermo-Calc. Перед разливкой не проводили рафинирование, дегазацию и фильтрацию расплава. Разливку проводили в две изложницы для получения плоских слитков для термдеформационной обработки и цилиндрических слитков для выточки образцов для испытаний на растяжение. Плоские слитки размерами 20×40×120 мм получали кристаллизацией в медной водоохлаждаемой изложнице (рисунок 2.1а). Скорость охлаждения составляет примерно 15 К/с. Цилиндрические слитки диаметром 24 мм и длиной 290 мм получали литьем в стальную изложницу (рисунок 2.1б). Скорость охлаждения примерно 5-10 К/с.

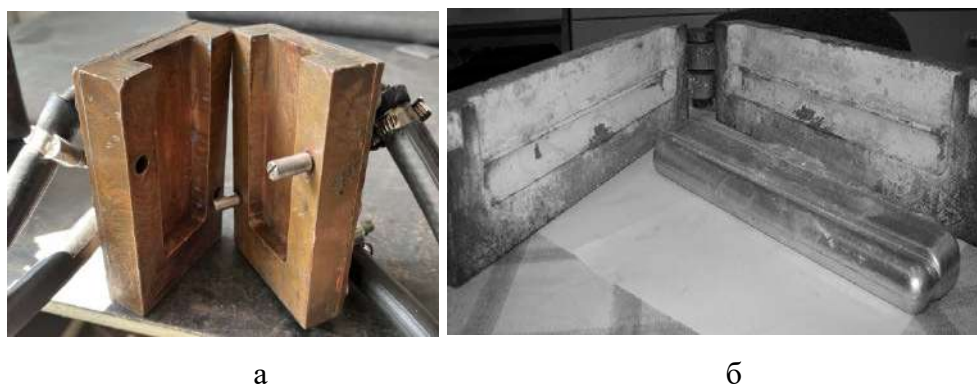


Рисунок 2.1. Фото медной водоохлаждаемой (а) и стальной изложниц для получения слитков

2.2. Определение показателя горячеломкости

Для разработанных литейных сплавов определен показатель горячеломкости (ПГ) по карандашной пробе экспериментальным и расчетным методами. Среди используемых

технологических проб для определения ПГ наиболее распространены кольцевая полукокильная и карандашная пробы [165]. Кольцевая полукокильная проба весьма чувствительна к изменению склонности сплавов к образованию кристаллизационных трещин, но является одноразовой и отличается большой трудоемкостью. Поэтому в настоящей работе ПГ экспериментально определяли по карандашной пробе. Она позволяет легко и быстро количественно определять склонность сплавов к образованию трещин кристаллизационного происхождения. Карандашная проба - это стальной разъемный кокиль, в котором имеется набор стержней разного диаметра с головками. Рабочий диаметр стержней варьируется в интервале 6-16 мм с шагом в 2 мм, головки имеют диаметр 20 мм. Заливку расплавов проводили в холодную изложницу с температуры плавки и литья, как оговорено в пункте 2.1. Для каждого сплава проводили 3 заливки и определяли средний ПГ. ПГ по карандашной пробе – это минимальный диаметр стержня на котором не наблюдались трещины на поверхности образца. Чем больше ПГ, тем больше склонность сплава к образованию трещин кристаллизационного происхождения или хуже технологичность при литье.

Расчет ПГ проводили по эмпирическим линейным уравнениям, полученным в работе [261] на основе данных термодинамических расчетов эффективного интервала кристаллизации (ЭИК) в сплавах различных систем.

2.3. Термодинамические расчеты

Программа Thermo-Calc (TC) - программный продукт на основе базы термодинамических данных о чистых компонентах и фазах, позволяющий проводить расчеты равновесных фазовых диаграмм и неравновесной кристаллизации по модели Sheil. Для определения температур ликвидуса, солидуса и фазовых равновесий в исследуемых системах были рассчитаны политермические разрезы многокомпонентных систем. По кривым неравновесной кристаллизации Sheil определяли фазы, которые должны образовываться в сплавах до температуры неравновесного солидуса. Расчет неравновесной кристаллизации Sheil подразумевает следующие ограничения: полное подавление выравнивающей диффузии в твердом состоянии и полное прохождение разделительной диффузии на фронте кристаллизации и выравнивающей диффузии в расплаве. Рассчитывали массовые доли фаз в исследуемых сплавах при температурах гомогенизации перед закалкой и температурах старения на основе составов сплавов и экспериментально определенных составах алюминиевого твердого раствора после закалки.

2.4. Микроструктурные исследования и пробоподготовка

Микроструктуру и фазовый состав сплавов исследован с использованием оптической микроскопии (ОМ) на микроскопах Neophot – 30 и Zeiss, сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN Vega 3 LMN с энерго-дисперсионным детектором X-Max 80 и детектором дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD), просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL 2000-EX с ускоряющим напряжением 120 кВ, рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance с монохроматическим Cu-K α излучением, атомного томографа, разработанного в институте А.И. Алиханова, НИЦ «Курчатовский институт» и МИФИ.

Образцы для ОМ и СЭМ подготавливали на шлифовально-полировальной установке Struers Laborpol-5 с использованием шлифовальной бумаги и полировке на OP-S суспензии. Для анализа зеренной структуры в ОМ образцы после полировки оксидировали в реагенте Баркера (46 мл HBF₄, 7 г HBO₃ и 970 мл H₂O) при напряжении 20 – 25 В в течении 20 – 40 секунд и температуре раствора 0 – 5 °С. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на мелкой стружке. Образцы для ПЭМ изготавливали механической шлифовкой до толщины примерно 0,25 мм с последующим электролитическим утонением в растворе 20% HClO₄ и 80% C₂H₅OH на установке Struers TenuPol-5 при напряжении 15-25 В и температуре (0-5) °С.

2.5. Термическая и термодеформационная обработка

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) на установке Setaram Labsys DSC–1600 использована для определения температур ликвидуса, солидуса и фазовых превращений в сплавах. Образец массой не более 100 мг помещали в один из двух тиглей, второй тигель-эталон оставался пустой. Нагрев и охлаждение проводили в воздушной атмосфере со скоростью 5 К/мин.

На основе данных ДСК выбирали температуры гомогенизации сплавов. Термическую обработку проводили в печах Nabertherm и Snol с вентилятором и точностью поддержания температуры примерно 1°С.

Термодеформационную обработку малолегированных сплавов, представленных в Главе 3, проводили по четырем различным режимам (Р1-Р4) (Рисунок 2.2), включающим в различных сочетаниях отжиг на максимальную твердость (О), горячую и холодную прокатку (ГП и ХП). Для всех остальных композиций проводили горячую и холодную прокатку с различным соотношением после гомогенизационного отжига. Прокатку

проводили на лабораторном прокатном стане Дуо-250 с диаметром валков 240 мм. Обжатие за проход составляло 1-1,5 мм. Скорость деформации при прокатке $10-15 \text{ с}^{-1}$.

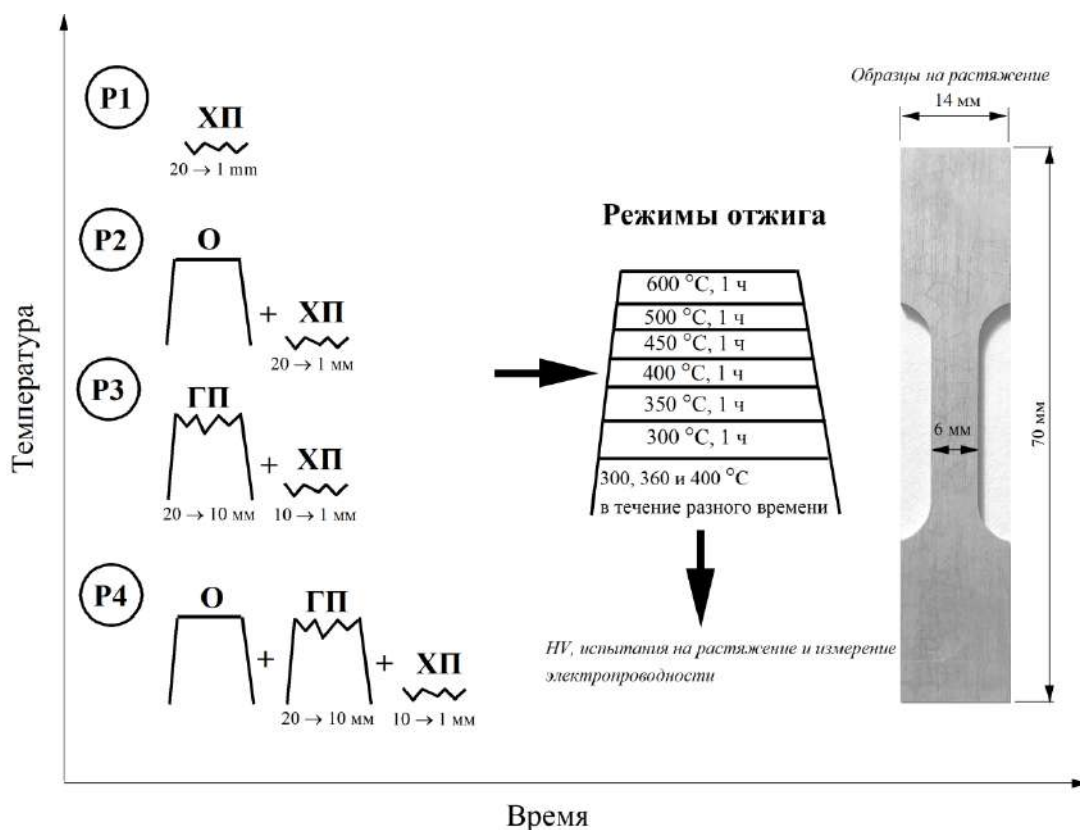


Рисунок 2.2. Схемы прокатки малолегированных сплавов

2.6. Определение характеристик механических свойств

Твердость измеряли методом Виккерса с использованием алмазного индентора при нагрузке 5 кг с выдержкой 15 секунд. Для получения достоверного среднего значения проводили 8-12 измерений, рассчитывали среднее значение доверительный интервал.

Испытания на растяжение проводили при различных температурах на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z250 Allround с тензометром. Внешний вид образцов с размерами приведен на рисунке 2.3. Скорость движения траверс составляла 4 мм/мин. На каждое состояние испытывали минимум 3 образцы. По результатам испытаний определены значения предела прочности, условного предела текучести и относительного удлинения. В некоторых случаях проводил испытания на сжатие при комнатной и повышенной температурах на цилиндрических образцах диаметром 10 мм и высотой 15 мм на испытательном комплексе Gleeble 3800. Предел

длительной прочности определяли при температурах 200 и 250°C на машине Instron Creep МЗ.

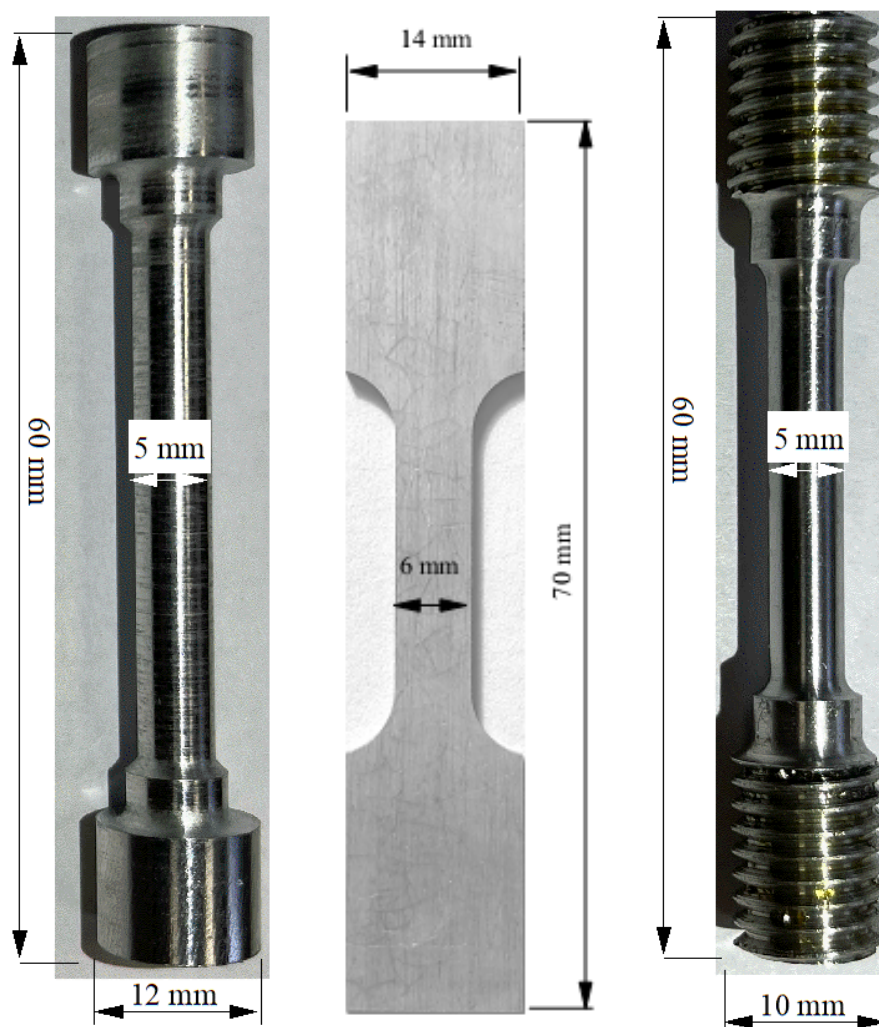


Рисунок 2.3. Изображение образцов с размерами для испытаний на растяжение при комнатной (а,б) и повышенных (в) температурах (а,в – цилиндрически образцы, б – плоские образцы).

Коэффициент трения и приведенный износ определен на высокотемпературном трибометре «CSM Instruments» по схеме диск-стержень. Рабочий инструмент представлял собой шар из оксида алюминия с диаметром 6 мм. На шар подавали нагрузку 1 Н. Оптический профилометр «WYKO NT 110» использован для определения шероховатости и профиля износа.

2.7. Определение характеристик физических и коррозионных свойств

Плотность сплавов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на аналитических весах. Средний в интервале температур коэффициент термического расширения (КТР) определен на горизонтальном dilatометре Linseis L75. Температурный интервал эксперимента заключен между комнатной и температурой 350 °С. Ошибка в определении КТР не превышала $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Электросопротивление измерено на образцах шириной 5 мм и длиной 70 мм, вырезанных и 1 мм листов с использованием миллиметра Instek-GOM 802. Такие же образцы использованы для измерения внутреннего трения при анализе рекристаллизационного поведения. Температурные и амплитудные зависимости внутреннего трения записаны на приборе DMA Q800 TA.

Скорость общей коррозии определяли гравиметрическим методом, дающим достоверную информацию при равномерном распространении коррозии по всей поверхности. Испытания проведены в соответствии с ГОСТ 9.017-74 по типу М для имитации условий морской атмосферы. Образцы погружали в водный раствор 3 %NaCl с 0.1 %H₂O₂ со сменой раствора каждые 15 дней. Удаление продуктов коррозии производили в течение 2 часов в растворе 35 мл фосфорной кислоты, 20 г хромовый ангидрид в воде 945 мл. Определение стойкости к межкристаллитной коррозии (МКК) проведены в соответствии с ГОСТ 9.021-74 в 3% растворе хлористого натрия и 1% соляной кислоты в воде продолжительностью сутки. Оценка глубина проникновения осуществлена металлографически. Показатели электрохимической коррозии определены в ячейке с хлорсеребряным рабочим электродом и графитовым электродом сравнения в 3% водном растворе хлористого натрия с использованием потенциостата-гальваностата фирмы Electrochemical Instruments модели P-45X.

2.8. Методика построения карт деформации для оценки технологичности при горячей деформации

Карты деформации для новых комплекснолегированных деформируемых сплавов построены по результатам испытаний на сжатие гомогенизированных образцов диаметром 10 мм и высотой 15 мм на испытательном комплексе Gleeble 3800. Испытания проведены в интервале температур от 300 до 500°С и скоростей деформации $0,01\text{--}10 \text{ c}^{-1}$. По результатам обсчета кривых сжатия определяли величины эффективной энергии активации (Q), коэффициента скоростной чувствительности (m), эффективности

рассеяния энергии (η) и неустойчивости течения (ξ). Таблица 2.1 представляет зависимости, использованные для расчета представленных параметров [262-267].

Таблица 2.1. Уравнения для расчета параметров деформационного поведения

№	Уравнение	Параметры	Описание
(2.1)	$Z = \dot{\epsilon} e^{\frac{Q}{RT}}$	$\dot{\epsilon}$ – скорость деформации (с^{-1}), T – температура (K)	уравнение Зинера-Холломна
(2.2)	$Z = A_3 [\sinh(\alpha S)]^{n_2}$	A_3 , n_2 и α – константы материала	универсальный закон
(2.3)	$Z = A_2 e^{\beta S}$	A_2 , β – константы материала	для больших напряжений
(2.4)	$Z = A_1 S^{n_1}$	A_1 , n_1 – константы материала	для малых напряжений
(2.5)	$\alpha \approx \frac{\beta}{n_p}$	-	-
(2.6)	$m = \frac{1}{n_1}$	n_1 – коэффициент из ур. (2.4)	коэффициент скоростной чувствительности
(2.7)	$\eta = \frac{2m}{m+1}$	-	эффективность рассеяния энергии
(2.8)	$\xi(\dot{\epsilon}) = \left[\frac{\partial \ln \left(\frac{m}{m+1} \right)}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \right] + m$	-	неустойчивость течения

2.9. Расчет вкладов структурных составляющих в механические свойства

Предел текучести поликристаллических материалов, имеющих в структуре частицы фаз различного происхождения может быть рассчитан по линейной модели (2.9), либо с учетом квадратичного вклада от дисперсоидов и дислокаций (2.10) [268-273]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \Delta\sigma_{gb} + \Delta\sigma_d + \Delta\sigma_{ss} + \Delta\sigma_{ppt} + \Delta\sigma_p, \quad (2.9)$$

$$\sigma_y = \sigma_0 + \Delta\sigma_{gb} + \Delta\sigma_{ss} + \Delta\sigma_{ss} + \sqrt{\Delta\sigma_d^2 + \Delta\sigma_{ppt}^2}, \quad (2.10)$$

где $\sigma_0 = 10$ МПа – напряжение трения решетки, $\Delta\sigma_{gb}$ – вклад границ зерен по Холлу-Петчу, $\Delta\sigma_{ss}$ – вклад твердорастворного упрочнения, $\Delta\sigma_{ss}$ – вклад от частиц кристаллизационного происхождения, $\Delta\sigma_d$ – вклад от дислокаций, $\Delta\sigma_{ppt}$ – вклад от дисперсоидов и продуктов старения.

Вклад основных составляющих в предел текучести может быть рассчитан по уравнениям (2.11-2.15), представленным ниже.

Таблица 2.2. Уравнения для расчета параметров деформационного поведения

№	Уравнение	Параметры	
(2.11)	$\Delta\sigma_{gb}=kd^{-0.5}$	$k = 0.065\text{МПа/м}^{-2}$, d – размер зерна, м	уравнение Холла-Петча
(2.12)	$\Delta\sigma_d = M\alpha_1 Gb\sqrt{\rho_{dis}}$	$\rho_{dis} = 10^9 \text{ см}^{-2}$ плотность дислокаций для отожженного материала, $M=3$ – фактор Тейлора, $\alpha_1=0,3$ - константа ГЦК решетки Al, $G = 26\text{ГПа}$ – модуль сдвига Al, $b = 0,286 \text{ нм}$ – вектор Бюргерса,	-
(2.13)	$\Delta\sigma_{ss}=57,5C_{Cu}+13,6C_{Mg}$	C – концентрация атомов в твердом растворе	эмпирическое уравнение [274]

Упрочнение от частиц фаз кристаллизационного происхождения и дисперсоидов может быть рассчитано по уравнениям Орована для сферической (2.14) и дискообразной (2.15) морфологии:

$$\Delta\sigma_{ppt_shpere} = \frac{M \cdot 0.4 \cdot Gb}{\pi \sqrt{(1-\nu)}} \cdot \frac{\ln(\frac{2\bar{R}}{r_0})}{\lambda}, \quad (2.14)$$

$$\Delta\sigma_{ppt_disc} = 0.13 \left(\frac{M G b}{\sqrt{d \cdot w}} \right) \left(\sqrt{f} + 0.75 \cdot \sqrt{\frac{d}{w}} \cdot f + 0.14 \cdot \frac{d}{w} \cdot f^{3/2} \right) \cdot \left(\ln \left(\frac{0.87 \cdot \sqrt{d \cdot w}}{r_0} \right) \right), \quad (2.15)$$

где $\nu = 0,345$ – коэффициент Пуассона, $r_0 = 1,5b$, $\bar{R} = \frac{\pi R_S}{4}$ – средний плоскостной радиус, R_S – радиус частицы, d и w – диаметр и толщина частицы, f – объемная доля частиц.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА НОВЫХ ТЕРМИЧЕСКИ СТАБИЛЬНЫХ ПРОВОДНИКОВЫХ СПЛАВОВ

Результаты данной главы полностью представлены в 12 научных статьях и частично запатентованы [275-287].

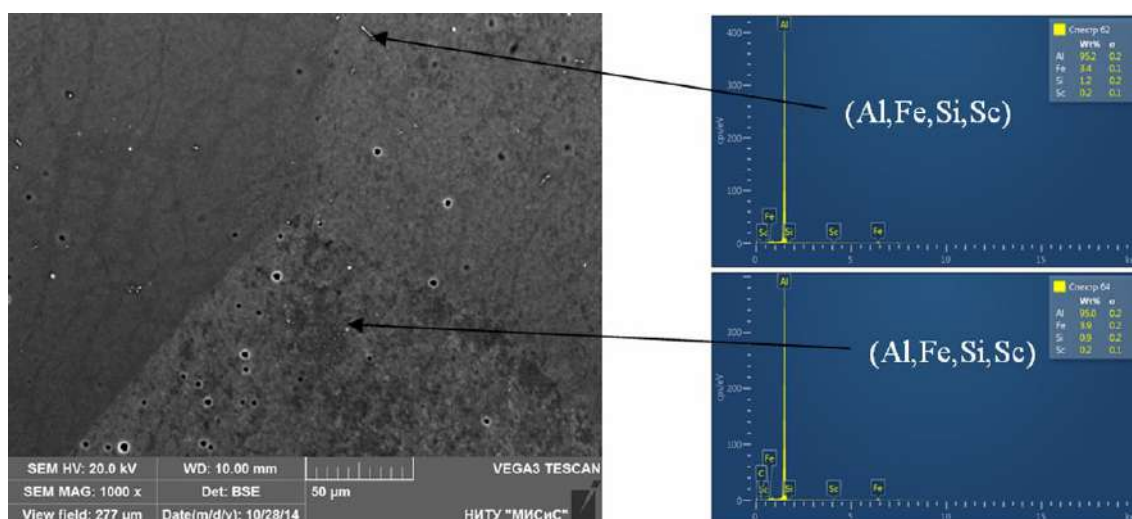
Принципы выбора содержания РЗМ основаны на информации о максимальной их растворимости в алюминиевом твердом растворе, которая для рассматриваемых Y, Er, Yb, Gd составляет примерно 0,05ат.%, что при пересчете в массовые дает примерно 0,2масс.% для иттрия и 0,3масс.% для остальных лантаноидов. На первом этапе проведена оценочная проверка эффективности ряда РЗМ, таких как Y, Er, Sm, Gd, Hf [275] на упрочнение в сплаве Al-Sc-Zr со сниженным содержанием скандия относительно прочных и электропроводных сплавов с высокой термической стабильностью [38-42, 89-91]. Затем проведено детальное исследование влияния РЗМ и режимов термической и термомеханической обработки при комплексном легировании сплавов Al-Sc [276-282, 287] и Al-Zr [283-286] на структуру и свойства перспективных проводников.

3.1. Влияние Y, Sm, Gd, Hf и Er на микроструктуру и упрочнение при отжиге сплава Al-0,2Zr-0,1Sc

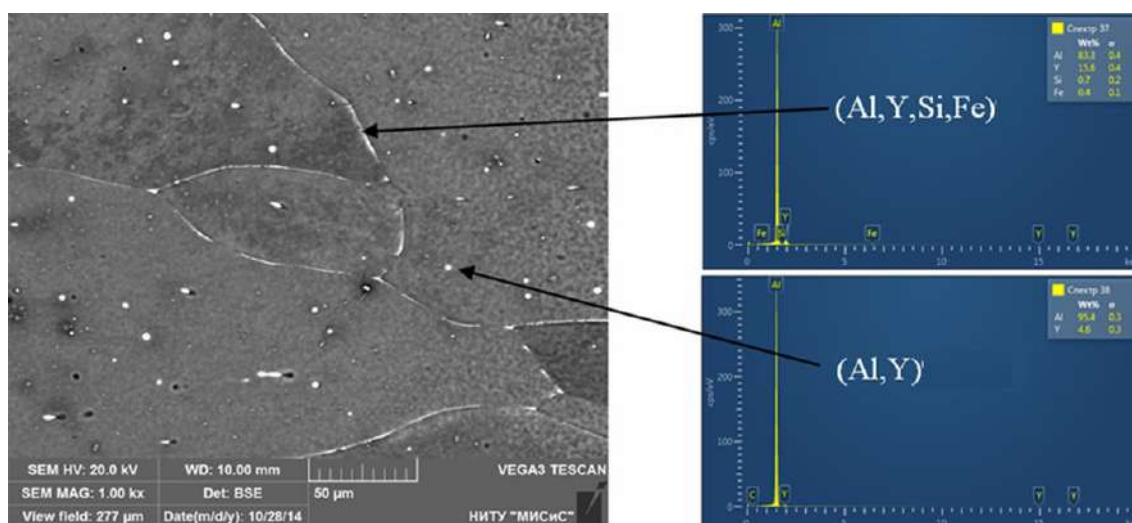
На данном этапе определено влияние 0,1% добавки Y, Sm, Gd, Hf или Er отдельно на фазовый состав и упрочнение при отжиге слитка сплава Al-0,2Zr-0,1Sc. Сплавы выплавлены на алюминии марки А85 с использованием лигатур Al-1,3Y, Al-2,2Sm, Al-1,9Gd, Al-1,7Er, Al-1,6Hf, Al-3,5Zr, Al-2,5Sc промышленного производства [275].

На рисунке 3.1 представлены микроструктуры сплавов Al-0,2Zr-0,1Sc, Al-0,2Zr-0,1Sc-0,1Y, Al-0,2Zr-0,1Sc-0,1Sm, Al-0,2Zr-0,1Sc-0,1Er, Al-0,2Zr-0,1Sc-0,1Hf и Al-0,2Zr-0,1Sc-0,1Gd в литом состоянии и энергетические спектры с частиц фаз кристаллизационного происхождения. В структуре сплава Al-0,2Zr-0,1Sc присутствуют дисперсные сферические включения железокремниевой фазы содержащей также небольшое количество Sc ((Al,Fe,Si,Sc)), расположенные по границам дендритных ячеек алюминиевого твердого раствора и, вытянутые вдоль границ зерен, включения фазы (Al,Fe,Sc) [275]. Цирконий, как и скандий, полностью входят в состав алюминиевого твердого раствора при литье ((Al)). Наличие всего 0,2Sc в очень малом количестве частиц фаз кристаллизационного происхождения не снижает долю скандия в (Al).

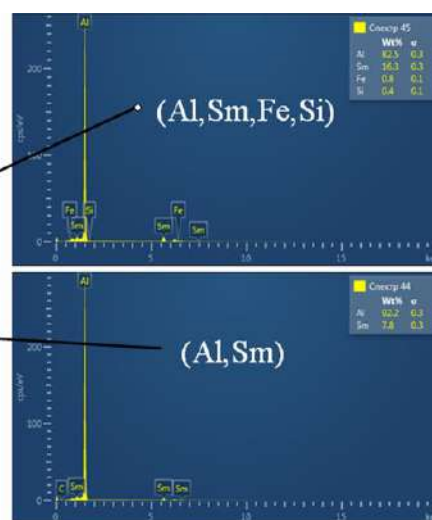
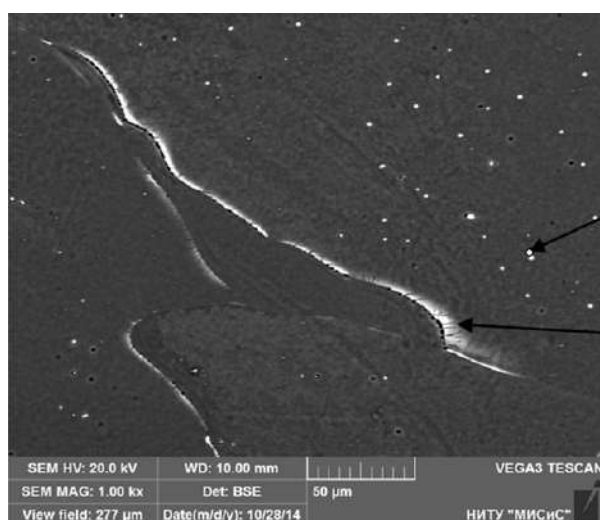
Введение раздельно 0,1Y, 0,1Sm, 0,1Er и 0,1Gd в сплав Al-0,2Zr-0,1Sc приводит к образованию эвтектических фаз Al_3Y (рисунок 3.1б), Al_3Sm (рисунок 3в), Al_3Er (рисунок 3.1г) и Al_3Gd (рисунок 3.1е), соответственно – яркие включения по границам зерен и дендритных ячеек, что качественно подтверждено результатами микрорентгеноспектрального анализа (рисунок 3.1б-г,е). В сплавах также присутствуют фазы образованные примесями железа и кремния, в которых растворяется до 0,5% Y, Sm или Er (рисунок 3.1б-г). На рисунке 3.1д представлена микроструктура сплава Al-0,2Zr-0,1Sc-0,1Hf в литом состоянии и энергетические спектры фаз, образованных примесями. Гафний полностью входит в твердый раствор на основе алюминия, не образуя включений фазы Al_3Hf [275]. Цирконий и скандий во всех композициях с РЗМ полностью входит в состав (Al), определить содержание использованных РЗМ в (Al) методом СЭМ не возможно ввиду очень малого их количества. Однако как будет показано далее, именно их содержание оказало влияние на процесс распада твердого раствора при отжиге слитков.



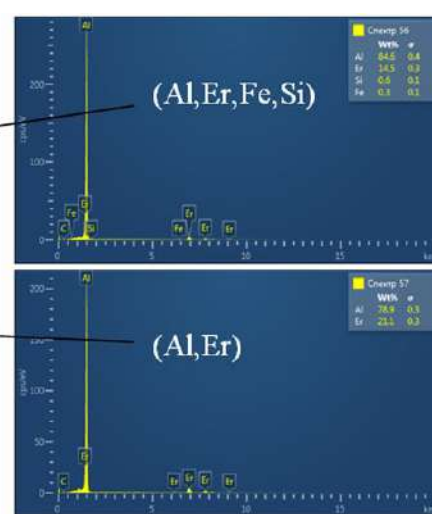
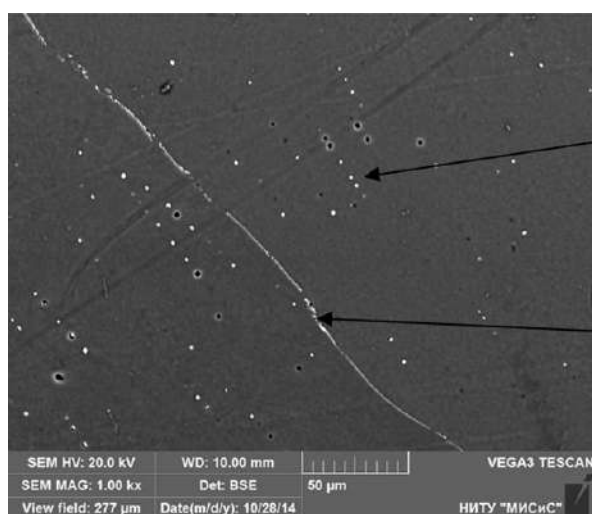
а



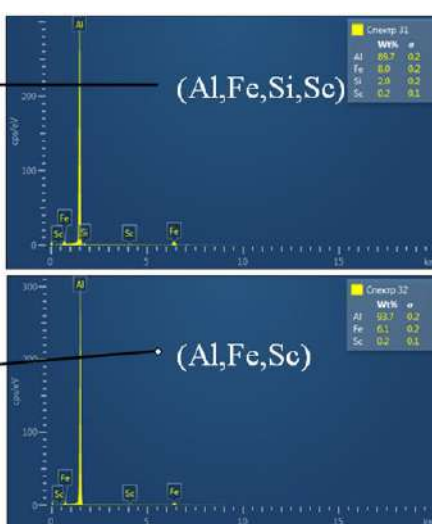
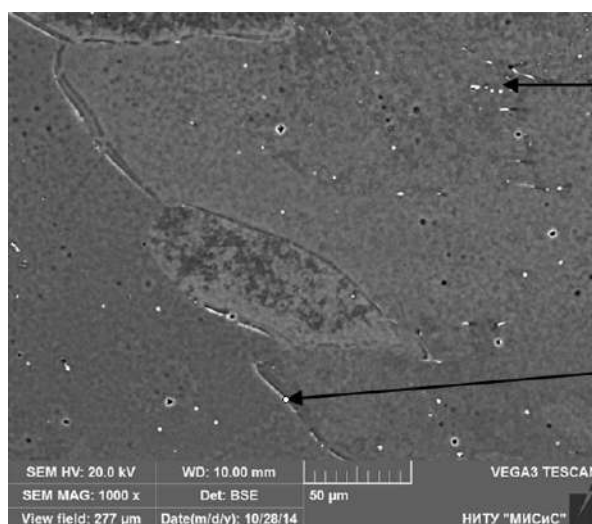
б



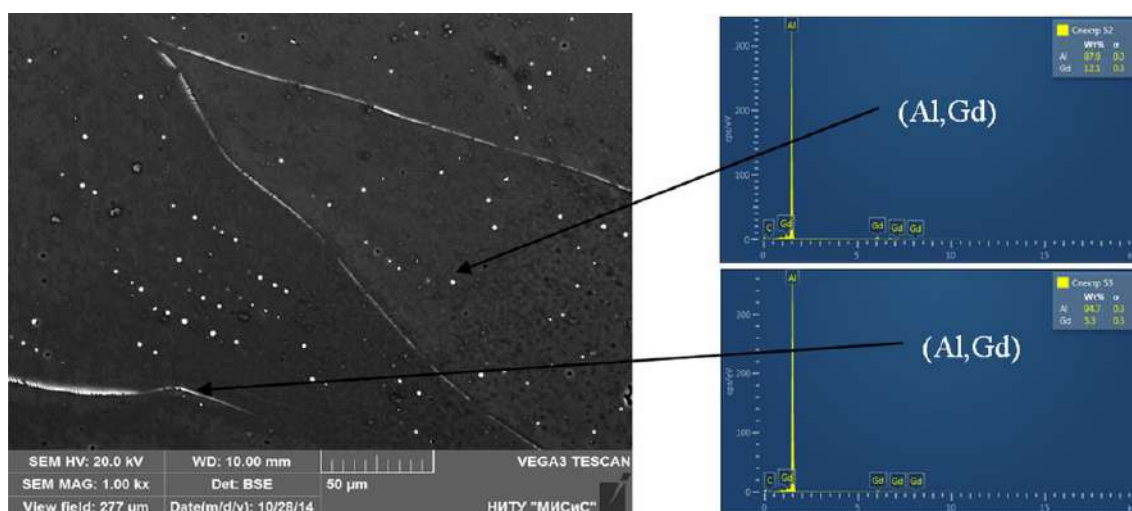
В



Г



Д



е

Рисунок 3.1. Микроструктуры сплавов Al-0,2Zr-0,1Sc (а), Al-0,2Zr-0,1Sc-0,1Y (б), Al-0,2Zr-0,1Sc-0,1Sm (в), Al-0,2Zr-0,1Sc-0,1Er (г), Al-0,2Zr-0,1Sc-0,1Hf (д), Al-0,2Zr-0,1Sc-0,1Gd (е) в литом состоянии и энергетические спектры фаз (СЭМ) [275]

Образцы слитков сплавов отжигали при температурах 250 и 370°C и различных временах выдержки вплоть до 100 часов. На рисунке 3.2 представлены зависимости твердости от времени отжига.

Отжиг литого сплава Al-0,2Zr-0,1Sc при 250°C приводит к максимальному приросту твердости примерно на 10HV через 30 часов с последующим разупрочнением практически до исходного состояния. При введении 0,1% добавок Y, Sm, или Gd максимум твердости достигается после 54 часов выдержки без дальнейшего разупрочнения до 100 часов. Добавка 0,1% Er или Gd приводит к постоянному росту твердости в течение 100 часов выдержки до 40 HV и 35 HV соответственно. По полученным данным после отжига при 250 °C качественно можно сказать о том, что добавки Y, Sm, Hf, Er и Gd приводят к повышению термической стабильности дисперсоидов $Al_3(Sc,Zr)$, поскольку именно за счет их образования и должно происходить упрочнение [275].

Отжиг при 370 °C показывает достаточно существенный прирост твердости на 10-20 HV при введении в сплав Al-0,2Zr-0,1Sc добавок Y, Sm, Er или Gd. Максимальная твердость достигнута при наличии 0,1Er и составляет 50 HV. При отжиге при 370°C в сплавах с добавками разупрочнение начинается только после 54 часов выдержки, в то время как в сплаве Al-0,2Zr-0,1Sc – после 30 часов. Термообработка сплава Al-0,2Zr-0,1Sc-0,1Hf при 370 °C не дала прироста твердости в сравнение со сплавом без добавки Hf. В

сплаве с Sm так же был отмечен меньший эффект прироста твердости после 54 часов выдержки при 370°C [275].

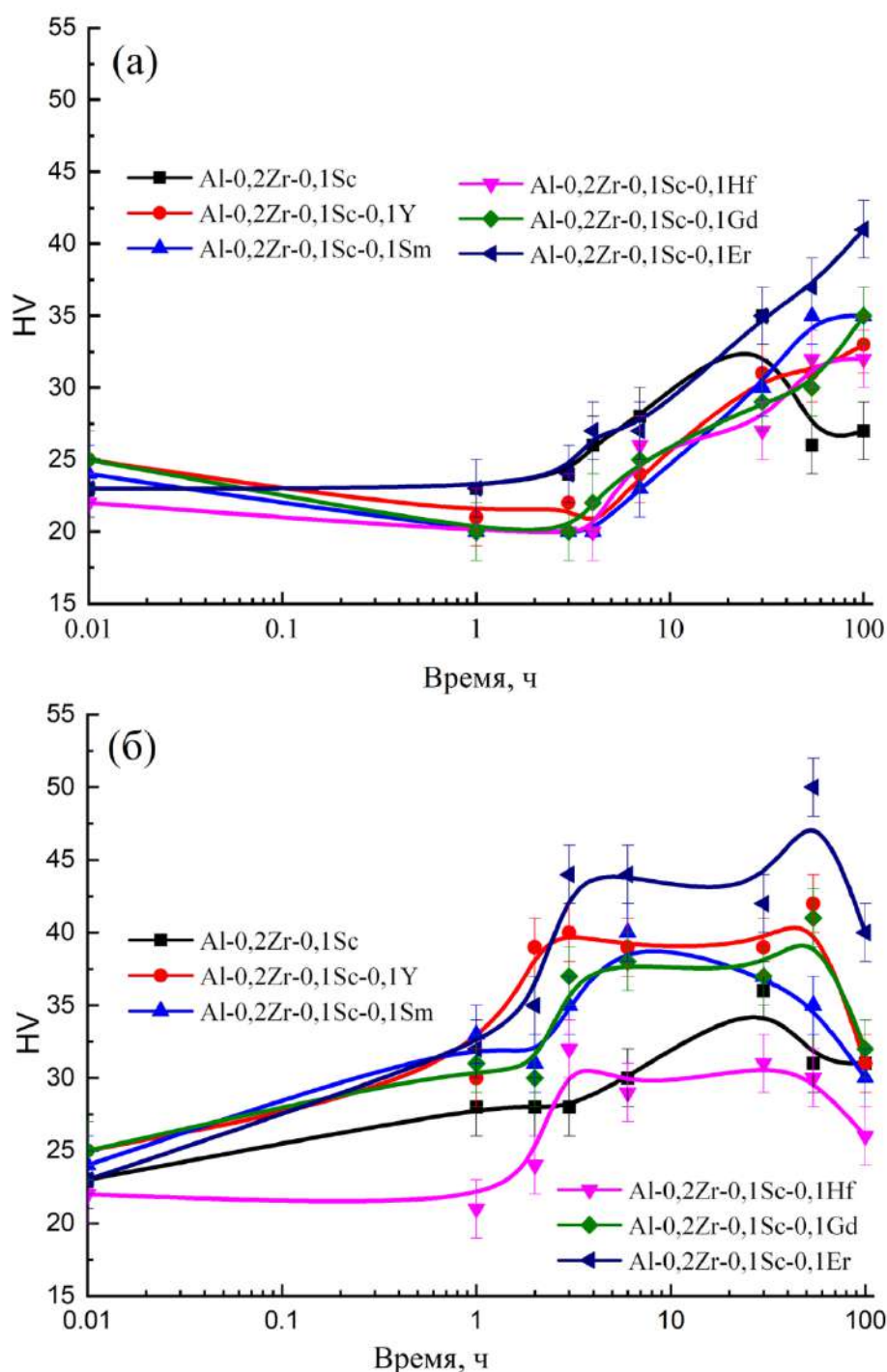


Рисунок 3.2. Зависимости твердости от времени отжига при температурах 250 (а) и 370 °С (б) [275]

Для предварительной оценки влияния примесей железа и кремния проведен анализ фазового состава и упрочнения слитков сплавов Al-0,2Zr-0,1Sc с добавкой 0,2Y [276] и Al-0,2Zr-0,05Sc с добавками 0,2Y и 0,3Er [277], выплавленных на алюминии марок А85 и А99.

В структуре сплава Al-0.2%Zr-0.1%Sc (A99) (рисунок 3.3а) выявляются только зерна алюминиевого твердого раствора. При введении 0,2Y образуются включения фазы Al_3Y (рисунок 3.3б). Цирконий и скандий во всех композициях полностью входят в твердый раствор на основе алюминия. На рисунке 3.3в,г представлены рентгенограммы исследованных сплавов, практически полностью подтверждающие результаты анализа микроструктуры в СЭМ, за исключением того, что в рентгеновской базе данных отсутствуют сведения о четверных фазах (Al,Fe,Si,Sc) и (Al,Y,Fe,Si). В сплаве Al-0,2Zr-0,1Sc(A85) (рисунок 3.3 в) выявлены пики, отвечающие фазам (Al,Fe,Si) и (Al,Fe,Sc). Введение в этот сплав 0,2Y приводит к образованию фаз Al_3Y и $Al_{10}Fe_2Y$ (рисунок 3.3г). В сплаве Al-0,2Zr-0,1Sc(A99) (рисунок 3.3г) отмечены небольшие пики, соответствующие фазе (Al,Fe,Si), а при введении в него 0,2Y образуется только фаза Al_3Y [276].

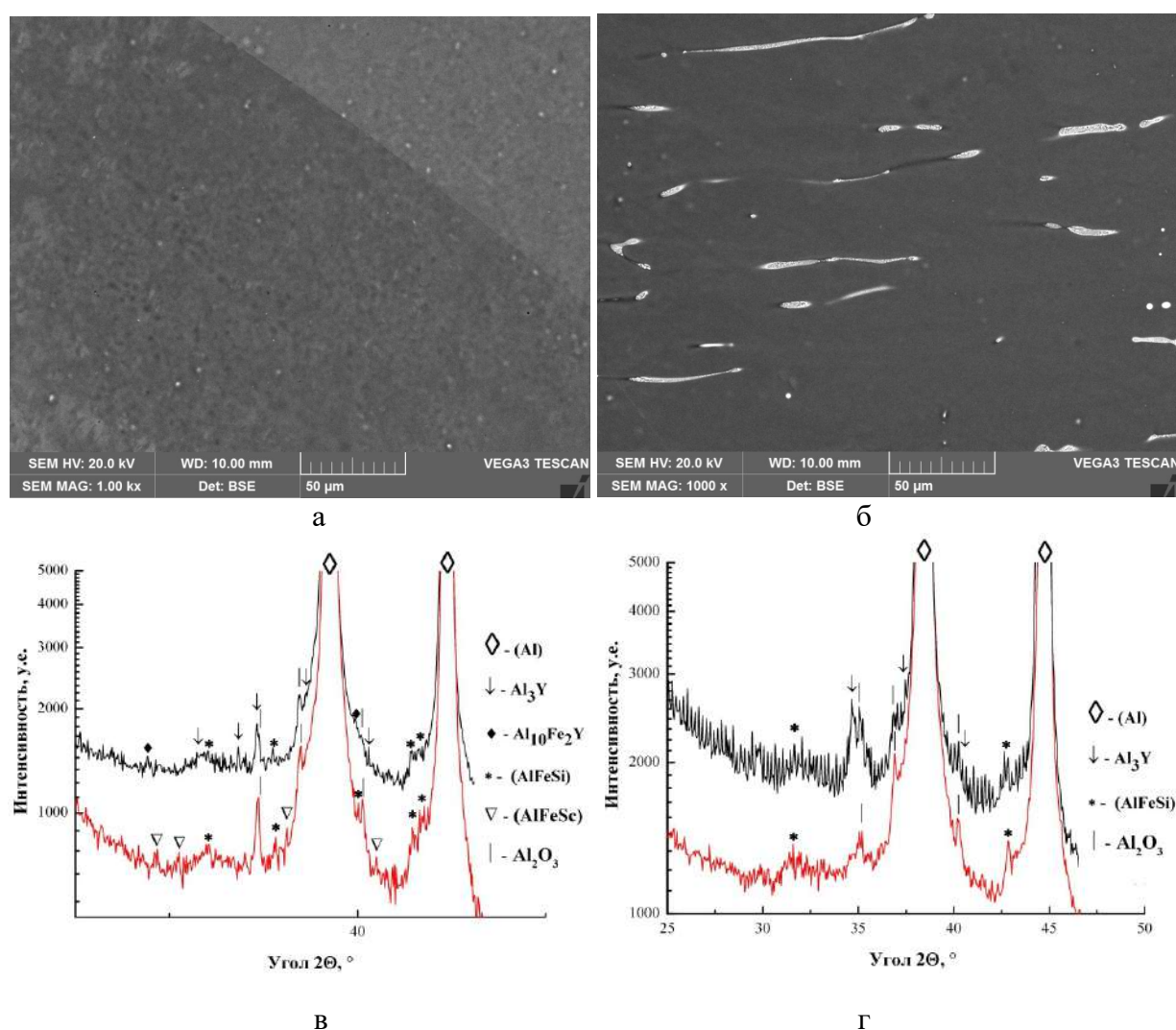


Рисунок 3.3. Микроструктуры сплавов Al-0,2Zr-0,1Sc(A99) (а) и Al-0,2Zr-0,1Sc-0,2Y (A99) (б) и рентгенограммы (в – плавка на А85, г- плавка на А99, нижняя линия – Al-0,2%Zr-0,1Sc, верхняя линия – Al-0,2Zr-0,1Sc-0,2Y) в литом состоянии [276]

На рисунке 3.4 представлены зависимости твердости от времени отжига сплавов Al-0,2Zr-0,1Sc(A99 и A85) и Al-0,2Zr-0,1Sc-0,2Y (A99 и A85) при температурах 250, 300 и 370°C [276]. Сплав Al-0,2Zr-0,1Sc(A99) после 24 часов отжига показывает примерно тот же уровень твердости, что и Al-0,2Zr-0,1Sc(A85), но последующий отжиг вплоть до 100 часов приводит к росту твердости до 47 HV (рисунок 3.4а). Такой эффект можно объяснить тем, что примеси Fe и Si связывают часть Sc в фазы кристаллизационного происхождения, в результате чего твердый раствор обедняется Sc и снижается эффект упрочнения, а также кремний приводит к ускорению распада и последующей коагуляции дисперсоидов. Примерно та же ситуация наблюдается после отжига при 300°C. Только в этом случае временной максимум твердости смещается к 3 и 12 часам отжига для сплавов Al-0,2Zr-0,1Sc(A85) и Al-0,2Zr-0,1Sc(A99), соответственно (рисунок 3.4б). При этом разница в максимальной твердости уменьшается до 4 HV, а скорость разупрочнения в сплаве Al-0,2Zr-0,1Sc(A85) несколько выше. Отжиг этих же сплавов при 370°C (рисунок 3.4в) не приводит к существенному приросту твердости и не показывает эффекта влияния примесей на изменение твердости. Введение 0,2%Y в сплавы Al-0,2Zr-0,1Sc(A85) и Al-0,2Zr-0,1Sc(A99), как показал микроструктурный анализ, не приводит к связыванию скандия в фазы кристаллизационного происхождения. В результате кинетика упрочнения при всех рассматриваемых температурах слабо изменяется при рассмотрении влияния примесей. Однако есть некоторые особенности влияния добавки Y после отжига при 300 и 370°C. Так, например, после 6 часов отжига при 300°C достигается примерно одинаковый максимальный эффект упрочнения до 41-42 HV в сплавах Al-0,2Zr-0,1Sc(A85) и Al-0,2Zr-0,1Sc-0,2Y(A85) (рисунок 3.4б). Последующий отжиг приводит к более существенному разупрочнению сплава без добавки Y до 28 HV в сравнении с 34 HV в сплаве с добавкой Y после 100 часов выдержки. Этот факт снова косвенно говорит о повышении термической стабильности скандиево-циркониевых дисперсоидов при введении Y, скорее всего за счет образования фазы $Al_3(Y, Sc, Zr)$. Подобные результаты были получены в работе [288] в сплаве без Sc [276].

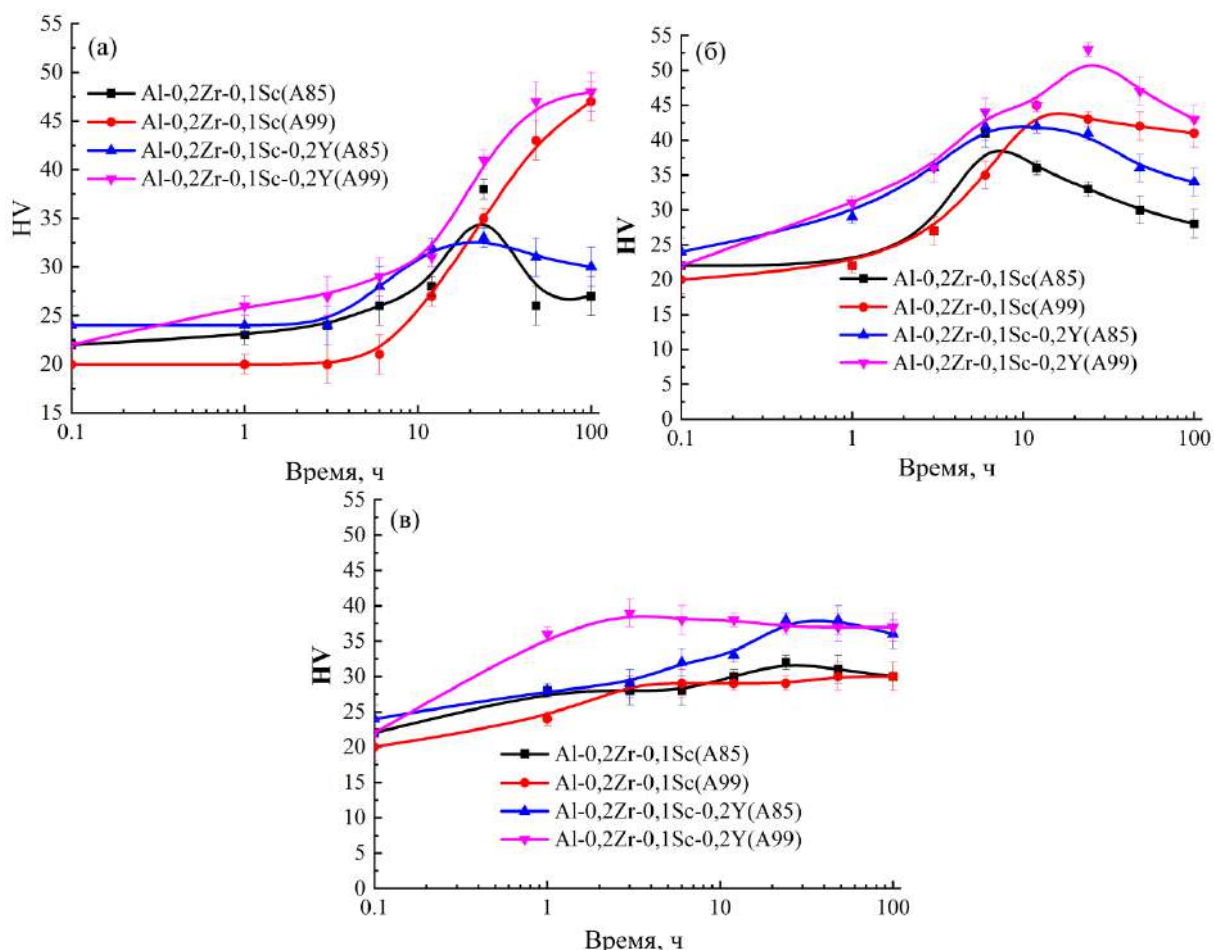
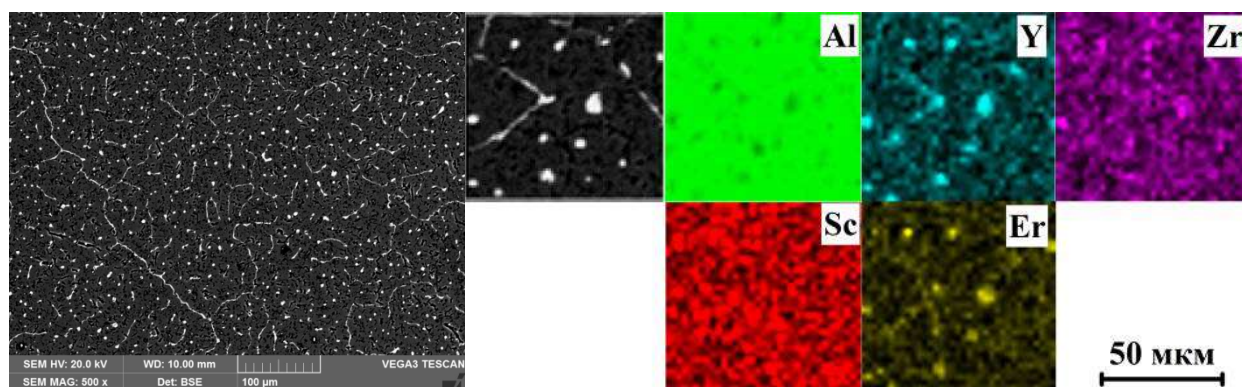


Рисунок 3.4. Зависимости твердости от времени отжига при температурах 250 (а), 300 (б) и 370 °C (в) [276]

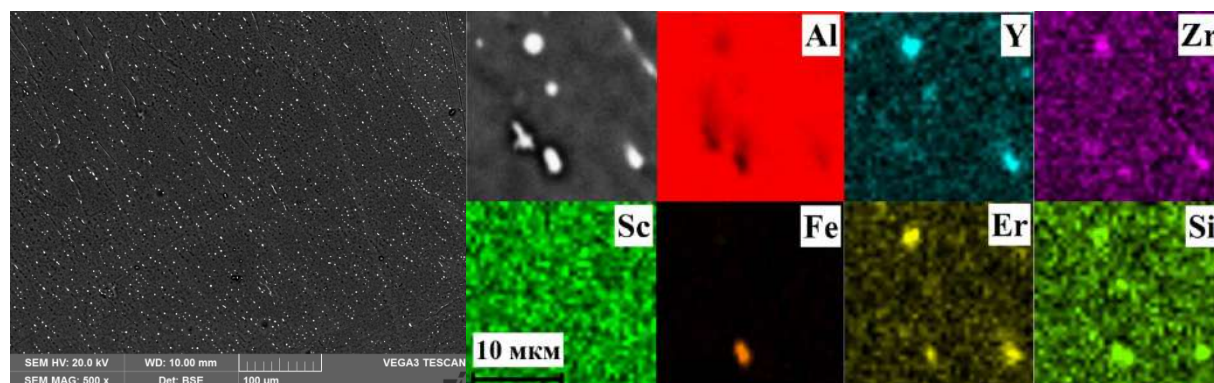
В сплав со сниженным содержанием скандия введен Er в количестве 0,3% и проанализировано влияние чистоты алюминия на структуры и свойства сплавов, в том числе после прокатки [277]. В результате получены сплавы Al-0,2Y-0,3Er-0,2Zr-0,05Sc(A99) и - Al-0,2Y-0,3Er-0,2Zr-0,05Sc(A85), которым даны условные обозначения Al-Y-Er-Zr-Sc(A99) и Al-Y-Er-Zr-Sc(A85).

На рисунке 3.5 представлены микроструктуры сплавов Al-Y-Er-Zr-Sc(A99) (а), б,г - Al-Y-Er-Zr-Sc(A85) в литом состоянии. В структуре помимо алюминиевого твердого раствора присутствуют светлые включения избыточных фаз кристаллизационного происхождения (рисунок 3.5). Как показывают изображения в характеристических излучениях элементов на картах распределения на рисунке 3.5 светлые фазы обогащены Y и Er и Y, Er и Zr (рисунок 3.5а), а в случае сплава Al-Y-Er-Zr-Sc(A85) отмечено наличие фаз образованных примесями железа и кремния (рисунок 3.5б). Также для сплава Al-Y-Er-Zr-Sc(A85) в фазах содержащих примеси железа и кремния отмечается повышенная концентрация циркония, эрбия и иттрия, но при этом иттрий не образует фаз с железом

(рисунок 3.5б). В литом сплаве Al-Y-Er-Zr-Sc(A85) образуются многокомпонентные кристаллизационные фазы (AlSiFeEr(Zr)) и (AlSiErY(Zr)). В результате снижается пересыщенность алюминиевого твердого раствора цирконием, эрбием и иттрием. Скандий в сплавах Al-Y-Er-Zr-Sc(A85) и Al-Y-Er-Zr-Sc(A99) однородно распределен в матрице алюминиевого твердого раствора и не входит ни в одну фазу кристаллизационного происхождения [277].



а



б

Рисунок 3.5. Микроструктуры и распределение легирующих элементов между фазами сплавов Al-Y-Er-Zr-Sc(A99) (а), б,г - Al-Y-Er-Zr-Sc(A85) [277]

Сплав Al-Y-Er-Zr-Sc(A85) показывает меньший эффект упрочнения в процессе отжига, твердость возрастает на 7-9HV (рисунок 3.6). При этом абсолютное значение твердости не превышает 35HV, в то время как в сплаве Al-Y-Er-Zr-Sc(A99) достигнута твердость до 40HV (рисунок 3.6). Меньший эффект упрочнения для сплава Al-Y-Er-Zr-Sc(A85) связан с более низкой концентрацией циркония, эрбия и иттрия в алюминиевом твердом растворе, ушедших на образование фаз кристаллизационного происхождения [277].

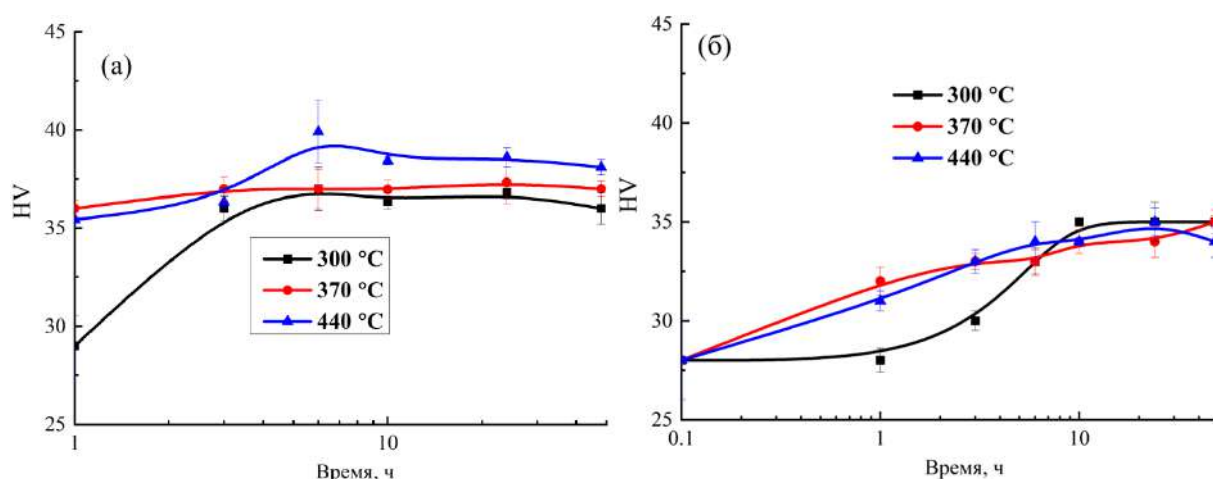
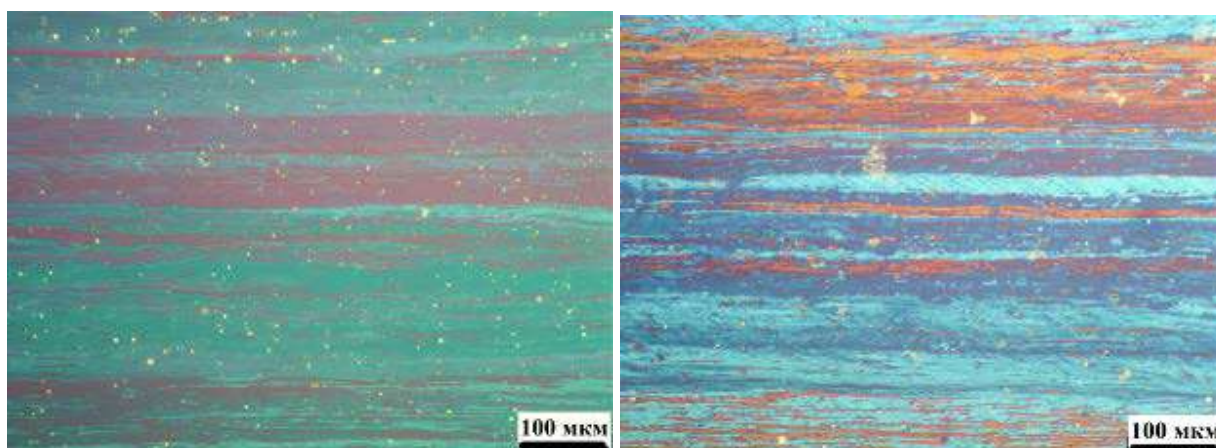


Рисунок 3.6. Зависимости твердости от времени отжига сплавов Al-Y-Er-Zr-Sc(A99) (а), Al-Y-Er-Zr-Sc(A85) (б) [277]

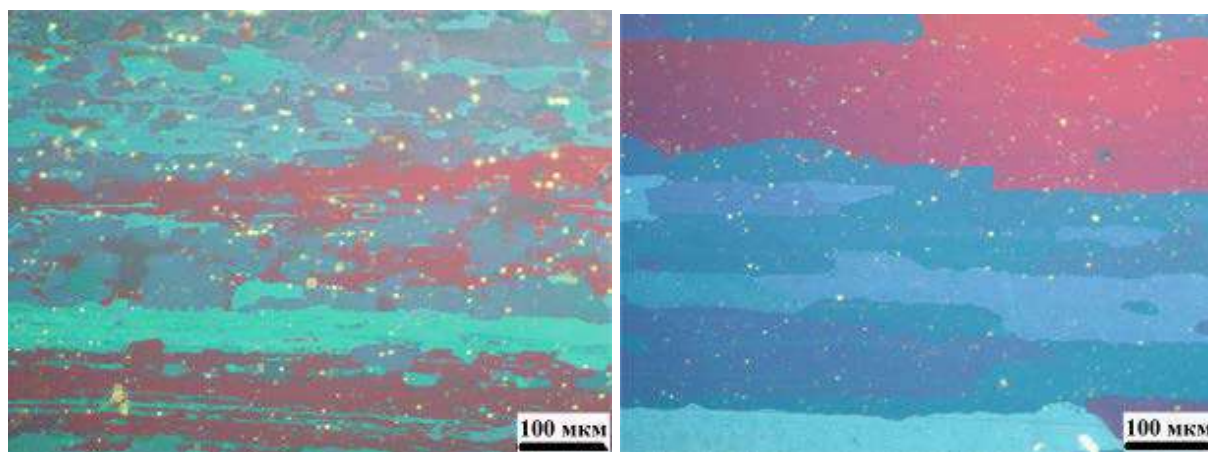
После 6 часов отжига при 440°C слитки сплавов Al-Y-Er-Zr-Sc(A99) и Al-Y-Er-Zr-Sc(A85) прокатаны при температуре 400°C с толщины 20 мм до 10 мм и при комнатной температуре до листов толщиной 1 мм.

На рисунке 3.7 представлены результаты структурных исследований отожженных при 500 и 550°C в течение 1 часа листов сплавов Al-Y-Er-Zr-Sc(A85) и Al-Y-Er-Zr-Sc(A99). Для обоих сплавов температура начала рекристаллизации находится в интервале 500-550°C. В сплаве Al-Y-Er-Zr-Sc(A99) после часового отжига при 550°C структура полностью рекристаллизованная (рисунок 3.7г), тогда как при часовой выдержке при 500°C выявлены в основном деформированные зерна с отдельными мелкими рекристаллизованными зернами (рисунков 3.7б). Для сплава Al-Y-Er-Zr-Sc(A85) температура начала рекристаллизации несколько выше но находится в том же диапазоне, так как при часовой выдержке 550°C наблюдается частично рекристаллизованная структура [277].



а

б



В

Г

Рисунок 3.7. Микроструктуры сплавов Al-Y-Er-Zr-Sc(A85) (а,в) и Al-Y-Er-Zr-Sc(A99) в отожженном при 500 (а,б) и 550°С (в,г) после прокатки состояниях [278]

На рисунке 3.8 представлены к зависимости твердости от времени отжига листов сплавов Al-Y-Er-Zr-Sc(A99) и Al-Y-Er-Zr-Sc(A85) при температурах 150 и 200°С. Особенно заметное повышение твердости отмечено после отжига при 200°С, твердость выросла с 48HV до 53HV после часа отжига. Повышение твердости может быть связано с дораспадом алюминиевого твердого раствора с образованием дисперсоидов. Перед прокаткой термическую обработку проводили при температуре 440°С, при которой объемная доля дисперсоидов меньше, чем при температуре 200°С, что связано с типичным наклоном линии сольвуса, т.е. уменьшением растворимости с понижением температуры. Накопление дефектов и внутренних напряжений с последующей термической активацией, могло способствовать прохождению дораспада и росту твердости при столь низких температурах. Увеличение же времени отжига при 200°С привело к прохождению процессов полигонизации и снижению твердости до уровня деформированного состояния. Отжиг при более низкой температуре 150°С не приводит к столь существенному приросту в твердости, что является вполне закономерным – температура недостаточна для дораспада и в меньшей степени проходят процессы возврата и полигонизации. При этом прочность материала не должна существенно снизиться, а пластичность должна возрасти. Аналогичный эффект наблюдается в сплаве Al-Y-Er-Zr-Sc(A85) [277].

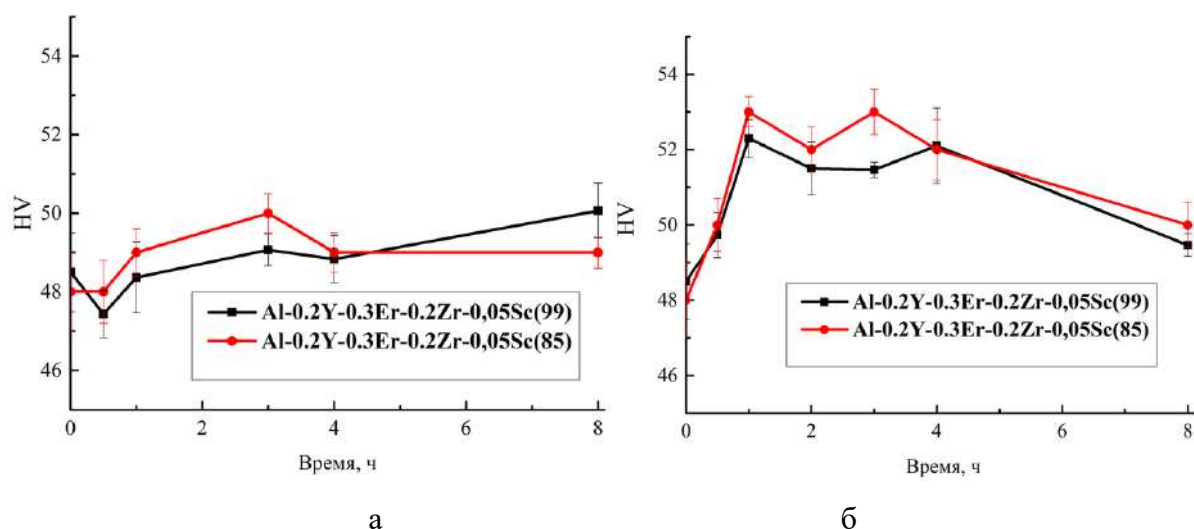


Рисунок 3.8. Зависимости твердости от времени отжига листов сплавов Al-Y-Er-Zr-Sc(A99) и Al-Y-Er-Zr-Sc(A85) при температурах 150°C (а) и 200°C (б) [277]

В таблице 3.1 представлены результаты определения условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$), предела прочности (σ_B) и относительного удлинения (δ) исследованных сплавов. Сплавы Al-Er-Y-Zr-Sc(A85) и Al-Er-Y-Zr-Sc(A99) в деформированном состоянии имеют одинаковые прочностные свойства $\sigma_{0,2}=155$ МПа, $\sigma_B=166$ МПа при относительном удлинении 11,2% и 8,7% соответственно. Отжиг при 200°C в течение 4 часов сохраняет высокий уровень характеристик прочности и повышает пластичность: $\sigma_{0,2}=151\pm 1$ МПа и $\sigma_B=164\pm 1$ МПа, $\delta=12,3\pm 0,1$ для обоих сплавов [277]. Для сравнения сплав 1350 электротехнического назначения имеет предел текучести 110 МПа и предел прочности 124 МПа [167].

Таблица 3.1. Результаты испытаний на растяжении листов сплавов Al-Er-Y-Zr-Sc(A85) и Al-Er-Y-Zr-Sc(A99) [277]

Состояние, (°C, час)	Al-Er-Y-Zr-Sc(85)			Al-Er-Y-Zr-Sc(99)		
	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Деформированное	155	166	11,2	155	166	8,7
200, 4	152	165	12,4	151	163	12,2

По результатам предварительной оценки эффективности малых добавок РЗМ для дальнейшего детального исследования выбраны Y, Er, Gd, а также Yb, который показывал высокую эффективность как малая добавка в алюминиевых сплавах, как показано в Главе 1.

3.2. Легирование сплавов Al-Sc малыми добавками РЗМ

В данном пункте рассмотрено влияние малых добавок РЗМ (Y, Yb, Er) отдельно и комплексно и режимов термомеханической обработки на фазовый состав, упрочнение при отжиге слитков и листов сплавов Al-Sc [278-283]. Сплавы составов:

- Al-0,2Sc-0,2Y (Al-Sc-Y) и Al-0,2Sc-0,2Y-0,3Yb (Al-Sc-Y-Yb),
 - Al-0,2Sc-0,2Y-0,3Er (Al-Sc-Y-Er),
 - Al-0,05Sc-0,3Er-0,3Yb (Al-005Sc-Er-Yb) и Al-0,2Sc-0,3Er-0,3Yb (Al-02Sc-Er-Yb)
- выплавлены на алюминии А99 с использованием лигатур согласно Главе 2.

3.2.1 Сплавы Al-0,2Sc-0,2Y и Al-0,2Sc-0,2Y-0,3Yb: влияние иттербия и режима отжига

В литой структуре сплава Al-Sc-Y светлые включения фаз кристаллизационного происхождения расположены по границам зерен в виде отдельных частиц размером около 200 нм и в виде сферических колоний внутри зерен по границам дендритных ячеек (рисунок 3.9а). Светлые частицы содержат в составе Al и Y согласно картам распределения элементов и соответствуют фазе Al_3Y . Скандий при кристаллизации полностью входит в состав (Al), а содержание иттрия определено методом СЭМ в количестве примерно 0,2%. Иттрий в сплаве Al-Sc-Y распределен между частицами Al_3Y (малая доля) и (Al) (большая доля) [278]. Введение Yb в данный сплав качественно не изменяет литую структуру. В структуре сплава Al-Sc-Y-Yb помимо (Al) выявлена дисперсная эвтектика в большем количестве, в которой интерметаллидная фаза обогащена иттрием и иттербием согласно картам распределения легирующих элементов на рисунке 3.9б). Скандий полностью растворен в алюминиевом твердом растворе, а концентрация иттрия и иттербия в растворе составляет по 0,1-0,2% согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа в СЭМ. Размер эвтектической фазы кристаллизационного происхождения находится в интервале 100-250 нм [279]. Частицы в эвтектике скорее всего соответствуют фазе $Al_3(Y,Yb)$, когда атомы иттрия и иттербия замещают друг друга в решетке фазы Al_3Me .

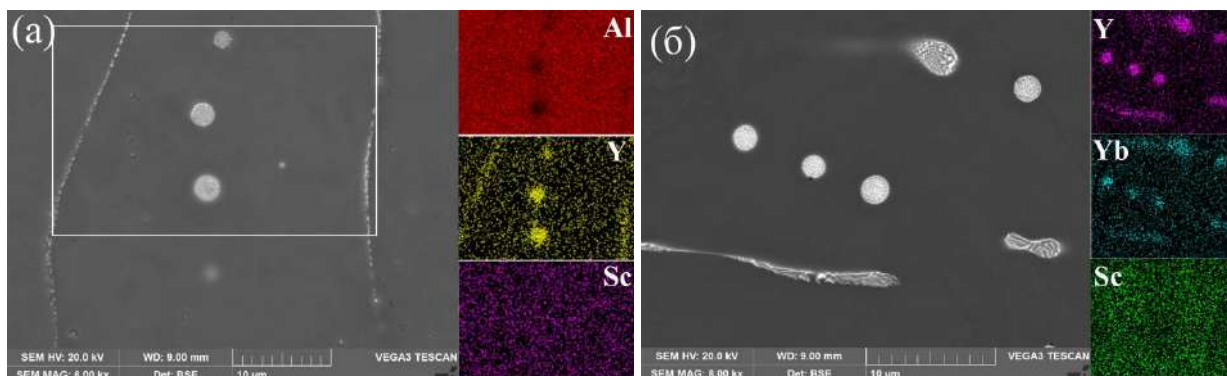


Рисунок 3.9. Микроструктуры и распределение легирующих элементов между фазами сплавов Al-Sc-Y (a) [280] и Al-Sc-Y-Yb (б) [281]

Образцы слитков исследуемых композиций отжигали в интервале температур 300-440°C. Нижняя граница обуславливает наибольшее упрочнение сплавов системы Al-Sc (Глава 1), а верхняя граница – наибольшая температура гомогенизации магналиев. Изучение кинетики упрочнения в процессе отжига при повышенной температуре проведено, в том числе, для определения эффективности добавок при легировании магналиев (Глава 4). Для сплава Al-Sc-Y проведен отжиг при 370-440°C, а для сплава Al-Sc-Y-Yb использована в дополнение температура 300°C.

Отжиг сплава Al-Sc-Y приводит к резкому росту твердости с 26 HV до примерно 45HV в первые 30 минут при всех трех температурах (рисунок 3.10а) [278]. Увеличение времени отжига при 370°C до 12 часов практически не изменяет твердость. При 400°C после часового пикового отжига (49HV) твердость снижается до 34 HV после 12 часов выдержки. При повышении температуры до 440°C разупрочнение начинается сразу после 0,5 часа и твердость снижается практически до исходного значения.

Кинетика упрочнения при отжиге слитков сплава Al-Sc-Y-Yb примерно такая же (рисунок 3.10б) [279]. Исходная твердость сплава Al-Sc-Y-Yb немного выше за счет большей доли частиц фаз кристаллизационного происхождения и легированности (Al) и составляет примерно 32HV. С увеличением температуры отжига сокращается время достижения максимума твердости с 3-4 часов до 0,5 часа. Максимальный прирост твердости в 38HV достигается после отжига при 300°C, а при более высоких температурах максимум существенно ниже (рисунок 3.10б). При этом разупрочнение при увеличении времени выдержки усиливается с ростом температуры [279].

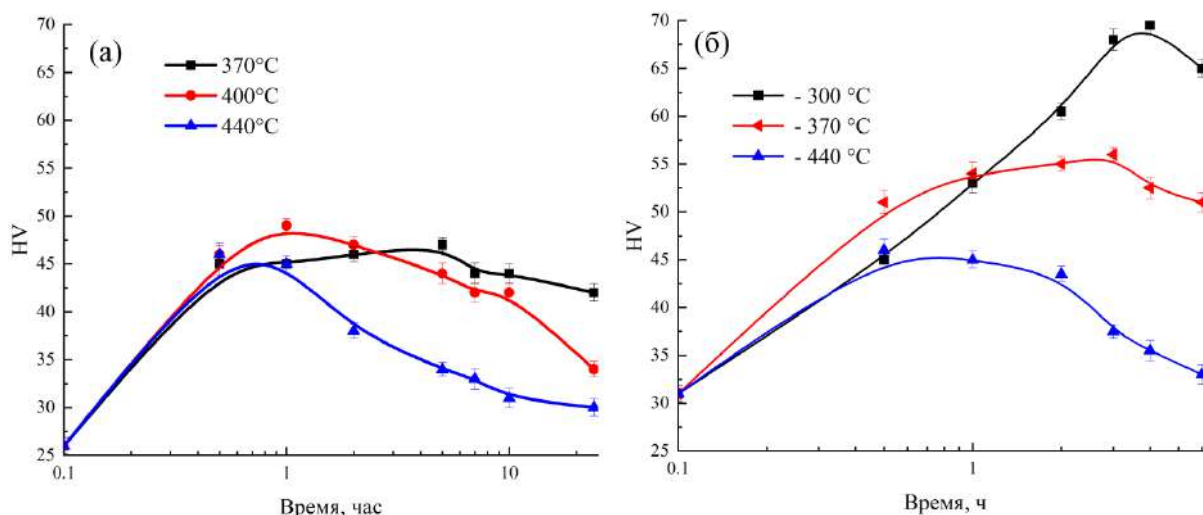


Рисунок 3.10. Зависимости твердости от времени отжига слитков сплавов Al-Sc-Y (a) [278] и Al-Sc-Y (б) [279]

Рост твердости связан с образованием наноразмерных L_{12} дисперсоидов, а разупрочнение с повышением температуры и времени - с уменьшением их объемной доли и коагуляцией. Теоретические аспекты упрочнения в сплавах Al-Sc-Y и Al-Sc-Y-Yb подтверждены результатами структурных исследований в ПЭМ. Структура сплава Al-Sc-Y исследована после пикового отжига (400°C , 1 час) и после разупрочнения (400°C , 5 часов) (рисунок 3.11a-f). В матрице (Al) достаточно однородно распределены частицы дисперсоидов (рисунок 3.11 a,b,d,e) с L_{12} структурой согласно электронограммам в оси зоны [111]. Рефлексы от L_{12} фазы расположены ровно между основными яркими от (Al). Согласно общей теории и наличию одного типа частиц с примерно одинаковым размером можно заключить, что представленные частицы соответствуют фазе $L_{12}\text{-Al}_3(\text{Y,Sc})$. Обычно дисперсоиды $L_{12}\text{-Al}_3\text{Sc}$ зарождается гомогенно. В случае же сплава Al-Sc-Y $L_{12}\text{-Al}_3(\text{Y,Sc})$ дисперсоиды представлены как однородно распределенные в теле зерна, так и расположенные в строчках вдоль дислокаций (рисунок 3.11 a,b,d,e). Иными словами зарождение $L_{12}\text{-Al}_3(\text{Y,Sc})$ дисперсоидов проходит как гомогенно, так и гетерогенно. Средний размер дисперсоидов в сплаве Al-Sc-Y после 1 часа отжига при 400°C составляет 11 ± 2 нм (рисунок 3.11a,b) и увеличивается до 25-30 нм (рисунок 3.11d,e) после 5 часов отжига при той же температуре [278].

В сплаве Al-Sc-Y-Yb также выявлено наличие одного типа $L_{12}\text{-Al}_3(\text{Y,Yb,Sc})$ дисперсоидов размером 8 ± 2 нм после 3 часов отжига при 300°C (рисунок 3.11d-f), обеспечивающего максимальное упрочнение слитка (рисунок 3.10б). $L_{12}\text{-Al}_3(\text{Y,Yb,Sc})$ дисперсоиды преимущественно гомогенно распределены в матрице [279].

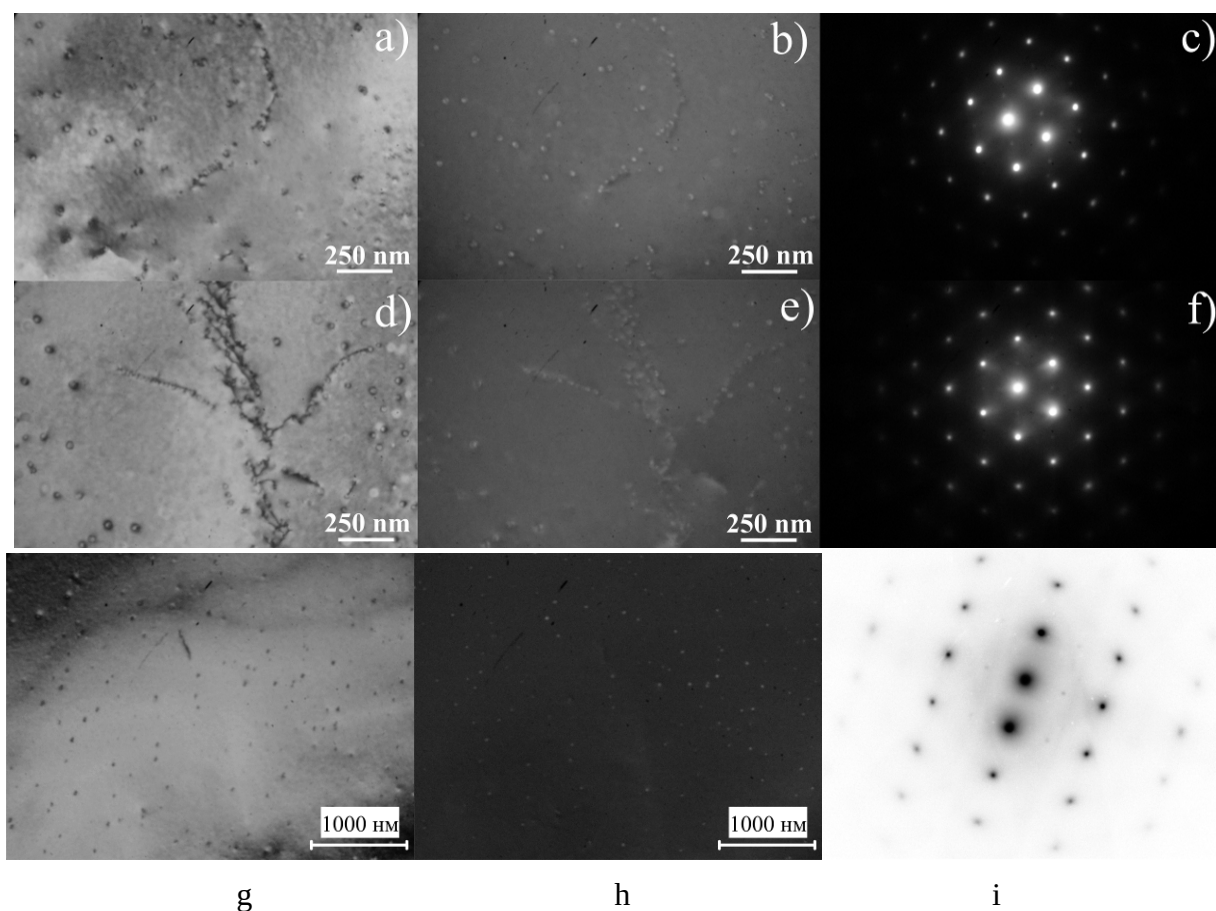
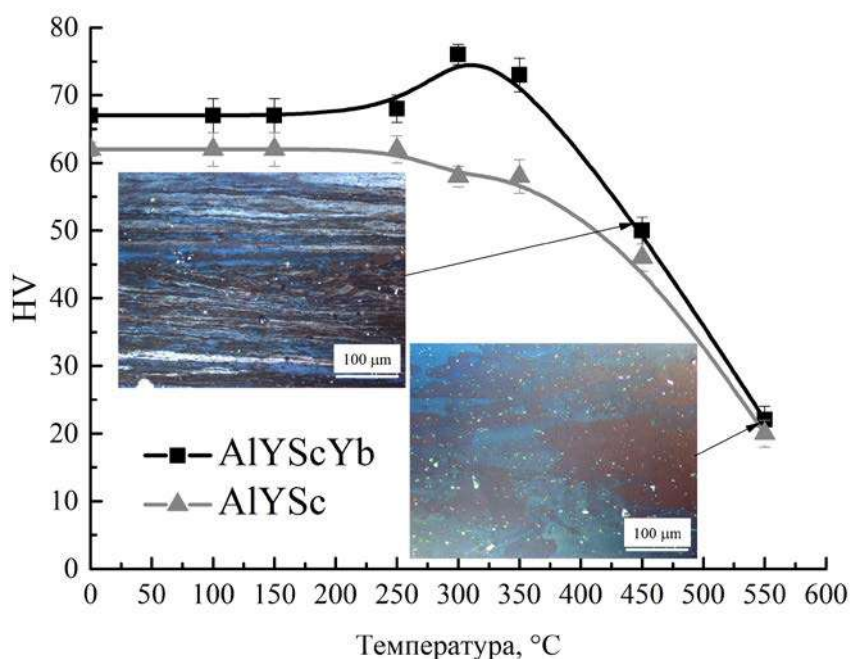


Рисунок 3.11. Микроструктура (ПЭМ) сплава Al-Sc-Y после отжига слитка при 400°C в течение 1 часа (a-c) и 5 часов (d-f) и сплава Al-Sc-Y-Yb после отжига слитка при 300°C в течение 3 часов (a,d,g – светлопольное изображение, b,e,h – темнопольное изображение, c,f – электронограммы в оси зоны [111], i - электронограмма в оси зоны [112]) [278,279]

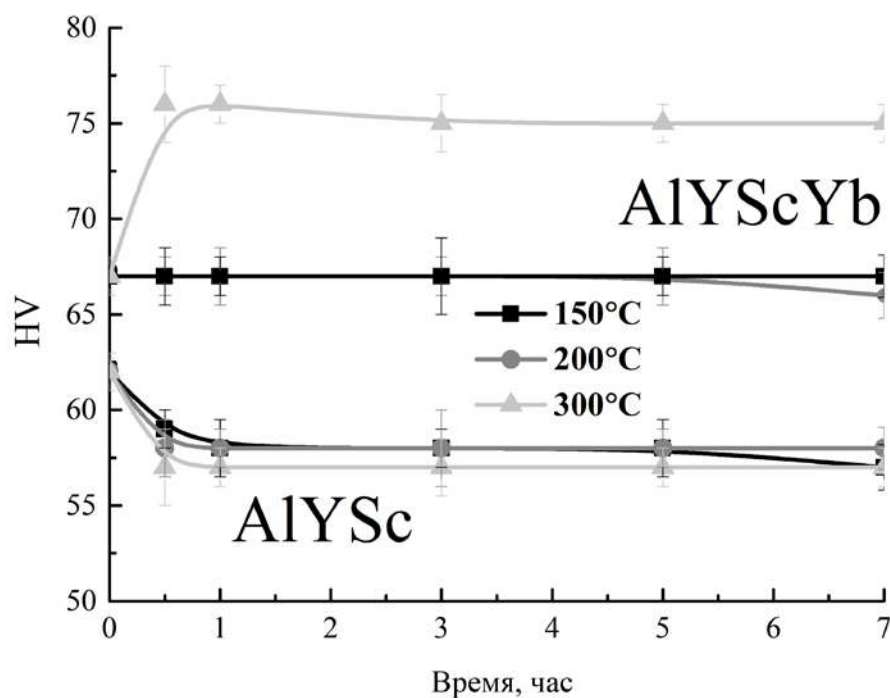
После отжига обеспечивающего максимальную твердость слитки сплавов Al-Sc-Y и Al-Sc-Y-Yb прокатаны в горячую при температурт отжига на максимальную твердость с толщину 20 мм до 10 мм и затем при комнатной температуре до листов толщиной 1 мм. После прокатки листы подвергали отжигу при температурах 100-550°C в течение 1 часа для изучения рекристаллизационного поведения и температурах до 300°C в течение разного времени для определения термической стабильности структуры и определения характеристик механических свойств при растяжении и электропроводности.

Твердость листов сплавов Al-Sc-Y и Al-Sc-Y-Yb после прокатки составила примерно 62 и 67 HV (рисунок 3.12). Зеренная структура сплава Al-Sc-Y-Yb сохраняется нерекристаллизованной вплоть до 450 °C (вставка микроструктуры на рисунке 3.12a). При температуре же 550 °C полностью проходит рекристаллизация и твердость резко снижается (рисунок 3.12a). Аналогичная зеренная структура отмечена в сплаве Al-Sc-Y [278]. Иттербий не оказал существенного влияния на температуру начала

рекристаллизации, она осталась в интервале 450-550 °С. Однако отмечено существенное влияние добавки иттербия на кинетику изменения твердости в процессе отжига прокатанных листов. На температурной зависимости твердости при 300-350 °С отмечено появление локального максимума твердости (рисунок 3.12а). Так же повышение твердости выявлено на временной зависимости при 300 °С (рисунок 3.12б). Через 0,5 часа отжига при 300 °С твердость возрастает с 67HV до 76HV и практически не изменяется при увеличении времени отжига до 7 часов. Накопление дефектов при прокатке повышает вероятность гетерогенного зарождения и упрочнение можно связать с дораспадом алюминиевого твердого раствора и повышением плотности распределения дисперсоидов Al_3Me . Отжиг при низких температурах (150 и 200°C) не приводит к изменению твердости листов (рисунок 3.12б). Вероятно, температуры 150-200°C, низки для инициирования дораспада твердого раствора [278,279]. Важно отметить, что эффекта упрочнения не выявили в сплаве без иттербия, в случае которого наблюдали разупрочнение, вызванное полигонизацией. Таким образом, можно предположить, что добавка иттербия стимулирует гетерогенное зарождение дисперсоидов Al_3Me [279]. С другой стороны сплав Al-Sc-Y до прокатки был отожжен и прокатан при большей температуре чем сплав Al-Sc-Y-Yb (400°C против 300°C), что могло стимулировать дораспад в процессе горячей прокатки сплава Al-Sc-Y. В результате после отжига при температура 150-300°C твердость сплавов либо практически не снижается, либо подрастает и не изменится с течением времени до 7 часов отжига, что говорит о высокой термической стабильности структуры сплавов Al-Sc-Y и Al-Sc-Y-Yb (рисунок 3.12).



а



б

Рисунок 3.12. Зависимость твердости от времени отжига 1 мм листов при температурах 100-550 °С в течение 1 часа (а) и при температурах 150, 200 и 300 °С в течение разного времени (б) сплавов Al-Sc-Y и Al-Sc-Y-Yb [278, 279]

Результаты определения характеристик прочности и пластичности при одноосном растяжении листов в деформированном и отожженном состояниях представлены в таблице 3.2.

В деформированном состоянии предел текучести сплава Al-Sc-Y-Yb составляет 212 МПа, в процессе отжига при 200 °С не изменяется, и увеличивается до 231 МПа после 1 часа отжига при 300°С. Предел текучести сплава Al-Sc-Y-Yb на 30-50 МПа выше, чем в сплаве Al-Sc-Y (таблица 3.2). Для сравнения предел текучести электротехнического алюминия примерно в два раза меньше – 110 МПа для сплава 1350. Оба новых сплава имеют существенно большие прочностные свойства и термическую стабильность [278,279].

Электропроводность по международному стандарту на отожженную медь (IACS) в деформированном и отожженном состояниях сплавов Al-Sc-Y и Al-Sc-Y-Yb, электротехнического алюминиевого сплава 1350 и чистого Al представлена в Таблице 3.3. Электропроводность сплава Al-Sc-Y-Yb с увеличением температуры и времени отжига увеличивается с 54% до 54,9% (отжиг 200°С) и 57,7%IACS (отжиг 300°С), что вызвано уменьшением числа дефектов. Увеличение плотности дисперсоидов, приводящие к росту твердости и предела текучести, так же оказывает существенное влияние на повышение

электропроводности, связанное с обеднением алюминиевой матрицы. При этом электропроводность сплава Al-Sc-Y существенно выше и составляет 60,2-61,5%IACS после отжига при 200-300°C (таблица 3.3).

Таблица 3.2. Механические свойства при одноосном растяжении сплавов Al-Sc-Y и Al-Sc-Y-Yb [278, 279]

Состояние	Al-Sc-Y			Al-Sc-Y-Yb		
	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Деформированное	186±2	201±1	11,8±0,2	212±1	225±1	8,6±0,6
Отжиг 200 °С, 1 ч	178±1	198±1	10,7±0,8	213±1	230±1	8,7±1,2
Отжиг 200 °С, 5 ч	174±1	194±1	12,2±0,4	212±2	228±2	11,5±0,8
Отжиг 200 °С, 7 ч	178±1	200±1	15,1±0,8	211±2	228±2	10,8±0,7
Отжиг 300 °С, 1 ч	179±2	200±2	16,5±0,5	231±1	244±1	7,6±0,8
Отжиг 300 °С, 5 ч	177±2	199±3	15,2±0,4	226±2	240±3	10,8±0,4
Отжиг 300 °С, 7 ч	183±3	202±2	15,8±0,3	226±2	241±2	11,9±0,2

Таблица 3.3. Электропроводность (IACS) сплавов Al-Sc-Y и Al-Sc-Y-Yb в сравнение с чистым Al [167] и электротехническим алюминиевым сплавом 1350 [167]

Состояние	IACS, %			
	Al-Sc-Y	Al-Sc-Y-Yb	Al (99,99%)	1350
Деформированное	59,3	54,0	64,5	61
Отжиг 200 °С, 1 ч	60,2	54,7		
Отжиг 200 °С, 5 ч	60,2	54,9		
Отжиг 200 °С, 7 ч	60,5	54,9		
Отжиг 300 °С, 1 ч	60,8	57,0		
Отжиг 300 °С, 5 ч	61,5	57,7		
Отжиг 300 °С, 7 ч	61,5	57,7		

В комплексе свойств сплав Al-Sc-Y имеет большую электропроводность (61,5%IACS против 61%IACS), чем сплав 1350 и существенно больший предел текучести (183 МПа против 110 МПа) после 7 часов отжига при 300°C. При не критичном снижении электропроводности в сплаве Al-Sc-Y-Yb, в сравнении с

электротехническим алюминиевым сплавом 1350, новый сплав имеет значительно больший предел текучести – 226-231 МПа против 110 МПа для сплава 1350.

3.2.2 Сплав Al-0,2Sc-0,2Y-0,3Er: влияние эрбия и режимов термомеханической обработки.

В параллель сплавам Al-Sc-Y и Al-Sc-Y-Yb, рассмотренным в предыдущем пункте 3.2.1, на примере сплава Al-0,2Sc-0,2Y-0,3Er (Al-Sc-Y-Er) будет показано влияние эрбия и, самое важное, влияние различных режимов термомеханической обработки на структуру и свойства новых проводников [280,281].

Литая структура сплава Al-Sc-Y-Er качественно не отличается от рассмотренных в пункте 3.2.1. Дисперсные эвтектические частицы размером 50-200 нм расположены по границам зерен и дендритных ячеек в виде отдельных частиц и эвтектических колоний сферической формы. Согласно анализу в СЭМ, скандий полностью растворен в алюминиевой матрице, а иттрий и эрбий составляют основу светлых эвтектических частиц (рисунок 3.13). Согласно фазовой диаграмме Al-Er-Y [289] в равновесии с (Al) могут существовать фазы τ_1 ($\text{Al}_{175-76}\text{Er}_{15-22}\text{Y}_{2-10}$) и τ_2 ($\text{Al}_{75-76}\text{Er}_{11-17}\text{Y}_{7-14}$). Состав эвтектической колонии определён как Al-10,6Er-6,7Y (масс.%) или Al-2,0Er-2.35Y (ат.%), что должно соответствовать фазе τ_2 ($\text{Al}_{75-76}\text{Er}_{11-17}\text{Y}_{7-14}$). Содержание скандия, иттрия и эрбия в (Al) составляет примерно 0,2% каждого согласно измерениям в СЭМ [280].

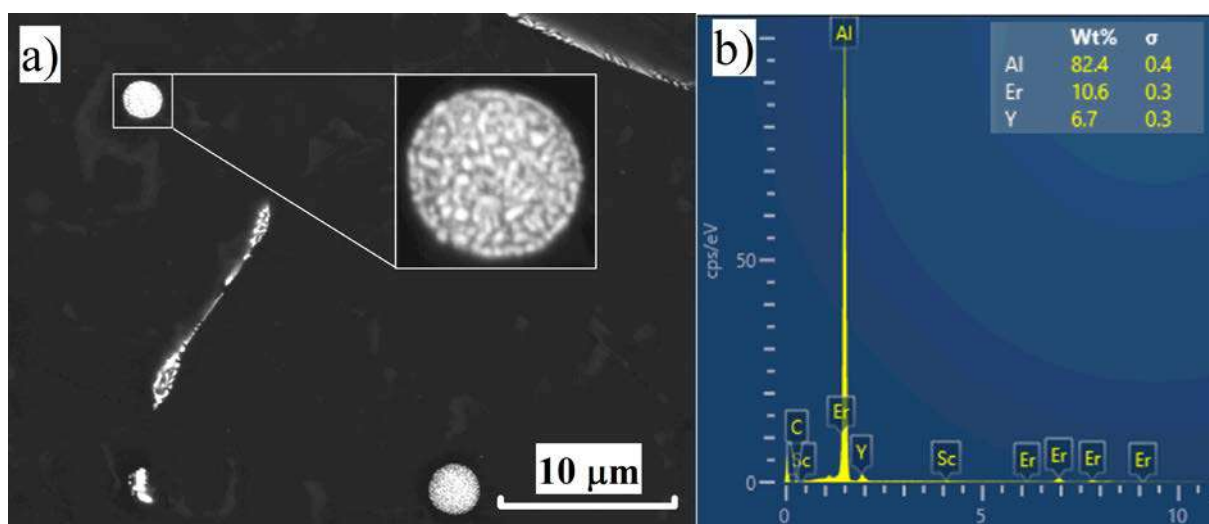


Рисунок 3.13. Микроструктура слитка сплава Al-Sc-Y-Er (a) и спектр с эвтектической колонии (b) [280]

На основе данных, полученных в пункте 3.2.1, о максимальном упрочнении в слитке сплава Al-Sc-Y-Yb после отжига при 300°C выбраны температуры 270, 300 и 330°C для анализа упрочнения в сплаве Al-Sc-Y-Er при отжиге слитка. Зависимости твердости от времени при различных температурах имеют классический вид: повышение температуры отжига приводит к ускорению распада твердого раствора и снижению времени достижения пикового значения твердости (рисунок 3.14). Максимальная твердость 61HV получена после 7 часов отжига при 300°C. Такая же твердость достигнута после 24 часов отжига при 270°C. Отжиг при 270°C все еще не привел к полному распаду твердого раствора – твердость увеличилась примерно с 58 до 61 HV при увеличении времени с 12 часов до 24 часов с продолжающейся тенденцией к росту [280]. Возможный больший эффект в упрочнении при увеличении времени при 270°C является экономически не целесообразным.

Максимальное упрочнение за счет выделения $L1_2$ дисперсоидов фазы $Al_3(Y,Er,Sc)$ достигнуто после 7 часов отжига при температуре 300°C. На рисунке 3.15 представлена микроструктура слитка сплава после отжига, обеспечивающего максимальную твердость. Размер выделений не превышает 10 нм. Частицы фазы $Al_3(Y,Er,Sc)$ выделены на изображениях ПЭМ, на электронограммах присутствуют соответствующие рефлексы, расположенные между основными от решетки (Al) [281]. Также в ПЭМ можно более детально разделить сферические эвтектические колонии и отдельные частицы с фазой τ_2 ($Al_{75-76}Er_{11-17}Y_{7-14}$) кристаллизационного происхождения [280].

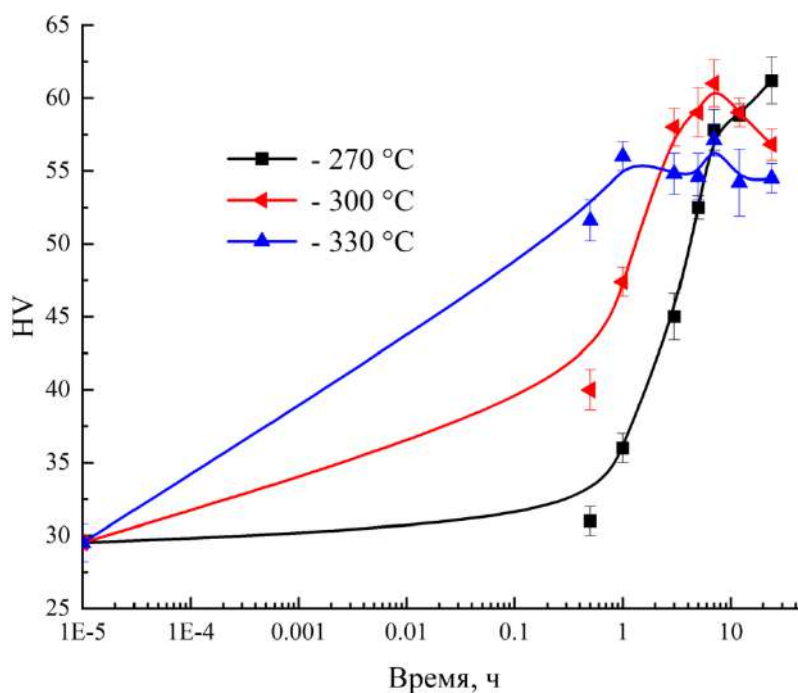


Рисунок 3.14. Зависимости твердости от времени отжига слитка сплава Al-Sc-Y-Er [280]

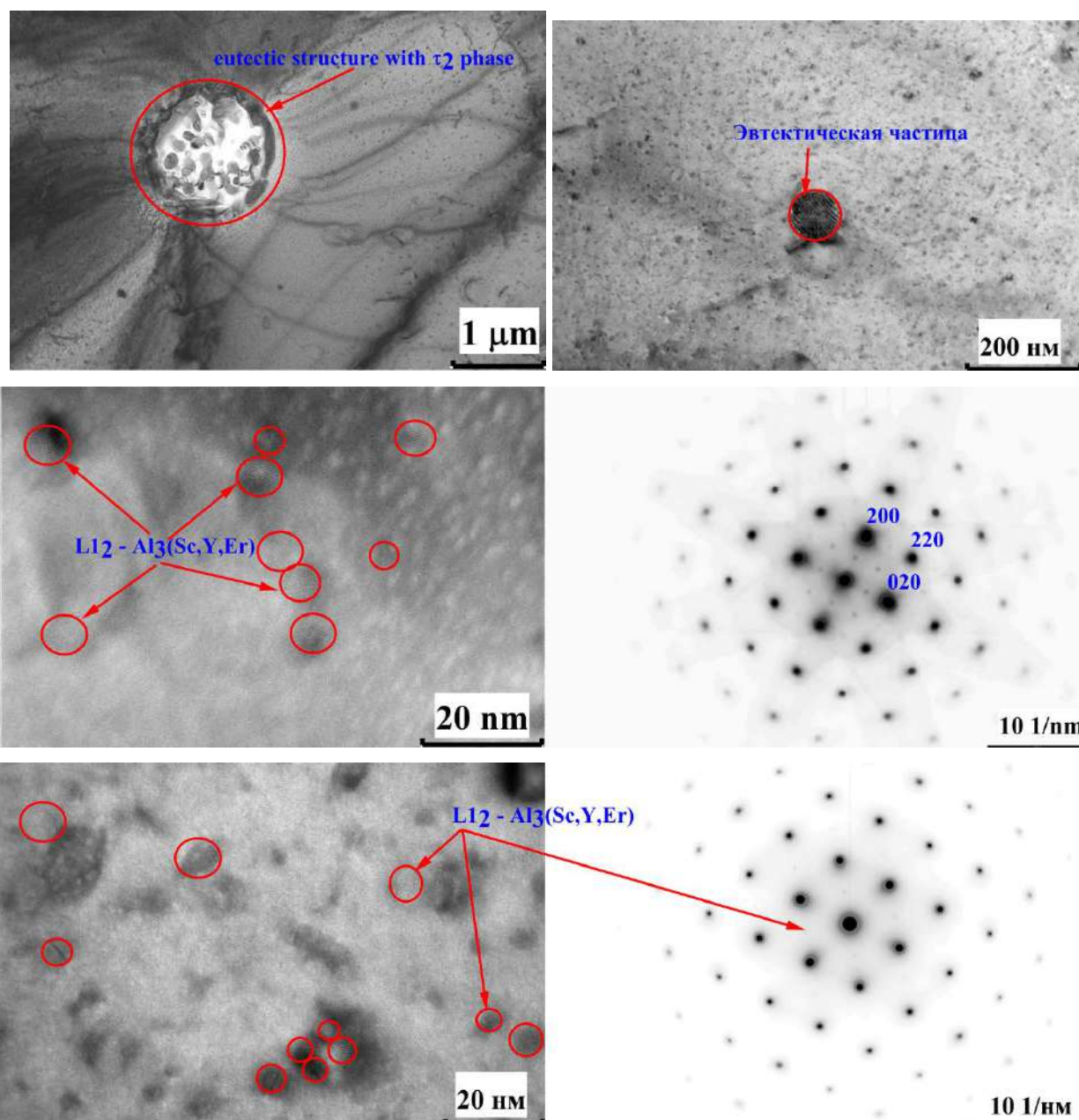


Рисунок 3.15. Микроструктура (ПЭМ) и микроэлектронограммы (оси зон [100] и [110] для изображений при больших увеличениях) сплава Al-Sc-Y-Er после отжига при 300°C в течение 7 часов [280,281]

Далее слитки сплава Al-Sc-Y-Er прокатаны по 4 режимам (P1-P4), схемы которых приведены на рисунке 2.2. Ключевое отличие режимов прокатки - это применение (P2 и P4) или не применение (P1 и P3) перед прокаткой отжига на максимальную твердость, а так же наличие (P3 и P4) или отсутствие (P1 и P2) горячей прокатки в общем цикле получения листа.

На рисунке 3.16 представлена микроструктура и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области в холоднокатанном состоянии на примере листа, полученного по режиму P1. Частицы эвтектики располагаются преимущественно вдоль границ, вытягиваясь в направлении прокатки, при этом нет влияния на микроструктуру листов различных режимов прокатки на данном уровне [281]. Однако, как будет показано далее, есть существенное влияние режимов термодеформационной обработки на твердость и тонкую структуру листов.

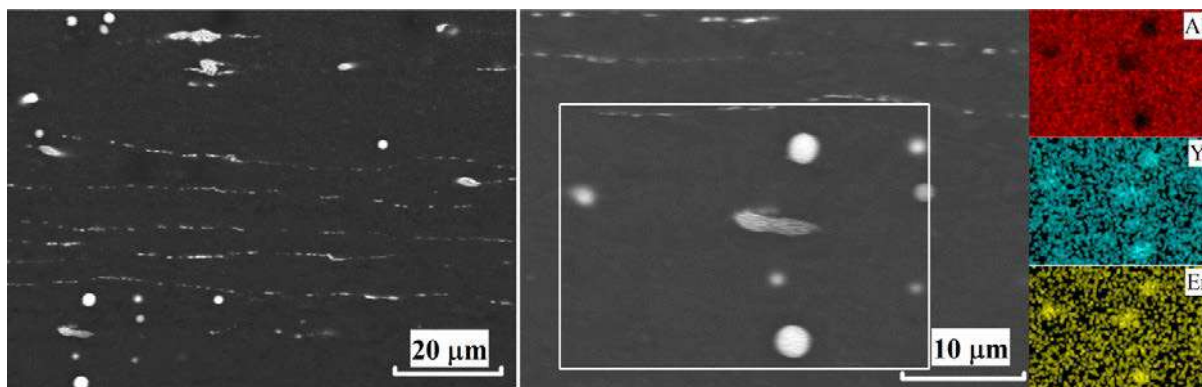


Рисунок 3.16. Микроструктура и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области в холоднокатанном состоянии на примере режима P1 в сплаве Al-Sc-Y-Er [281]

Твердость листов, прокатанных без предварительного отжига (P1 и P3) составила примерно 52 HV. Наличие же в структуре сплавов дисперсоидов перед прокаткой (P2 и P4) привело к существенно большей твердости листов – 60-65 HV (рисунок 3.17).

В листах полученных по режиму P1 (холодная прокатка слитка) происходит существенное упрочнение в процессе отжига после прокатки (рисунок 3.17а). При этом с увеличением температуры с 270°C до 300°C достигается одинаковая максимальная твердость в 66 HV после 7 и 3 часов соответственно. Для сравнения в слитке в процессе отжига при 300°C максимум твердости в 61 HV достигается за 7 часов, а при 270°C – за 24 (рисунок 3.14). Холодная прокатка существенно ускоряет распад (Al), позволяя достигнуть большей твердости в листах, чем в слитке. Накопленные в процессе холодной прокатки дефекты стимулируют упрочнение за счет выделения $L1_2$ дисперсоидов, что говорит о превалировании гетерогенного механизма зарождения. Тот же тезис можно подтвердить по результатам анализа эволюции твердости образцов, полученных по режиму P2. Отжиг листов, отоженных перед прокаткой на максимальную твердость, при температурах 270-300°C приводит к росту твердости на 6-8 HV. Т.е. термического стимула для полного распада твердого раствора при отжиге слитка не достаточно. В

совокупности с последующей холодной прокаткой и отжигом при 300°C в течение 5-7 часов сплав демонстрирует максимальную твердость в 68 HV. В процессе отжига при 330°C также наблюдается некоторое упрочнение, которое после 1 часа перекрывают процессы полигонизации, приводящие к снижению твердости, в совокупности с укрупнением дисперсоидов [281].

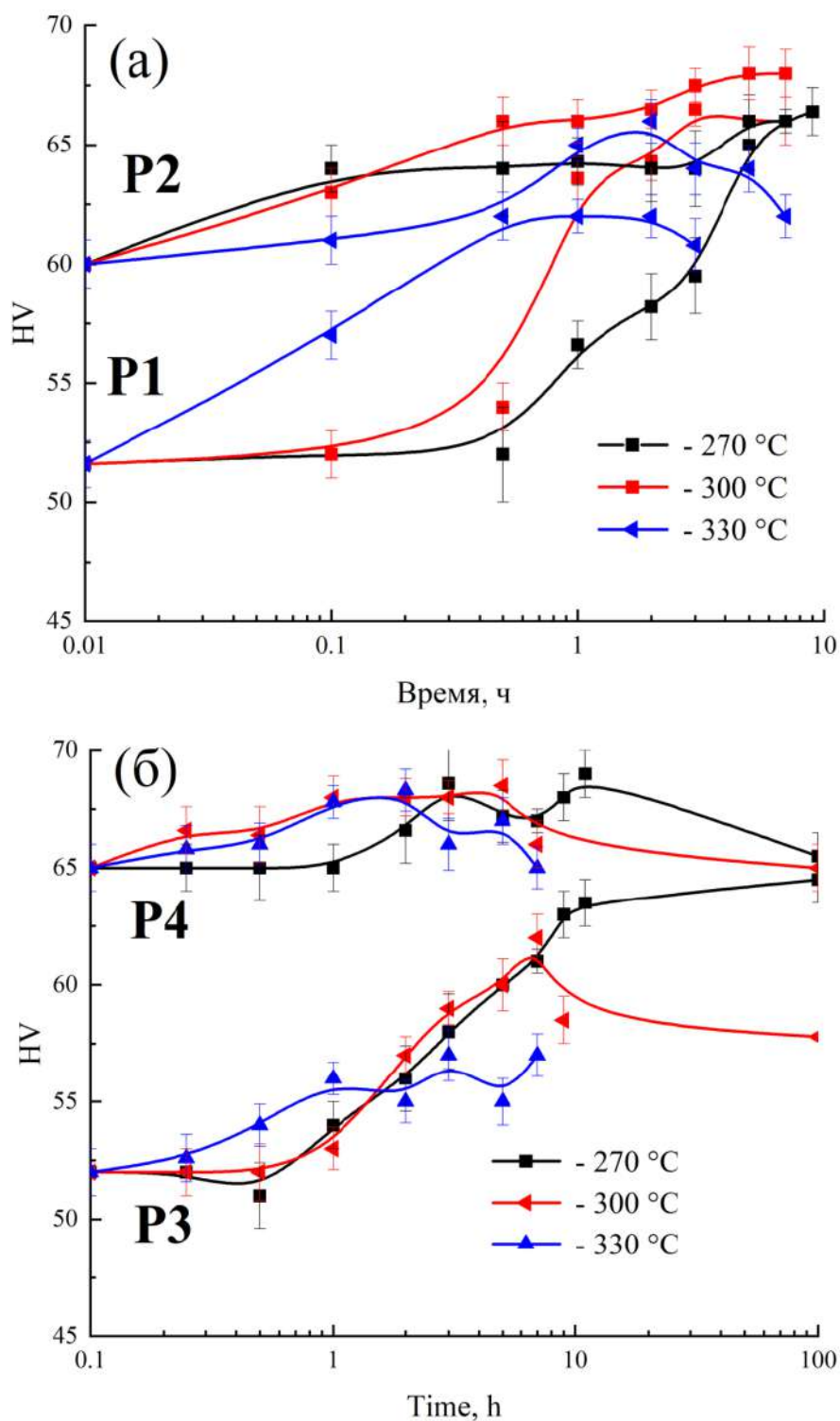


Рисунок 3.17. Зависимости твердости от времени отжига листов сплава Al-Sc-Y-Er [280,281]

Предварительный отжиг и горячая прокатка (Р4) привели к полному распаду твердого раствора, достижению максимальной твердости и ее стабильности в процессе пост деформационного отжига при 270-330°C вплоть до 100 часов выдержки (рисунок 3.176). Наличие дисперсоидов является эффективным стопором дислокаций, что препятствует разупрочнению, связанному с возвратом и полигонизацией. Наличие только горячей прокатки в режиме Р3 (без предварительного отжига) не достаточно для эффективного и полного распада твердого раствора (рисунок 3.176). В результате только последующий отжиг приводит к интенсивному росту твердости. Максимальный прирост твердости отмечен после 100 часов отжига при 270°C, когда твердость составила 64,5HV (рисунок 3.176). При более высоких температурах отжига 300-330°C процессы полигонизации превалируют над упрочнением и уровень твердости соответствует более низким значениям в 55-62 HV. Как общее промежуточное заключение можно отметить, что все 4 режима термомеханической обработки могут обеспечить высокую твердость 57-68 HV и термическую стабильность сплава вплоть до 100 часов при 300°C. Максимальную твердость 68 HV в кратчайшее время 2-3 часа при всех температурах обеспечивает режим Р4, включающий предварительный отжиг, горячую и холодную прокатку [280].

Тонкая структура сплава Al-Sc-Y-Er полученного по режимам Р3 и Р4 с последующим отжигом при 300°C в течение 7 часов представлена на рисунках 3.18 и 3.19. Микроструктура листа сплава Al-Sc-Y-Er, полученного по режиму Р3 (горячая и холодная прокатка) представлена неоднородной полигонизованной структурой с размером субзерен в интервале 500-2000 нм (рисунок 3.18). Размер и распределение L_{12} -Al₃(Y,Er,Sc) дисперсоидов также неоднородны. Диаметр дисперсоидов находится в интервале 5-15 нм. Электронограмма в оси зоны [110] подтверждает наличие L_{12} -дисперсодидов [280].

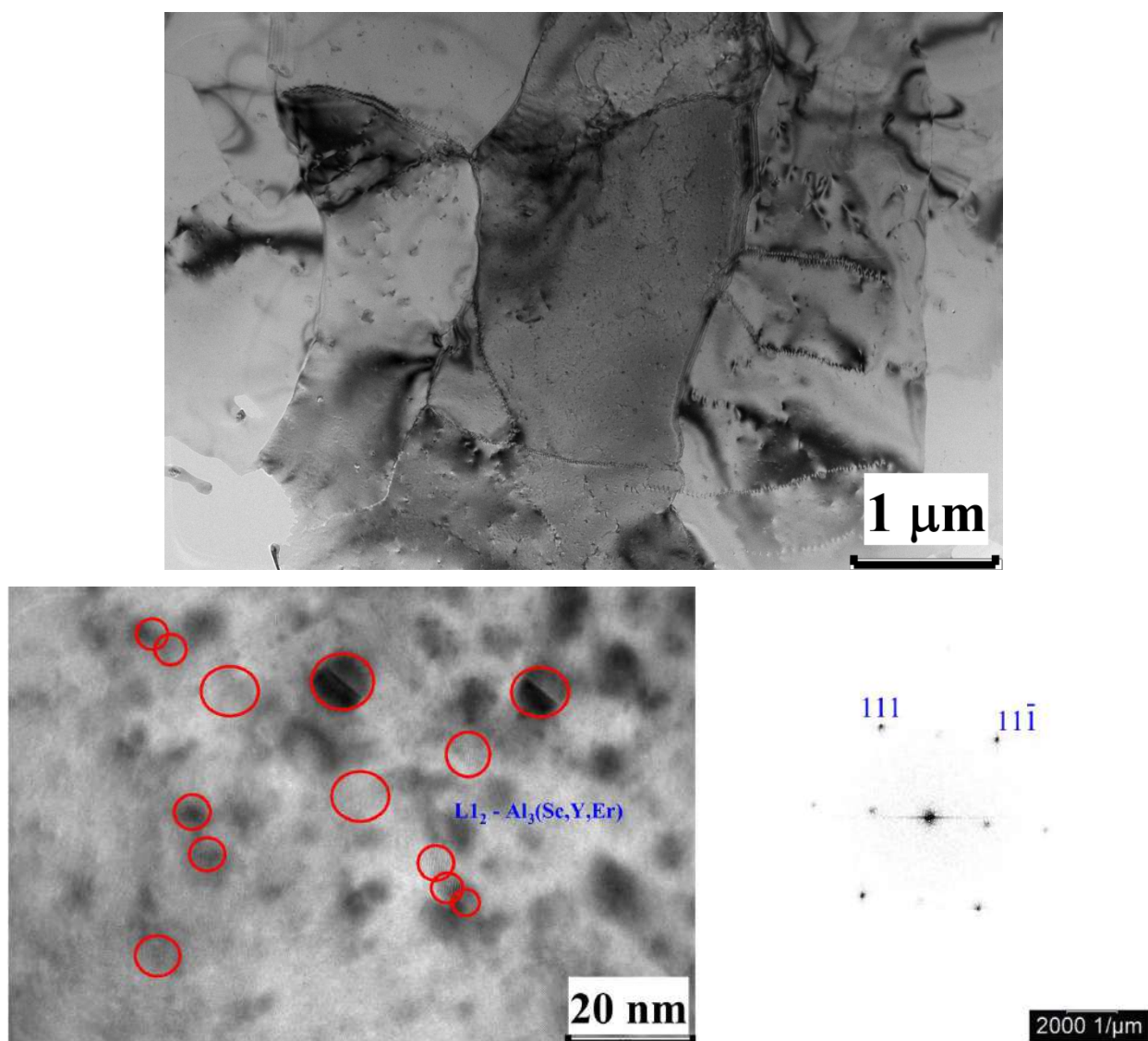


Рисунок 3.18. Микроструктура (ПЭМ) и микроэлектронограмма в оси зоны [110] листа сплава Al-Sc-Y-Er полученного по режиму P3 после отжига при 300°C в течение 7 часов [280]

Существенно более однородная структура получена в сплаве Al-Sc-Y-Er после отжига, горячей и холодной прокатки (P4) и последующего отжига при 300°C в течение 7 часов. Пост деформационный отжиг сформировал однородную полигонизованную структуру с размером субзерен 800 ± 50 нм. Форма, размер и распределение L_{12} -дисперсидов в листе P4 (рисунок 3.19) не изменились в сравнение с тонкой структурой слитка отожженного на максимальную твердость перед прокаткой (рисунок 3.15). L_{12} -дисперсоды определяют контроль за однородностью субструктуры листов. В листах сплава Al-Sc-Y-Er, полученных по режиму P4 получена существенно более однородная и дисперсная структура, что и определило их более высокую твердость (рисунок 3.17) [280].

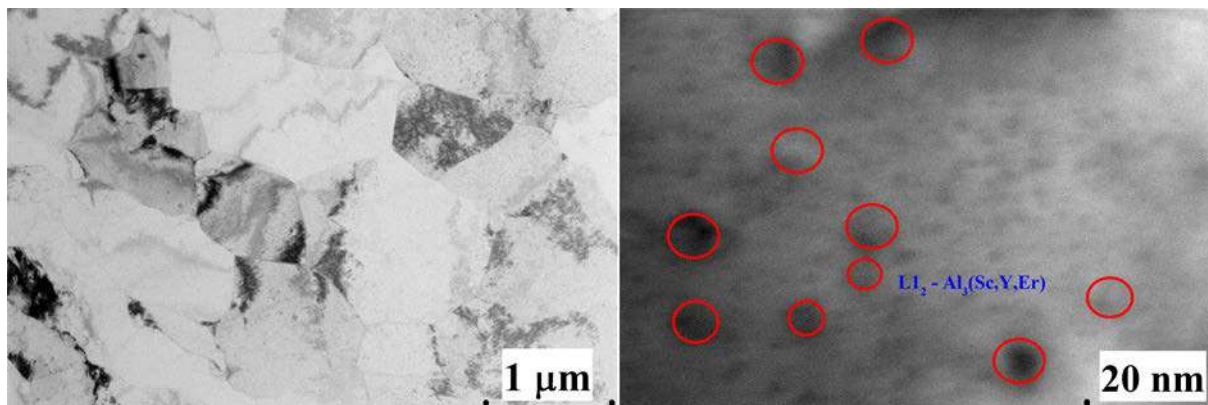
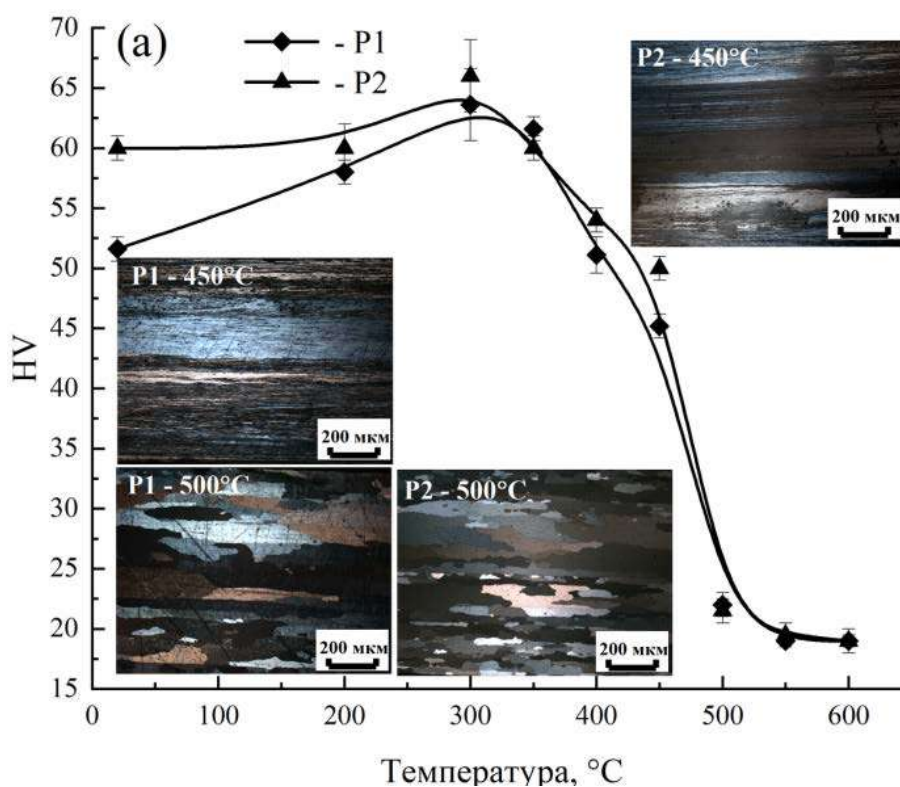


Рисунок 3.19. Микроструктура (ПЭМ) листа сплава Al-Sc-Y-Er полученного по режиму P4 после отжига при 300°C в течение 7 часов [280]

На рисунке 3.20 представлены зависимости твердости от температуры одночасового отжига и зеренная структура листов в интервале температур рекристаллизации. Отжиг листов до 300°C уже рассмотрен выше. В процессе отжига до 450°C в сплаве Al-Sc-Y-Er сохраняется нерекристаллизованная структура, при этом твердость снижается не существенно до 45-50 HV в листах, полученных по всем режимам. Резкое снижение твердости до примерно 20HV происходит после одночасового отжига при 500°C, когда структура полностью рекристаллизуется. При этом, вне зависимости от режима получения листа, сплав демонстрирует высокую термическую стабильность до 400°C, твердость составляет 50-57 HV [280,281].



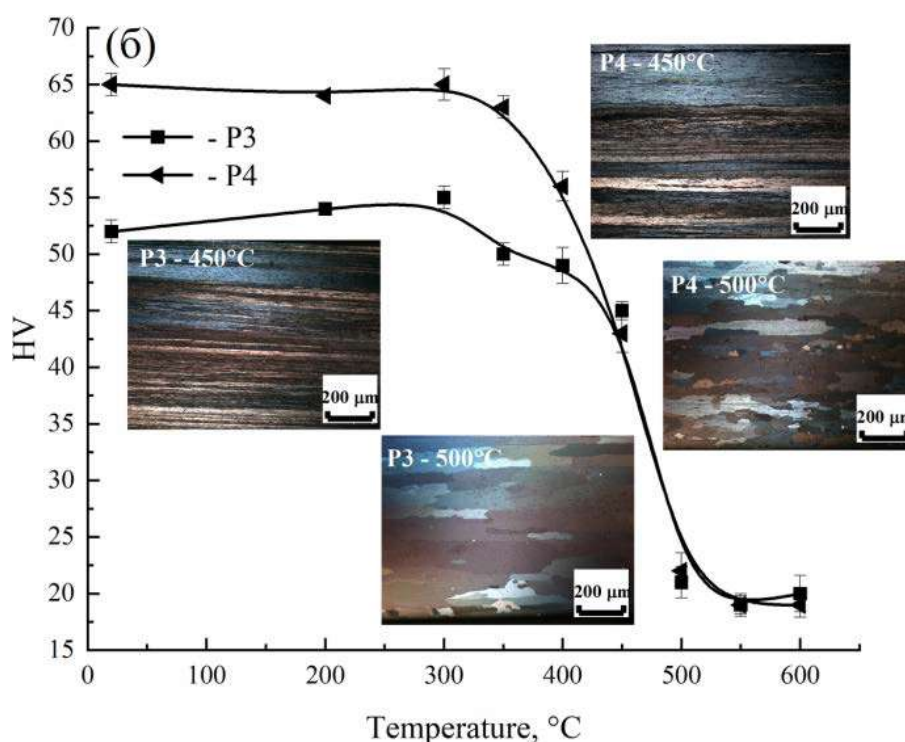


Рисунок 3.20. Зависимости твердости от времени отжига 1 мм листов сплава Al-Sc-Y-Er при температурах 100-600 °C в течение 1 часа и зеренная структура после отжига при 450и 500°C [280,281]

В таблице 3.4 представлены результаты испытаний на одноосное растяжение образцов сплава Al-Sc-Y-Er, полученные по разным режимам. После прокатки слитка без предварительного отжига (режимы P1,P3) предел текучести листа в деформированном состоянии составил 160-167 МПа при хорошей пластичности 8-11%. В процессе отжига при 300 °C предел текучести увеличивается до 192 МПа (P1) и 184 МПа (P3) через 4 часа. Дальнейшее увеличение времени отжига до 100 ч существенно не снижает предел текучести. Предварительно отожженный перед прокаткой лист (P2 и P4) имеет предел текучести 190-195 МПа. С увеличением времени отжига при 300 °C с 1 до 7 часов предел текучести практически не изменяется, а после 100 ч незначительно снижается до 180 МПа (P2) и 185 МПа (P4). При этом относительное удлинение с увеличением времени отжига растет до примерно 14%, за счет обеднения (Al) и уменьшения концентрации дефектов. По тем же причинам происходит рост электропроводности в листах с увеличением времени отжига при 300 °C (Таблица 3.4). При этом наименьшее снижение предела текучести со 190 МПа до 185 МПа получено в листах P4, в которых достигнуто максимальная электропроводность 61%IACS (таблица 3.5) после 100 часов отжига при 300°C. 100 часовой отжиг выравнивает электропроводность нового сплава с электропроводностью электротехнического сплава 1350 (A5E), который имеет

существенно меньший предел текучести 110 МПа. Режим Р2 и Р4 с предварительным отжигам способствуют более полному распаду раствора и повышению электропроводности (таблица 3.5). В результате наилучшего сочетания предела текучести (185 МПа) и электропроводности (61%IACS) в сплаве Al-Sc-Y-Er удалось достигнуть после термомеханической обработки по режиму Р4 (отжиг, горячая и холодная прокатка) и последующего 100-часового отжига при 300°C [280,281].

Таблица 3.4. Механические свойства при одноосном растяжении листов сплавов Al-Sc-Y-Er [280,281]

Состояние	P1			P2		
	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Деформированное	167±1	174±1	11±1	195±1	205±1	7±1
Отжиг 300 °С, 1 ч	186±2	198±2	8±1	198±3	212±2	7±2
Отжиг 300 °С, 4 ч	192±2	204±1	9±1	195±2	210±1	13,5±1,5
Отжиг 300 °С, 7 ч	190±1	205±1	12±4	194±1	210±1	12,1±0,5
Отжиг 300 °С, 100 ч	189±1	205±1	13±1	180±1	197±1	12,8±0,8
	P3			P4		
Деформированное	160±1	166±1	8±2	190±1	200±1	9±3
Отжиг 300 °С, 1 ч	166±1	178±1	8,5±1,5	193±2	209±1	5,8±0,4
Отжиг 300 °С, 4 ч	184±1	201±1	12,2±0,3	196±2	211±4	12,3±0,2
Отжиг 300 °С, 7 ч	181±1	202±2	15±2	191±3	207±3	14±2
Отжиг 300 °С, 100 ч	178±2	197±3	15±2	185±4	202±3	12,8±0,5

Таблица 3.5. Электропроводность листов сплава Al-Sc-Y-Er [280,281] в сравнение с Al и электротехническим сплавом 1350 (A5E)

Состояние	IACS, %					
	P1	P2	P3	P4	Al	1350
Деформированное	54,4	58,1	55,0	57,6	64,5	61
Отжиг 300 °С, 1 ч	57,7	59,0	57,8	59,1		
Отжиг 300 °С, 4 ч	59,4	59,8	59,9	59,5		
Отжиг 300 °С, 7 ч	59,6	60,1	60,0	59,7		
Отжиг 300 °С, 100 ч	59,8	60,5	60,1	61,0		

3.2.3 Сплавы Al-0,05Sc-0,3Yb-0,3Er и Al-0,2Sc-0,3Yb-0,3Er: влияние содержания скандия.

В данном пункте на примере сплава с добавками иттербия и эрбия показано влияние содержания скандия [282]. Получены сплавы с тем же содержанием скандия 0,2% и со сниженным в 4 раза – 0,05%.

Микроструктуры и рентгенограммы слитков сплавов Al-0,05Sc-0,3Yb-0,3Er (Al-005Sc-Yb-Er) и Al-0,2Sc-0,3Yb-0,3Er (Al-02Sc-Yb-Er) представлены на рисунке 3.21. Микроструктура сплавов качественно не имеет отличий от микроструктуры ранее рассмотренных композиций. Скандий полностью (0,05 или 0,2%) растворяется в (Al), содержание иттербия и эрбия определено методом микрорентгеноспектрального анализа в СЭМ в количестве 0,2-0,3%. Часть эрбия и иттербия идет на образование эвтектической фазы $Al_3(Er,Yb)$ размером 50-200 нм. В данном случае иттербий и эрбий замещают друг друга в частицах фаз Al_3Er и Al_3Yb . Рентгеновские данные подтверждают наличие в структуре частиц фазы $Al_3(Er,Yb)$ (рисунок 3.21с) [282].

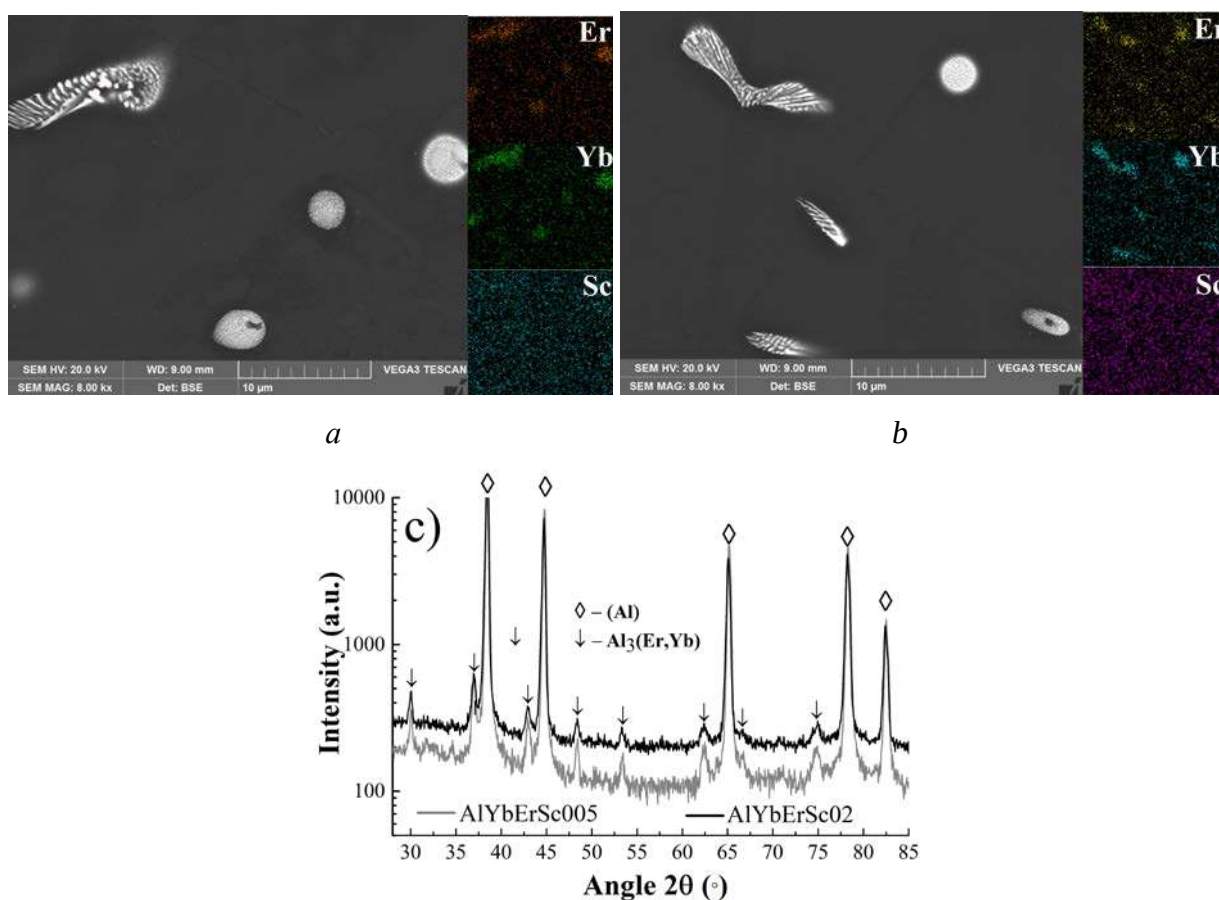


Рисунок 3.21. Микроструктуры (a,b) и рентгенограммы (c) слитков сплавов Al-005Sc-Yb-Er (a) и Al-02Sc-Yb-Er (b) [282]

На основании данных предыдущих пунктов о температуре 300°C как наиболее эффективной для упрочнения сплавов Al-0,2Sc-(Y,Er,Yb) образцы сплавов Al-005Sc-Yb-Er и Al-02Sc-Yb-Er отжигали при данной температуре в течение разного времени. Полученные зависимости твердости от времени отжига при 300°C представлены на рисунке 3.22. Растворенный скандий в количестве 0,2% в сравнение с 0,05% в (Al) практически не оказывает влияния на твердость слитков – 36HV и 32HV. Наличие же большего количества скандия совместно с иттербием и эрбием приводит к существенному упрочнению в процессе отжига. Твердость сплава Al-02Sc-Yb-Er через 2 часа отжига достигает максимального значения твердости в 74 HV, затем незначительно снижается и стабилизируется на уровне 66HV до 24 часов отжига (рисунок 3.22). В то же время твердость сплава Al-005Sc-Yb-Er возрастает всего на 9HV до 41HV [282].

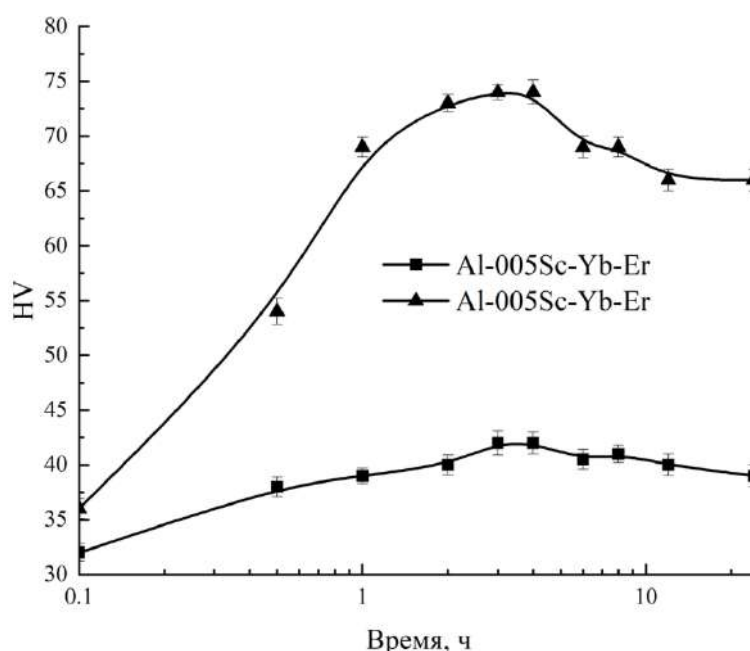


Рисунок 3.22. Зависимости твердости от времени отжига слитков сплавов Al-005Sc-Yb-Er и Al-02Sc-Yb-Er при температуре 300°C [282]

Первые два изображения ПЭМ сплава Al-02Sc-Yb-Er после отжига при 300°C в течение 3 часов представляют частицы эвтектической фазы $A_3(\text{Er,Yb})$, расположенные по границам зерен (рисунок 3.23a) и дендритных ячеек в виде сферических эвтектик (рисунок 3.23b). В матрице (Al) однородно распределены L_{12} -дисперсоиды фазы $\text{Al}_3(\text{Er,Yb,Sc})$ размером 4-8 нм (рисунок 3.23c). Состав и решетка дисперсоидов подтверждены точечным микрорентгеноспектральным анализом и электронограммами (вставки на рисунке 3.23c). Соотношение Yb/Er/Sc составило 3/1.8/1.3 согласно спектру [282].

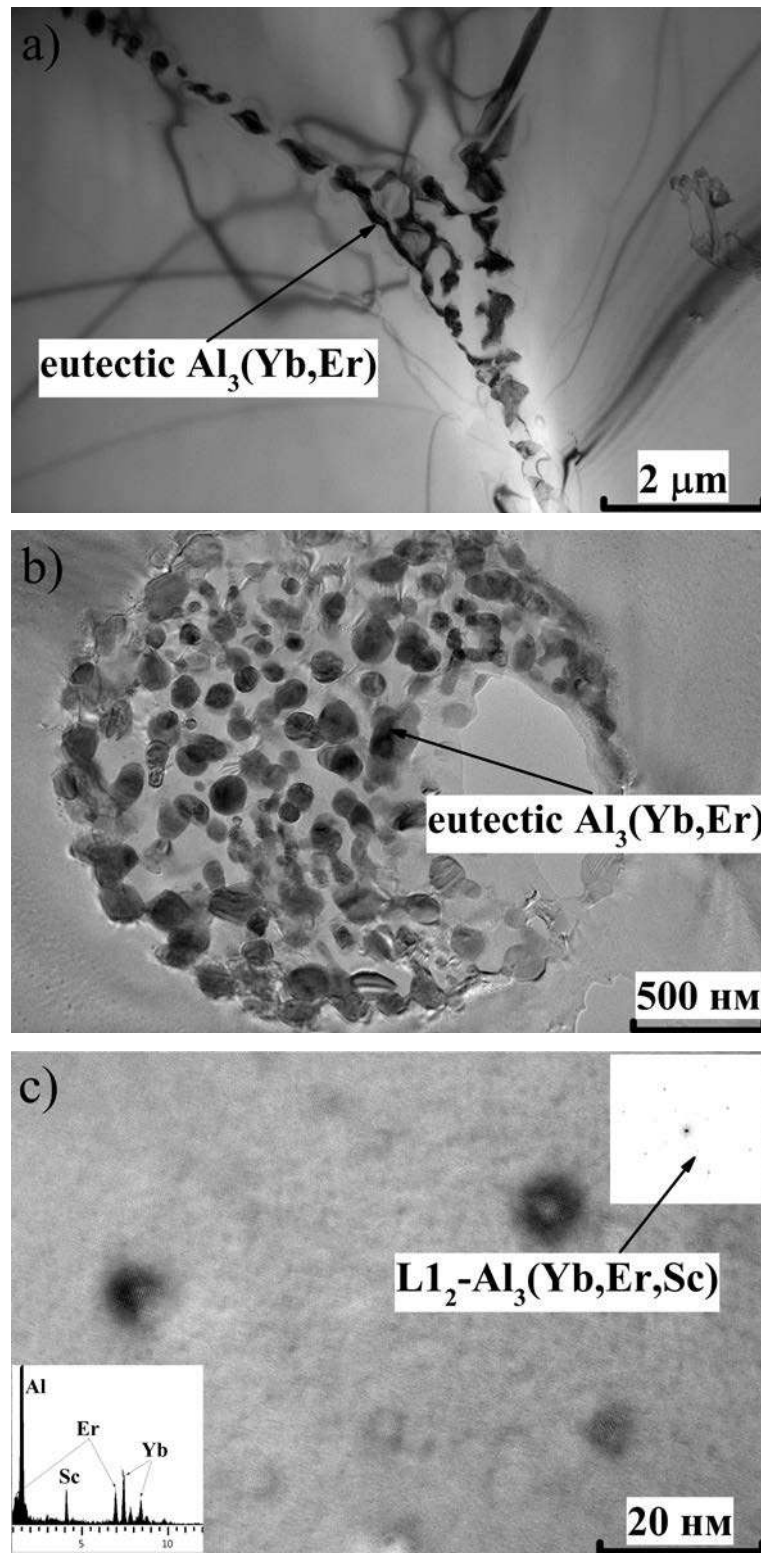
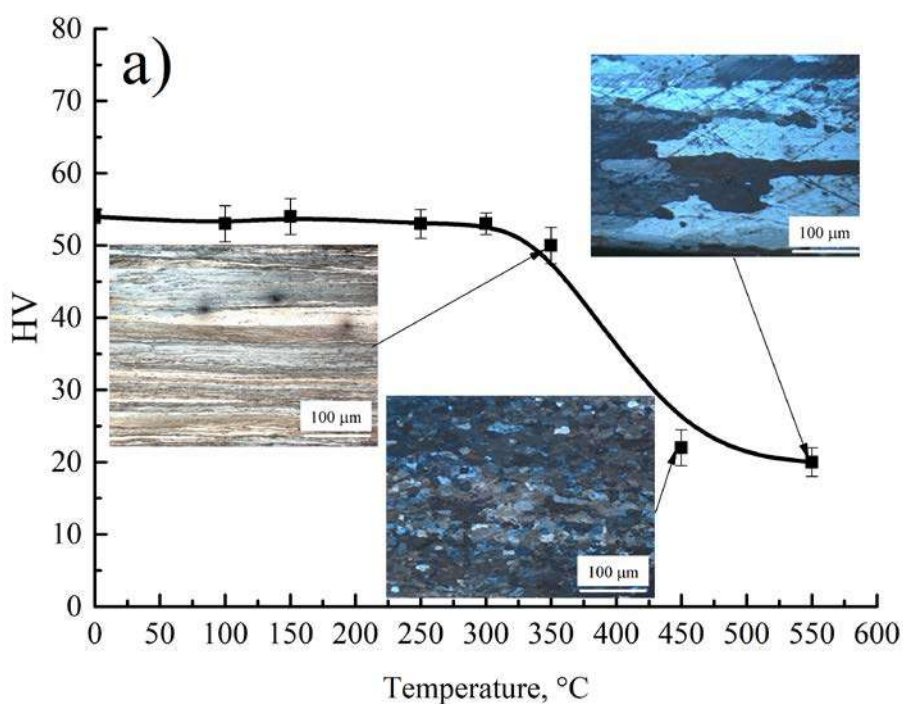


Рисунок 3.23. Микроструктура (ПЭМ), микроэлектронограмма в оси зоны [110] и спектр с дисперсида сплава Al-02Sc-Yb-Er после отжига при 300°C в течение 3 часов [282]

После отжига обеспечивающего максимальную твердость (300°C, 3 часа) слитки сплавов прокатаны по режиму Р4 (отжиг, горячая и холодная прокатка).

Твердость сплавов Al-005Sc-Yb-Er и Al-02Sc-Yb-Er после прокатки составила 55 и 73HV соответственно. Твердость обоих сплавов практически не изменяется после часового отжига до 350°C, а структура при этом сохраняется нерекристаллизованной (рисунок 3.24). Увеличение температуры отжига сплава Al-005Sc-Yb-Er до 450°C приводит к полному прохождению рекристаллизации и снижению твердости до примерно 20HV (рисунок 3.24а). Столь низкая твердость говорит о том, что дисперсоиды в структуре коагулировали и растворились почти полностью, ввиду малого их количества. В сплаве же Al-02Sc-Yb-Er после часа отжига при 450°C твердость сохраняется на высоком уровне 50 HV с нерекристаллизованной структурой (рисунок 3.24b). Полностью рекристаллизация в сплаве Al-02Sc-Yb-Er проходит после часа отжига при 550°C, когда твердость снижается до примерно 22HV.



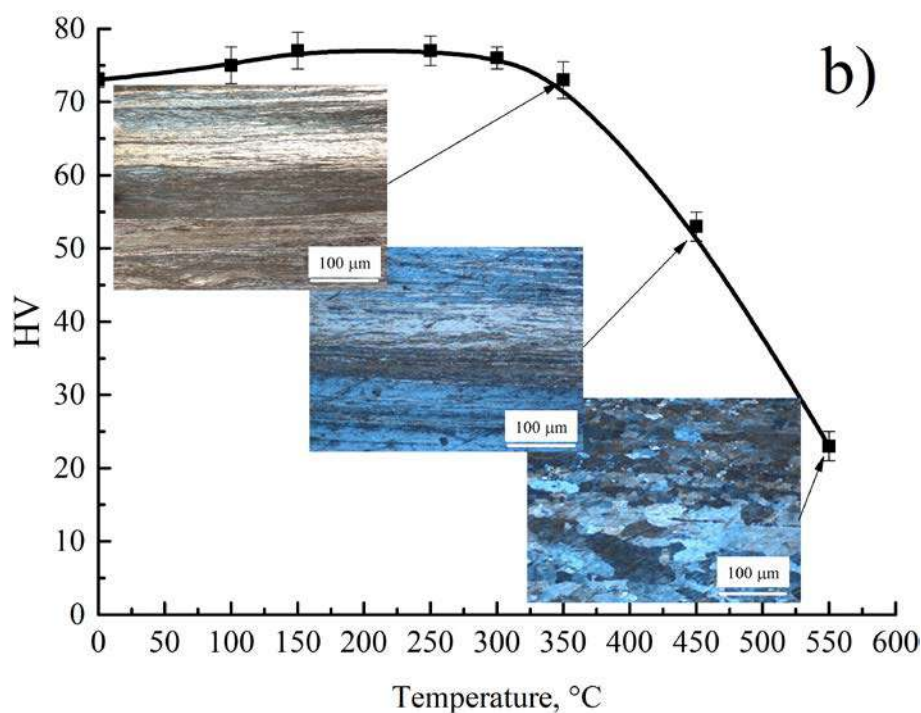


Рисунок 3.24. Зависимости твердости от времени отжига 1 мм листов сплавов Al-005Sc-Yb-Er (a) и Al-02Sc-Yb-Er (b) при температурах 100-550 °C в течение 1 часа и зеренная структура после отжига при 350, 450и 550°C [282]

Более детально процессы, протекающие при отжиге холоднодеформированных листов, изучены по измерению внутреннего трения (Q^{-1}) [282], которое является структурно чувствительным фактором к изменению плотности дислокаций в материале [290]. Пики на температурных зависимостях внутреннего трения (ТЗВТ) иллюстрируют процессе возврата, полигонизации и рекристаллизации, которые сопровождаются изменением плотности дислокаций в материале [291,292]. Фон Q^{-1} в деформированном материале существенно выше, чем отожженном из-за большей плотности дислокаций [292].

ТЗВТ исследуемых сплавов Al-005Sc-Yb-Er и Al-02Sc-Yb-Er в интервале температур 30-400°C при различных частотах 0,3-30Гц представлены на рисунке 3.25. Рекристаллизационный псевдо-пик внутреннего трения в исследуемом интервале температур не обнаружен, что согласуется с результатами измерения твердости и изучения структуры листов после 1 часа отжига. Фон внутреннего трения также зависит от частоты вибраций при измерении [291]. Результат измерения энергия активации (H) и характеристического времени релаксации (τ_0) фона внутреннего трения в деформированном состоянии представлены в таблице 3.6. Расчетные значения $H = 0,74-0,8$ эВ и $\tau_0 = 1,9 \cdot 10^{-10}-3,1 \cdot 10^{-11}$ с являются типичными для дислокационного скольжения –

снижения плотности дислокаций связанного с протеканием рекристаллизации. Однако рекристаллизация в образцах протекает при более высоких температурах [282].

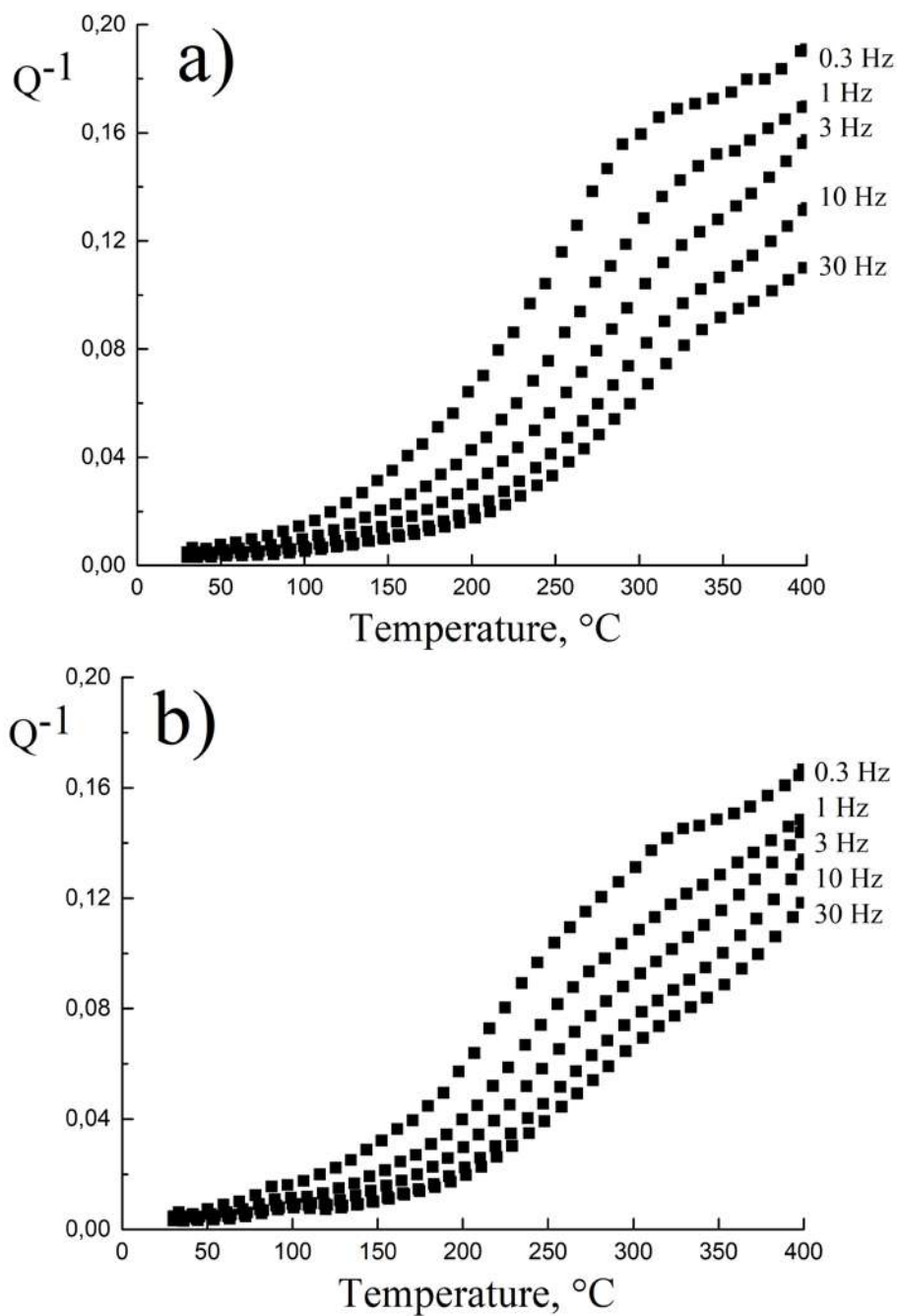
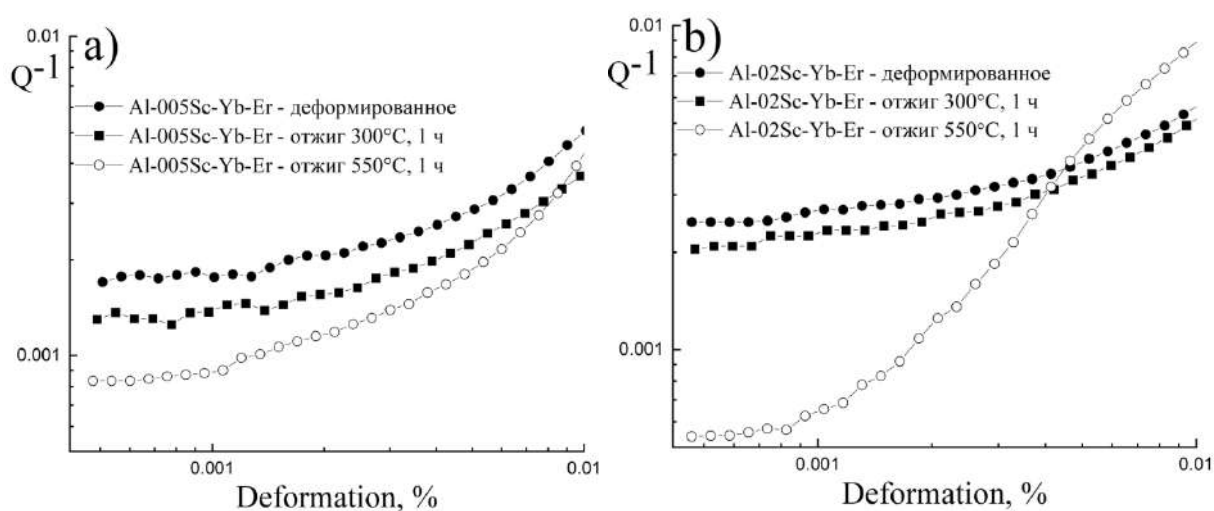


Рисунок 3.25. ТЗВТ листов сплавов Al-005Sc-Yb-Er (a) и Al-02Sc-Yb-Er (b) [282]

Таблица 3.6. Энергия активации (H) и характеристическое время релаксации (τ_0) фона внутреннего трения в деформированном состоянии [282]

Сплав	H, эВ	τ_0 , с
Al-005Sc-Yb-Er	$0,74 \pm 0,11$	$1,9 \cdot 10^{-10}$
Al-02Sc-Yb-Er	$0,80 \pm 0,11$	$3,1 \cdot 10^{-11}$

В процессе отжига деформированных сплавов Al-005Sc-Yb-Er и Al-02Sc-Yb-Er могут протекать не только процессы разупрочнения. Рост твердости листов в процессе отжига при 100-350 °C может быть объяснен довыделением $L1_2$ дисперсоидов из-за повышенной за счет прокатки концентрации дефектов в структуре. Аналогичные результаты отмечены в сплаве Al-Sc-Y-Yb (пункт 3.2.2). Такое поведение сплавов можно объяснить характером изменения фона внутреннего трения в зависимости от деформации. Деформационные зависимости внутреннего трения для сплавов Al-005Sc-Yb-Er, Al-02Sc-Yb-Er и Al-Sc-Y-Yb в деформированном, отожженном при 300°C в течение 1 часа (пик твердости) и полностью рекристаллизованном после отжига при 500°C в течение часа состояниях представлены на рисунке 3.25. Фон внутреннего трения в отожженном при 300°C сплаве Al-005Sc-Yb-Er существенно снизился (рисунок 3.25a), а твердость существенно не изменилась (рисунок 3.25d) в сравнение со сплавами с большим скандием Al-02Sc-Yb-Er и Al-Sc-Y-Yb (рисунок 3.25b,c). Более слабое снижение фона внутреннего трения и, соответственно, больший прирост твердости отмечен в сплаве Al-Sc-Y-Yb в отожженном при 300°C в течение 1 часа [282].



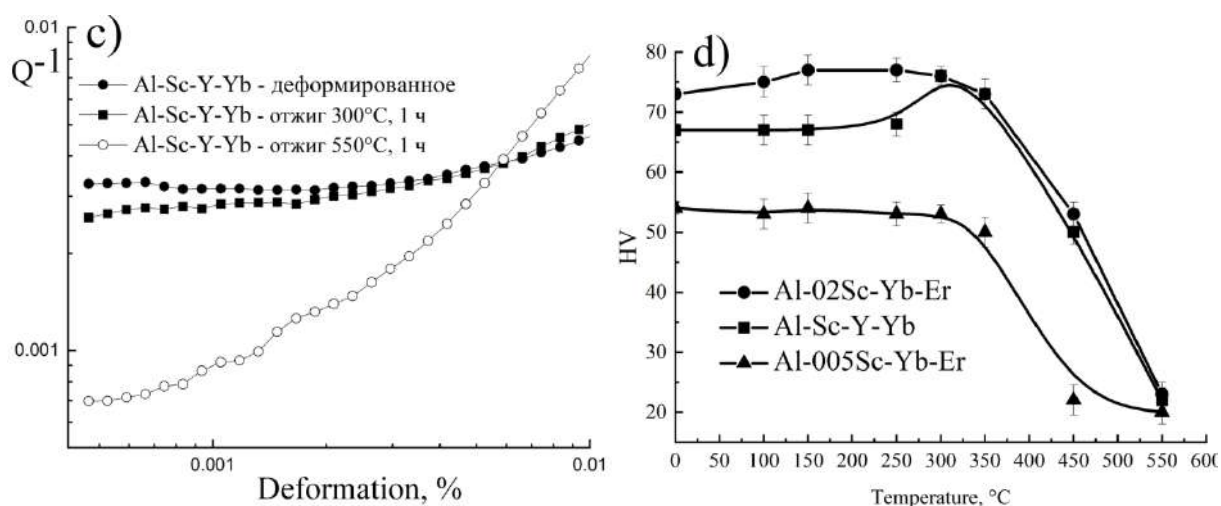


Рисунок 3.25. Деформационные зависимости Q^{-1} для сплавов Al-005Sc-Yb-Er (a), Al-02Sc-Yb-Er (b) и Al-Sc-Y-Yb (c) и температурные зависимости твердости HV(d) [282]

Листы сплавов Al-005Sc-Yb-Er и Al-02Sc-Yb-Er отжигали при 150-300°C в течение разного времени до 7 часов. Твердость сплава Al-005Sc-Yb-Er не изменилась от деформированного состояния при увеличении времени отжига при всех температурах (рисунок 3.26). В сплаве Al-02Sc-Yb-Er был небольшой рост твердости с возвратом к твердости исходного деформированного состояния после 7 часов отжига при 200-300°C. Пик твердости в сплаве Al-02Sc-Yb-Er сдвинут с 3 до 0,5 часа с увеличением температуры со 150 до 300°C. Термическая стабильность обоих сплавов высокая [282].

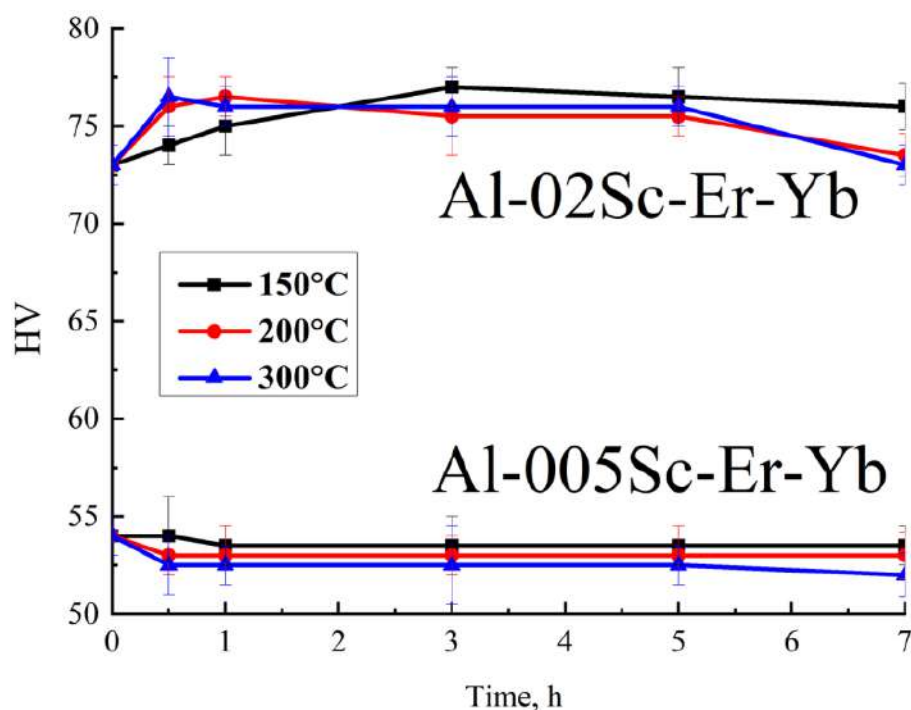


Рисунок 3.26. Зависимости твердости от времени отжига сплавов Al-005Sc-Yb-Er и Al-02Sc-Yb-Er при разных температурах [282]

Результаты испытаний на растяжение достаточно хорошо коррелируют с твердостью. Предел текучести сплава Al-005Sc-Yb-Er в деформированном состоянии составляет 173 МПа и снижается до 153-162 МПа после отжига при 200-300°C в течение 7 часов. Длительный 100-часовой отжиг листов Al-005Sc-Yb-Er снижает предел текучести почти на 30 МПа до 142 МПа (таблица 3.7), однако при этом максимально возрастает электропроводность до 60,9%IACS (таблица 3.8). Хорошего сочетания прочности и пластичности в малолегированном сплаве Al-005Sc-Yb-Er можно достигнуть после 2 часов отжига при 200°C: $\sigma_{0,2} = 162$ МПа при 60,2%IACS, что по пределу текучести существенно выше, чем в сплаве 1350 (A5E) и немного ниже по электропроводности (таблица 3.7). Сплав Al-02Sc-Yb-Er демонстрирует существенно большие прочностные характеристики при меньшей электропроводности, так же как ранее рассмотренные комплекснолегированные сплавы. В деформированном состоянии предел текучести сплава Al-02Sc-Yb-Er составляет 222 МПа при минимальной электропроводности 53,5%IACS (таблицы 3.7 и 3.8). Часовой отжиг при 300°C приводит к приросту предела текучести до 231 МПа за счет дораспада твердого раствора. Этот же процесс в совокупности со снижением плотности дефектов повышает электропроводность до 54,9%IACS. Термическая стабильность сплава Al-02Sc-Yb-Er существенно выше – предел текучести после 100 часов отжига при 300°C снизился всего на 10 МПа до 212 МПа, а электропроводность при этом достигла максимума в 57,7%IACS. Хорошего сочетания прочности и электропроводности в сплаве Al-02Sc-Yb-Er можно достигнуть за меньшее время (7 часов при 300°C): $\sigma_{0,2} = 222$ МПа при 56,1%IACS.

Таблица 3.7. Механические свойства при одноосном растяжении листов сплавов Al-005Sc-Yb-Er и Al-02Sc-Yb-Er [282]

Состояние	Al-005Sc-Yb-Er			Al-02Sc-Yb-Er		
	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %
Деформированное	173±1	184±2	9,0±0,9	222±2	233±2	5,8±1,2
Отжиг 200 °C, 1 ч	169±1	180±1	9,8±0,3	219±3	233±3	8,7±1,2
Отжиг 200 °C, 5 ч	166±4	175±4	5,8±0,4	217±2	228±2	7,2±1,4
Отжиг 200 °C, 7 ч	162±1	172±1	8,7±0,3	221±2	234±2	7,3±0,8
Отжиг 300 °C, 1 ч	154±1	164±1	9,7±1,5	231±3	242±4	3,6±0,5
Отжиг 300 °C, 5 ч	156±4	167±3	9,7±1,2	216±4	232±1	5,8±1,4
Отжиг 300 °C, 7 ч	153±1	164±1	12,8±0,6	222±2	233±1	4,4±0,7
Отжиг 300 °C, 100 ч	142±2	155±3	13,5±0,4	212±2	228±4	4,8±0,3

Таблица 3.8. Электропроводность листов сплавов Al-005Sc-Yb-Er и Al-02Sc-Yb-Er [282] в сравнение с Al и электротехническим сплавом 1350 (A5E)

Состояние	IACS, %			
	Al-005Sc-Yb-Er	Al-02Sc-Yb-Er	Al	1350 (A5E)
Деформированное	59,1	53,5	64,5	61
Отжиг 200 °С, 1 ч	59,1	54,8		
Отжиг 200 °С, 5 ч	59,1	55,4		
Отжиг 200 °С, 7 ч	60,2	55,4		
Отжиг 300 °С, 1 ч	60,2	54,9		
Отжиг 300 °С, 5 ч	60,2	56,1		
Отжиг 300 °С, 7 ч	60,8	56,1		
Отжиг 300 °С, 100 ч	60,9	57,7		

3.2.4 Новые сплавы Al-Sc-PЗМ: обобщение

На составы и режимы термической обработки сплавов получен патент РФ [283]. Техническим результатом изобретения является повышение прочности и электропроводности сплава до предела прочности не менее 140 МПа при электропроводности не менее 60%IACS и предел прочности не менее 220 МПа при электропроводности не менее 54%IACS, а также значительное повышение термической стабильности вплоть до 300°С [283]. Указанный технический результат достигается за счет того, что в термостойком электропроводном алюминиевом сплаве, содержатся легирующие элементы, при следующем компонентом составе, масс.‰: - в первом варианте: скандий 0,05-0,2; иттрий 0,18-0,2; остальное алюминий; - во втором варианте: скандий 0,18-0,22; иттрий 0,18-0,22; иттербий 0,28-0,32; остальное алюминий;- в третьем варианте: скандий 0,05-0,2; эрбий 0,25-0,32; иттербий 0,25-0,35; остальное алюминий [283].

В таблице 3.9 обобщены составы сплавов и режимы их термической обработки, а в таблице 3.10 характеристики механических свойств и электропроводности.

Таблица 3.9. Составы и режимы термической обработки сплавов Al-Sc-PЗМ [283]

Сплав	Al	Sc	Er	Y	Yb	Режим ТО, °С/час
Al-005Sc-Y	ост.	0,05	-	0,2	-	300/1-6
Al-005Sc-Yb-Er	ост.	0,05	0,25	-	0,35	300/1-6
Al-Sc-Y	ост.	0,18	-	0,18	-	300/3-6

Сплав	Al	Sc	Er	Y	Yb	Режим ТО, °С/час
Al-Sc-Y-Yb	ост.	0,2	-	0,2	0,3	300-370/1-8
Al-02Sc-Yb-Er	ост.	0,2	0,32	-	0,25	300/1-6

Таблица 3.10. Характеристики механических свойств на растяжение и электропроводность [283]

Сплав	Свойство			
	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	IACS, %
Нагартованное состояние				
Al-005Sc-Y	146	156	10,2	59,9
Al-005Sc-Yb-Er	173	184	9,0	59,1
Al-Sc-Y	186	201	11,8	59,3
Al-Sc-Y-Yb	212	225	8,6	54,0
Al-02Sc-Yb-Er	222	233	5,8	53,5
Отжиг 300 °С в течение 1 часа				
Al-005Sc-Y	128	137	12,3	60,9
Al-005Sc-Yb-Er	154	164	9,7	60,2
Al-Sc-Y	179	200	16,5	60,8
Al-Sc-Y-Yb	231	244	7,6	57,0
Al-02Sc-Yb-Er	231	242	3,6	54,9
Отжиг 300 °С в течение 7 часов				
Al-005Sc-Y	127	138	16,2	62,4
Al-005Sc-Yb-Er	153	164	12,8	60,8
Al-Sc-Y	183	202	15,8	61,5
Al-Sc-Y-Yb	226	241	11,9	57,7
Al-02Sc-Yb-Er	222	233	4,4	56,1
Отжиг 300 °С в течение 100 часов				
Al-005Sc-Y	133	145	16,5	62,8
Al-005Sc-Yb-Er	142	155	13,5	60,9
Al-Sc-Y	182	203	12,0	61,7
Al-Sc-Y-Yb	207	226	11,0	58,9
Al-02Sc-Yb-Er	212	228	4,8	57,7

Из сплава Al-Sc-Y-Er в условиях завода ООО «Авиаль» получена проволока диаметром 2 мм, 2,7 мм и 3,78 мм. Проволока успешно прошла испытания на количество перегибов (8-10) в соответствие с ТУ 16.К71-088–90. Предел прочности проволоки после отжига при 300°С в течение 1 часа составил не менее 235 МПа, а электропроводность 58,3-60,7%IACS (рост электропроводности с увеличением диаметра). На полученные данные составлен Акт промышленной апробации (Приложение 1). На разработанные сплавы имеется рекомендация начальника отдела технологий производства новых видов продукции АО «Русский Алюминий Менеджмент» к промышленному применению (Приложение 2).

3.3 Легирование сплавов Al-Zr малыми добавками РЗМ

В данном пункте рассмотрено влияние малых добавок РЗМ (Y, Er, Yb, Gd) отдельно и комплексно и режимов термомеханической обработки на фазовый состав, упрочнение при отжиге слитков и листов сплавов Al-Zr [284-287]. Проводники из сплавов без скандия будут более дешевыми. Основным недостатком сплавов Al-Zr без добавки скандия и других РЗМ является весьма неоднородный распад твердого раствора, протекающий в течение очень продолжительного времени. Добавки рассматриваемых РЗМ, так же как и примесь кремния, могут существенно ускорить распад пересыщенного при литье твердого раствора, повысив при этом и эффект упрочнения. Для технически чистого Al примесь кремния всегда сопровождает примесь железа. Использование технически чистого алюминия для производства проводников дает дополнительный экономический эффект. Сплавы составов:

- Al-0,2Y-0,3Er (Al-Y-Er) и Al-0,3Zr-0,2Y-0,3Er (Al-Zr-Y-Er),
- Al-0,3Zr (Al-Zr), Al-0,3Zr-0,2Y (Al-Zr-Y), Al-0,3Zr-0,3Er (Al-Zr-Er), Al-0,3Zr-0,3Yb (Al-Zr-Yb), Al-0,3Zr-0,3Gd (Al-Zr-Gd) выплавлены на алюминии А99 с использованием лигатур согласно Главе 2 и сплавы:
- Al-0,3Zr-0,5Fe-0,5Si (Al-Zr-Fe-Si) Al-0,3Zr-0,2Y-0,5Fe-0,5Si (Al-Zr-Y-Fe-Si), Al-0,3Zr-0,3Er-0,5Fe-0,5Si (Al-Zr-Er-Fe-Si), Al-0,3Zr-0,3Yb-0,5Fe-0,5Si (Al-Zr-Yb-Fe-Si), Al-0,3Zr-0,3Gd-0,5Fe-0,5Si (Al-Zr-Gd-Fe-Si) выплавлены на алюминии А0 с использованием лигатур согласно Главе 2.

3.3.1 Сплавы Al-0,2Y-0,3Er и Al-0,3Zr-0,2Y-0,3Er: оценка влияние циркония

Сплав Al-Y-Er был исследован для демонстрации возможного получения сплавов без основных дисперсоидообразующих элементов скандия и циркония.

Микроструктура слитков сплавов Al-Y-Er и Al-Zr-Y-Er представлена на рисунке 3.27. В микроструктуре по границам зерен и дендритных ячеек однородно распределены включения светлых интерметаллидов размером от 160 до 200 нм, обогащенные иттрием и эрбием. Частицы интерметаллидов расположены как отдельные включения и сферические эвтектики (изображения ПЭМ на рисунке 3.27) с общей объемной долей $3.2 \pm 0.2\%$. В сплаве Al-Y-Er отдельные частицы обогащены только Y или только Er, либо обоими элементами. Частицы фаз в первом приближении были идентифицированы как Al_3Y , Al_3Er и $Al_3(Er,Y)$ [284]. Однако, как было показано выше, но позже [280], частицы, обогащенные и иттрием и эрбием, могут являться фазой τ_2 ($Al_{75-76}Er_{11-17}Y_{7-14}$) как было

показано на примере сплава Al-Sc-Y-Er. В сплаве Al-Zr-Y-Er добавка циркония приводит к появлению частиц фаз обогащенных всеми тремя РЗМ - $\text{Al}_3(\text{Er,Y,Zr})$. Однако основная часть циркония растворяется в (Al).

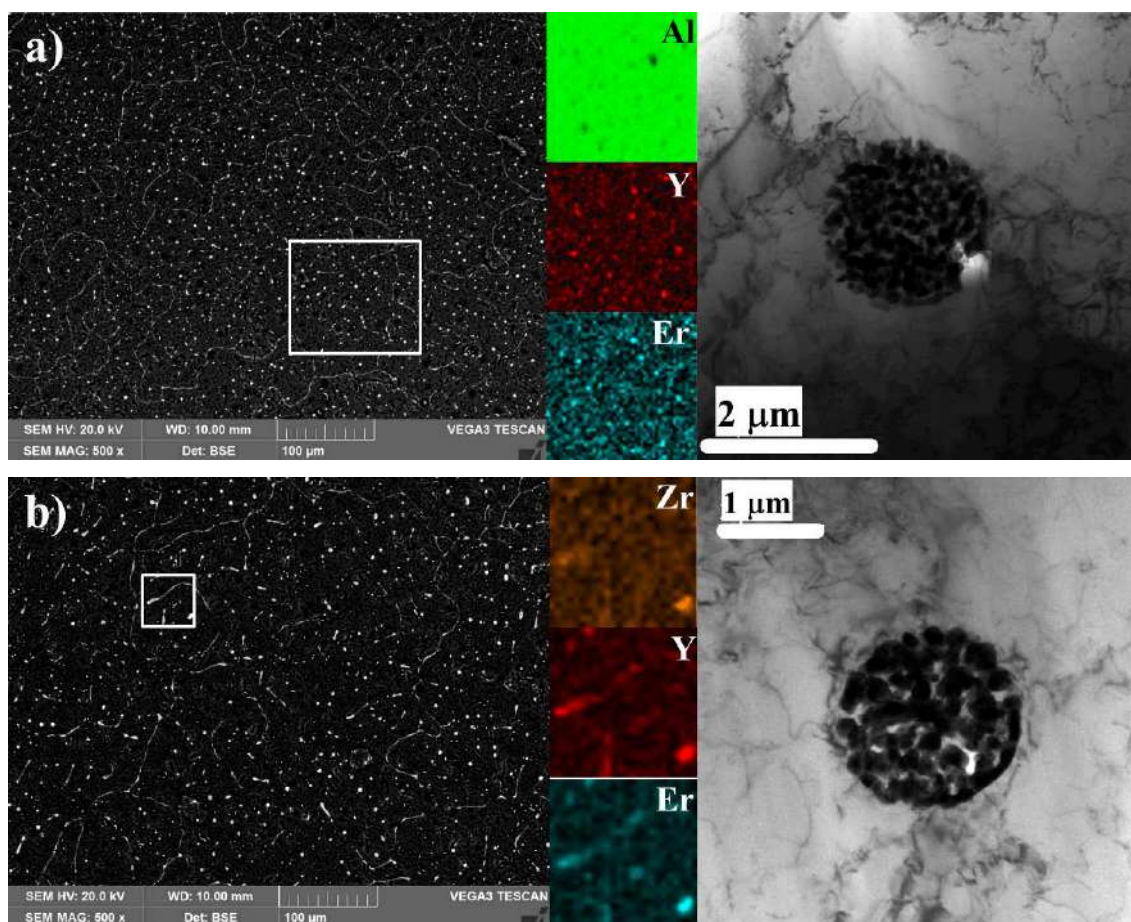


Рисунок 3.27. Микроструктура сплавов Al-Y-Er (a) и Al-Zr-Y-Er (b) (СЭМ и ПЭМ) и распределение элементов между фазами в выделенной области [284]

Наиболее эффективными температурами отжига сплавов Al-Zr являются температуры вблизи 400°C. Слитки исследуемых сплавов Al-Y-Er и Al-Zr-Y-Er отжигали при температурах 300-440°C по причинам, описанным, в том числе, в пункте 3.1.

Твердость слитков сплавов Al-Y-Er и Al-Zr-Y-Er составила 23 и 26HV соответственно (рисунок 3.28). Отжиг проведен при температурах 300, 370 и 440°C до 48 часов выдержки. Твердость сплава Al-Y-Er возрастает до примерно 30HV после 3 часов отжига при 300°C и затем снижается практически до исходного состояния в 25HV. Повышение температуры отжига практически не влияет на твердость, которая с течением времени уменьшается ниже исходного состояния, что, скорее всего, связано с устранением остаточных после литья напряжений и не протеканием процессом выделения дисперсоидов. Цирконий повышает эффективность распада, но только при высокой

температуре 440°C (рисунок 3.28а,б). В процессе отжига при 300 и 370°C твердость очень слабо возрастает, не более чем на 4HV (рисунок 3.28а,б). После 3 часов отжига при 300°C сплав Al-Zr-Y-Er имеет примерно ту же твердость, что и сплав без циркония Al-Y-Er. Чуть большее, но близкое с учетом доверительного интервала значение твердости 32 HV сплава Al-Zr-Y-Er получено после 24 часов отжига при 440°C [284]. Аналогичные результаты получены на примере сплава Al-0,2%Zr [34]. А добавка 0,04ат.%Er (0,25масс.%) в сплавы Al-0,02ат.%Zr и Al-0,04ат.%Zr способствовала небольшому приросту твердости с 250МПа

до 350МПа [57].

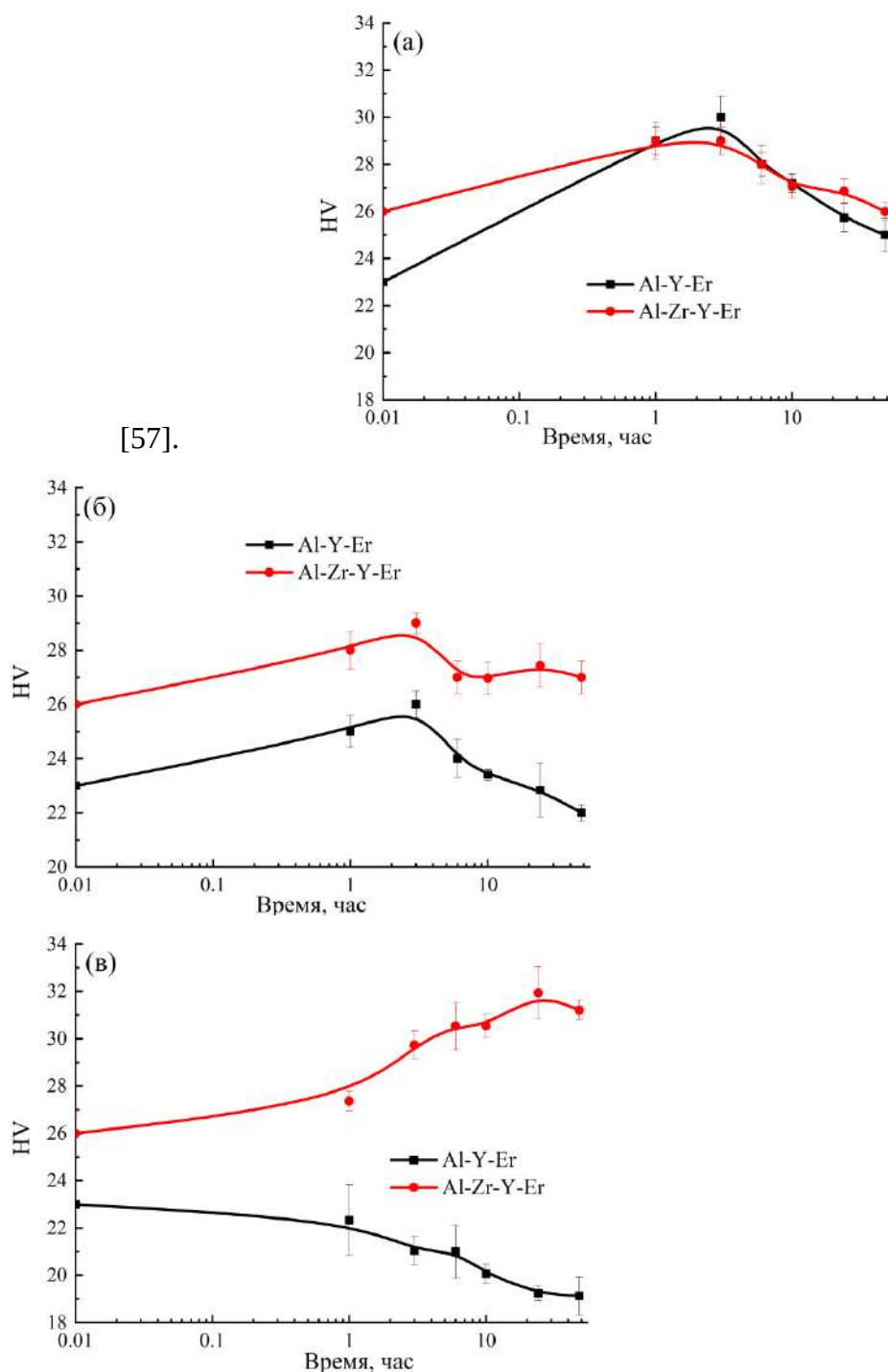


Рисунок 3.28. Зависимости твердости от времени отжига слитков сплавов Al-Y-Er и Al-Zr-Y-Er при температурах 300 (а), 370 (б) и 440°C [284]

Для сравнения изменений в тонкой структуре образцы сплавов Al-Y-Er и Al-Zr-Y-Er отожжены при 300°C в течение 3 часов. Результаты исследования в ПЭМ представлены на рисунке 3.29. Согласно энерго-дисперсионному анализу в ПЭМ и полученным изображениям в сплаве Al-Y-Er выявлены дисперсоиды фазы $\text{Al}_3(\text{Er,Y})$ размером около 8 нм. В то же время в сплаве Al-Zr-Y-Er отмечено наличие комплексных дисперсоидов $\text{Al}_3(\text{Er,Y,Zr})$ размером около 5 нм. Цирконий тормозит рост дисперсоидов $\text{Al}_3(\text{Er,Y})$ за счет образования структуры ядро-оболочка. Более диффузионно-подвижные атомы иттрия и эрбия образуют ядро, а цирконий закрывает собой оболочку, препятствуя росту дисперсоидов. Увеличение времени отжига при 370°C с 10 до 48 часов (рисунок 3.28) подтверждает теорию – в сплаве с цирконием твердость не изменяется, а в сплаве без него снижается [284]. Аналогичные результаты получены авторами работы [57].

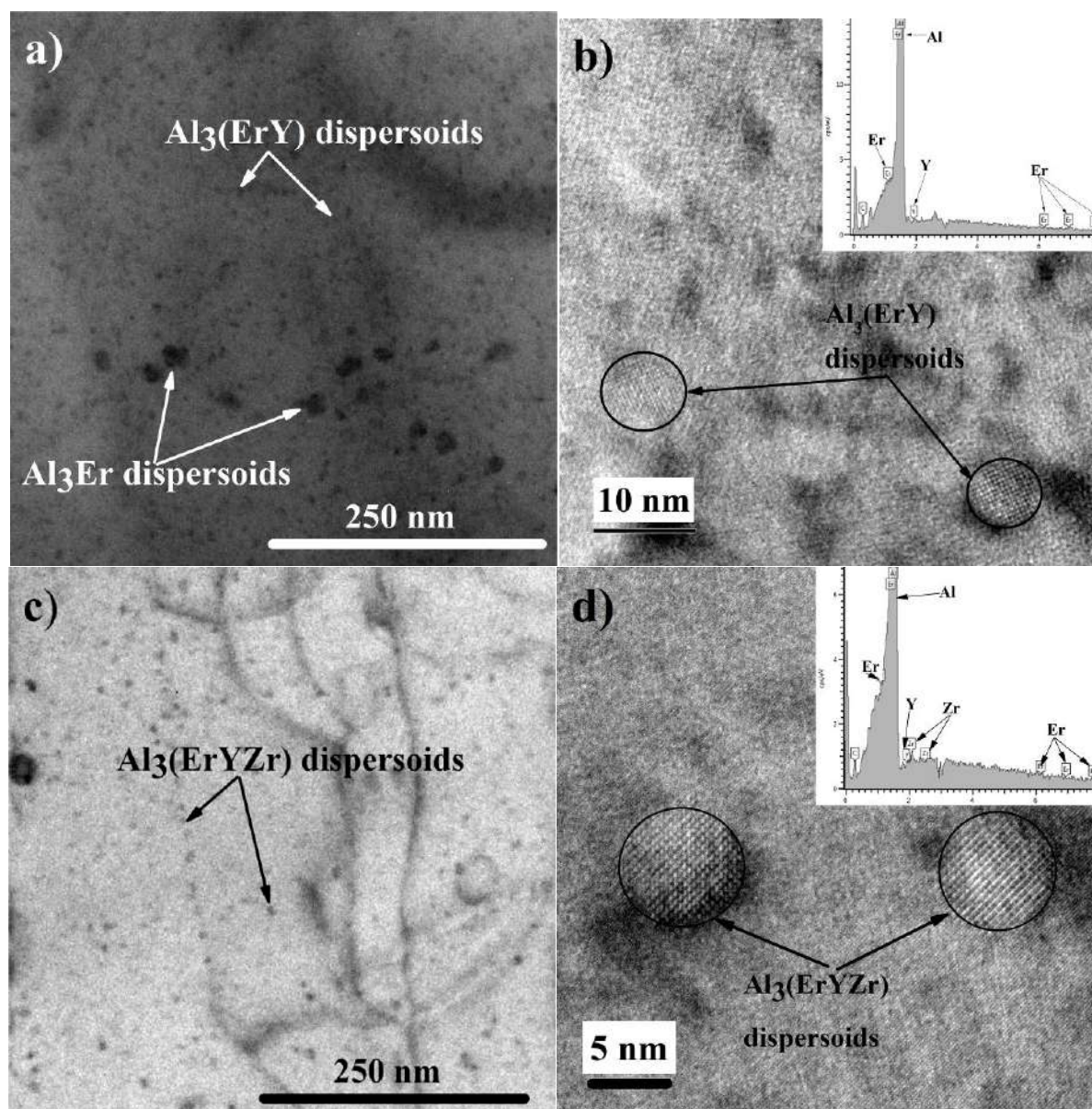
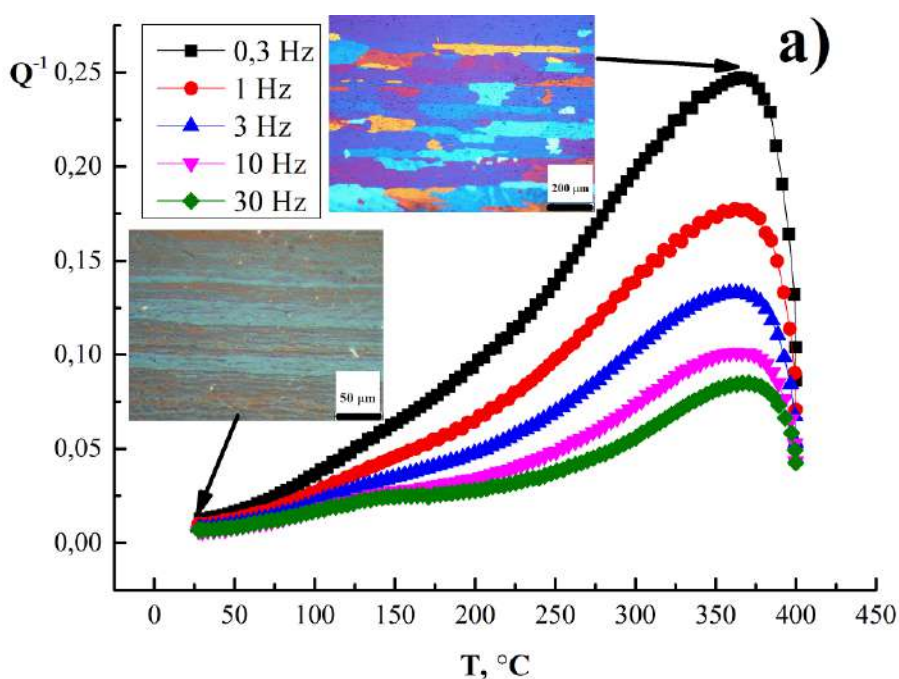


Рисунок 3.29. Микроструктура сплавов Al-Y-Er (a,b) и Al-Zr-Y-Er (c,d) после отжига при 300 °С в течение 3 часов и спектры с nano-частиц [284]

После отжига при 300 °С в течение 3 часов сплавы были прокатаны по режиму Р4 (Глава 2) до листов толщиной 1 мм.

Влияние циркония через образование при отжиге дисперсоидов меньшего размера на рекристаллизацию в сплавах Al-Y-Er и Al-Zr-Y-Er показано методом измерения внутреннего трения в процессе нагрева образцов из прокатанных листов при различных частотах вибраций и микроструктурными исследованиями (рисунок 3.30). ТЗВТ образцов сплавов Al-Y-Er и Al-Zr-Y-Er в интервале температур 20-400 °С сняты на частотах 0,3-30 Гц. Исходная прокатанная структура сплавов представлена волокнистыми зёрнами, вытянутыми вдоль направления прокатки. Рекристаллизационный псевдо-пик при 365°С записан для сплава Al-Y-Er (рисунок 3.30a). После часового отжига при 365°С сплав Al-Y-Er имеет полностью рекристаллизованную структуру (вставка на рисунке 3.30a). В сплаве же с цирконием Al-Zr-Y-Er рекристаллизация не протекала при нагреве до 400°С – псевдо-пика не отмечено, после часа отжига при 400°С сохраняется деформированная зеренная структура (рисунок 3.30b). В сплаве Al-Zr-Y-Er в процессе отжига слитков при 440°С после часа отжига только начинается упрочнение – образование дисперсоидов (рисунок 3.28в) [284]. Похожие результаты получены в сплаве Al-Zr при введении иттрия [288]. Дисперсоиды $Al_3(Y,Zr)$ имеют большую стойкость к росту при 500°С, чем Al_3Zr и повышают температуру начала рекристаллизации на 50°С [288].



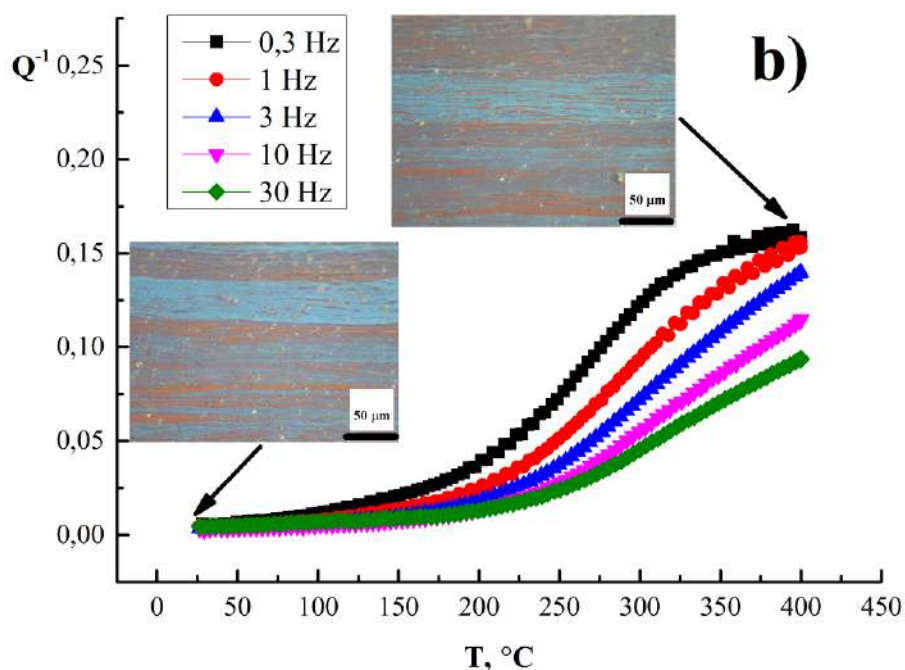


Рисунок 3.30. ТЗВТ сплавов Al-Y-Er (a) и Al-Zr-Y-Er (b) и зеренная структура листов в деформированном и отожженном состояниях [284]

Листы сплавов Al-Y-Er и Al-Zr-Y-Er отожжены при 150 и 200°C в течение разного времени до 8 часов для поиска режима, обеспечивающего наилучшее сочетание предела текучести и электропроводности. Изменения механических свойств оценены по твердости образцов после отжига (рисунок 3.31). В деформированном состоянии твердость сплавов Al-Y-Er и Al-Zr-Y-Er составила 42,5 и 45 HV соответственно. Отжиг сплава Al-Y-Er при 150 и 200°C приводит к снижению твердости до 39-40HV в первые 30 минут без последующего изменения до 8 часов выдержки. Небольшое разупрочнение связано с возвратом и полигонизацией, которые стабилизированы дисперсоидами вплоть до температуры начала рекристаллизации 365°C (рисунок 3.30a). Твердость листов сплава Al-Zr-Y-Er в процессе отжига при 150 и 200°C практически не изменялась с учетом доверительного интервала с превалированием роста до примерно 48HV (рисунок 3.31). Дисперсоиды $Al_3(Er, Y, Zr)$ в сплаве Al-Zr-Y-Er обеспечивают более стабильную структуру, а тенденцию к росту можно объяснить дополнительным стимулом к дораспаду твердого раствора, вызванным деформацией, как было показано на примере сплавов Al-Sc-PЗМ выше [284].

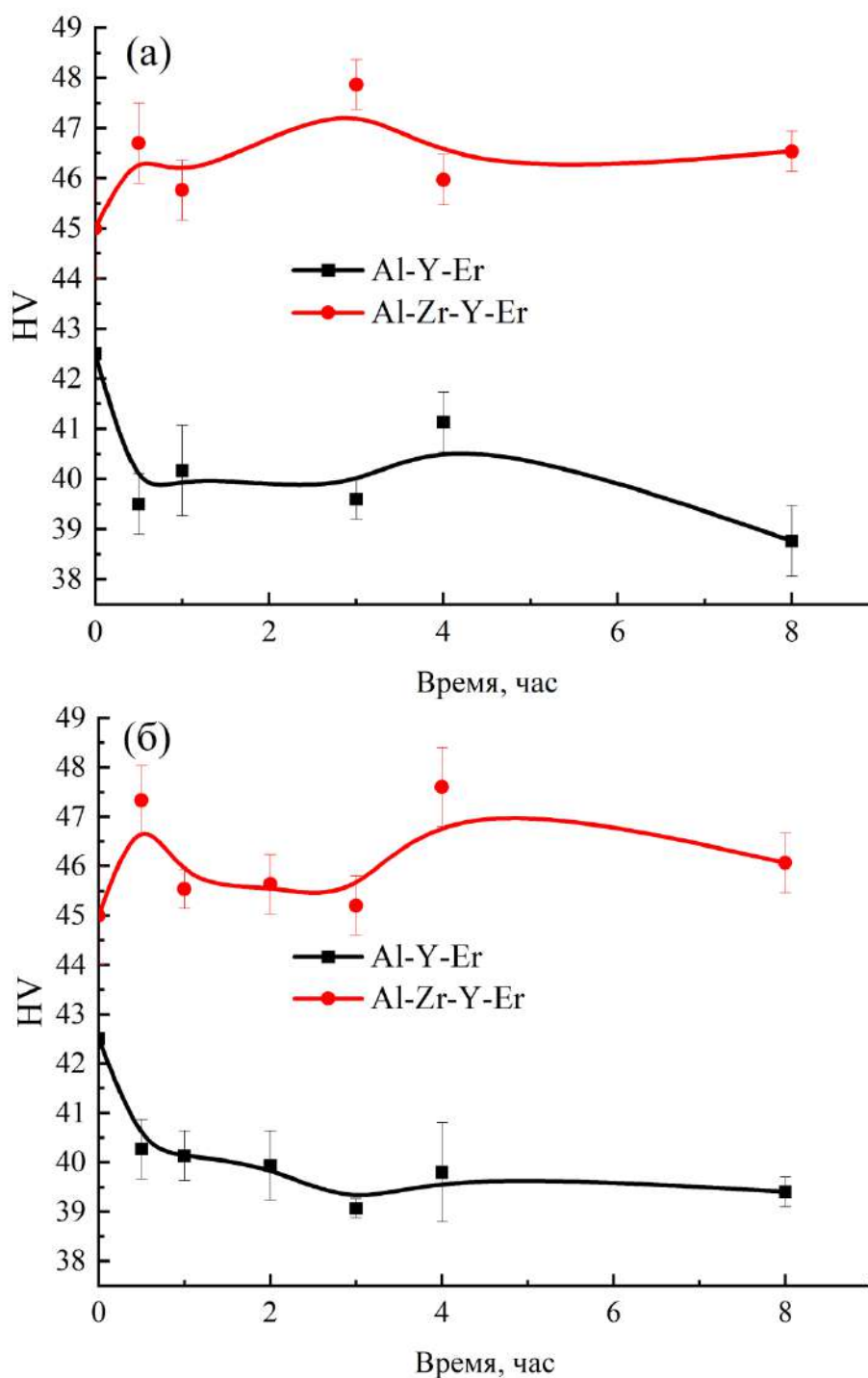


Рисунок 3.31. Зависимости твердости от времени отжига листов сплавов Al-Y-Er и Al-Zr-Y-Er при температурах 150 (а) и 200 (б) [284]

По результатам измерения твердости листы сплавов Al-Y-Er и Al-Zr-Y-Er отожгли при 150°C в течение 3 часов и при 200°C в течение 1 и 4 часов для определения свойств при растяжении и электропроводности (таблицы 3.11 и 3.12). В деформированном состоянии сплавы Al-Y-Er и Al-Zr-Y-Er имеют высокий предел текучести 130 и 144 МПа соответственно, при отличной пластичности 10-10,9% (таблица 3.11). Отжиг сплава Al-Y-Er при 150°C приводит к небольшому снижению предела текучести до 126 МПа, а

электропроводность при этом составляет 63%IACS (таблица 3.11). В таком состоянии новый сплав Al-Y-Er существенно превосходит и по пределу текучести и по электропроводности электротехнический алюминий 1350 (A5E) (предел текучести 110 МПа и таблица 3.12). Повышение температуры отжига сплава Al-Y-Er до 200°C приближает предел текучести к сплаву 1350 (A5E) (таблица 3.11), а электропроводность к чистому алюминию (таблица 3.12). Добавка циркония обеспечивает сплаву Al-Zr-Y-Er примерно на 20 МПа больший предел текучести (таблица 3.11) и меньшую электропроводность в 57-57,6%IACS (таблица 3.11). Большая объемная доля дисперсоидов $Al_3(Er,Y,Zr)$ и, вероятно, не полностью прошедший распад по цирконию сильнее снижают электропроводность сплава Al-Zr-Y-Er. При этом сильнее всего влияют растворенные в матрице (Al) атомы. Именно вопросу возможности ускоренного и более полного похождения распада твердого раствора будут посвящены следующие пункты данной главы.

Таблица 3.11. Механические свойства при одноосном растяжении листов сплавов Al-Y-Er и Al-Zr-Y-Er [284]

Состояние	Al-Y-Er			Al-Zr-Y-Er		
	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %
Деформированное	130	142	10	144	159	10,9
Отжиг 150 °С, 3 часа	126	136	12,2	148	159	11
Отжиг 200 °С, 1 час	121	131	12	140	153	12,2
Отжиг 200 °С, 4 часа	115	125	15,5	142	152	9,8

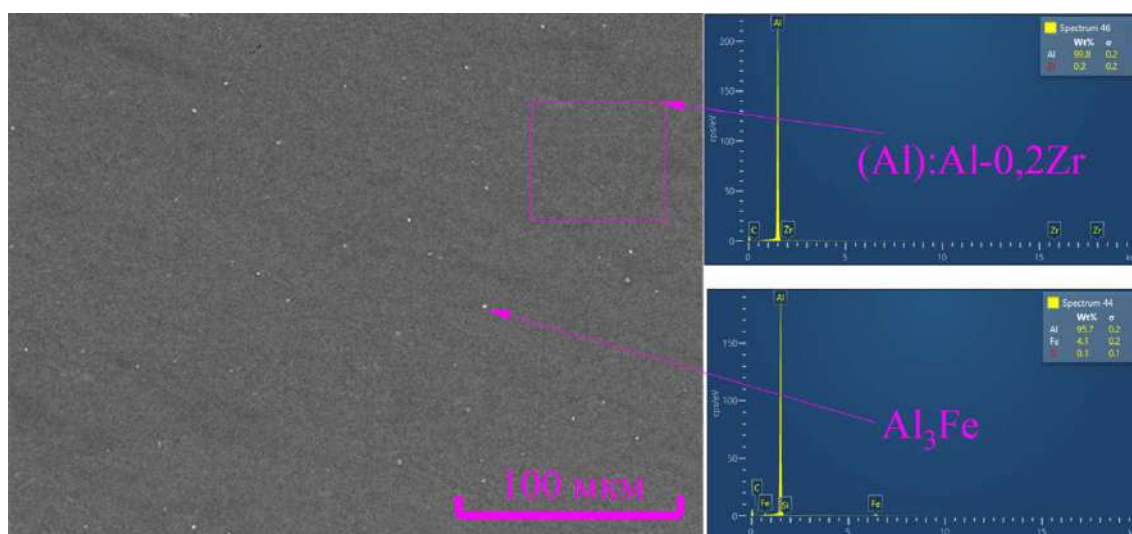
Таблица 3.12. Электропроводность листов сплавов Al-Y-Er и Al-Zr-Y-Er [284] в сравнении с чистым алюминием и электротехническим сплавом 1350 (A5E)

Состояние	IACS, %			
	Al-Y-Er	Al-Zr-Y-Er	Al(99.99%)	1350 (A5E)
Отжиг 150 °С, 3 часа	63	57	64,5	61
Отжиг 200 °С, 1 час	63,7	57,6		

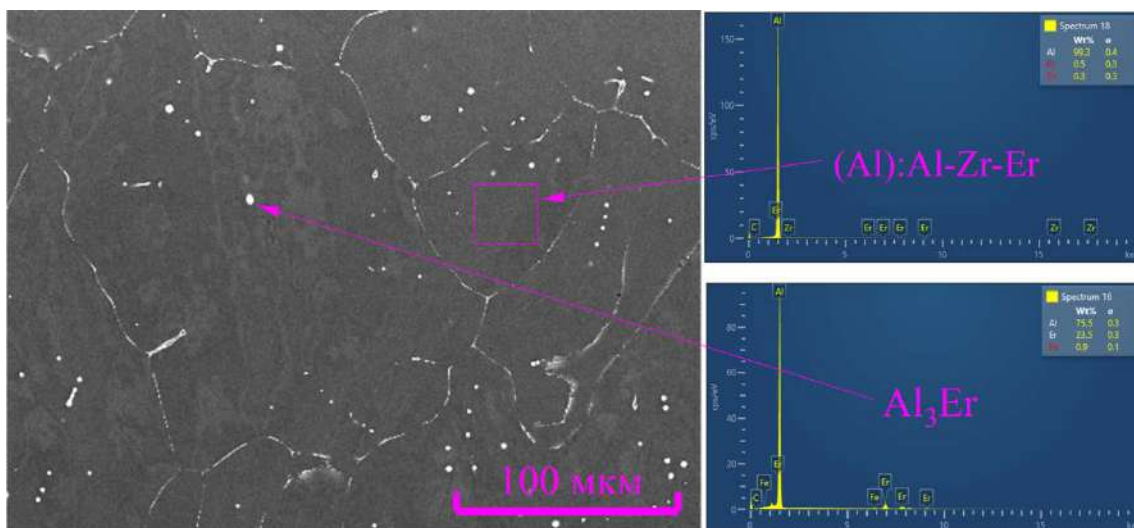
3.3.2 Сплавы Al-0,3Zr-РЗМ: влияние примесей и режимов термомеханической обработки

3.3.2.1 Фазовый состав и упрочнение слитков

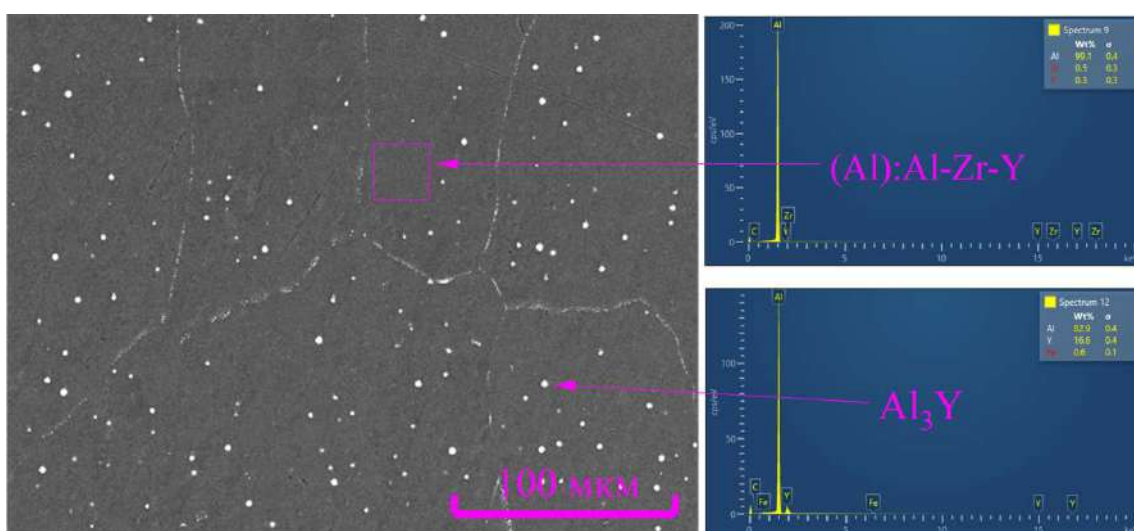
На рисунке 3.32 представлены микроструктуры сплавов без примесей железа и кремния. В сплаве Al-Zr в микроструктуре отмечены отдельные дисперсные частицы с повышенной концентрацией железа (Рисунок 3.32а). Содержание железа и кремния в сплаве Al-Zr суммарно составляет 0,01%, кремний при кристаллизации растворяется в алюминиевом твердом растворе (Al), а железо образует фазу Al_3Fe (спектр с частицы на рисунке 3.32а). Цирконий содержащих частиц кристаллизационного происхождения не выявлено, он полностью растворяется в (Al) (спектр с участка (Al) на рисунке 3.32а). Введение Er, Y, Yb и Gd отдельно в сплав Al-Zr приводит к образованию фаз Al_3Er , Al_3Y , Al_3Yb и Al_3Gd эвтектического происхождения (спектры с частиц на рисунке 3.32б-д). Образование данных фаз должно происходить согласно двойным фазовым диаграммам Al-Er, Al-Y, Al-Yb, Al-Gd [70]. Частицы интерметаллидов размером менее 1 мкм однородно распределены по границам зерен и дендритных ячеек. При этом во всех частицах отмечено наличие железа в количестве 0,3-0,6%. Фазы Al_3Er , Al_3Y , Al_3Yb и Al_3Gd растворяют в себе примесь железа, подавляя образование фазы Al_3Fe . Цирконий в сплавах с РЗМ полностью входит в (Al), в котором также определено 0,2-0,3% РЗМ (спектры с участка (Al) на рисунке 3.32б-д) [285].



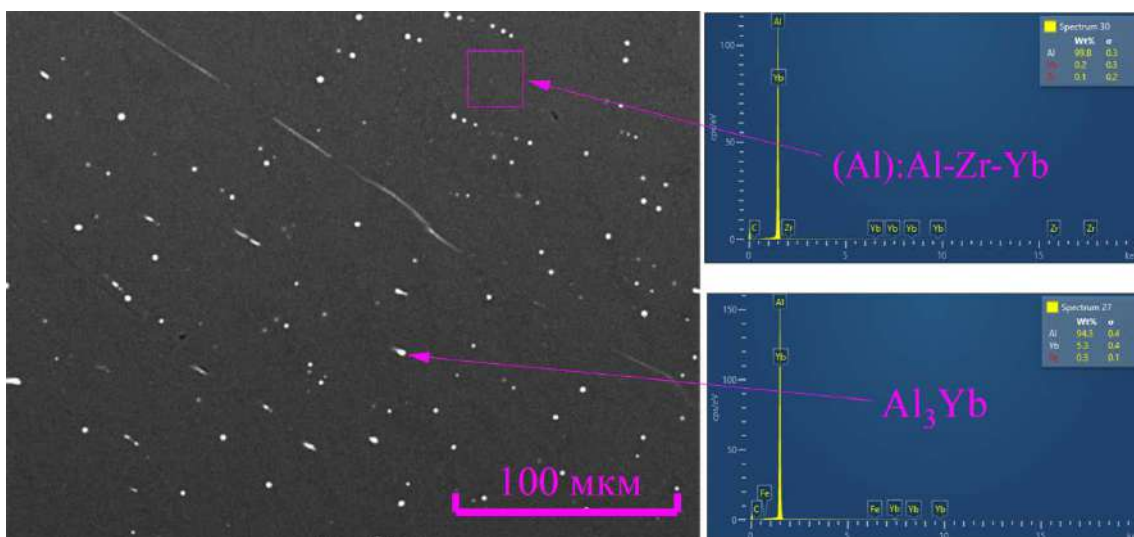
a



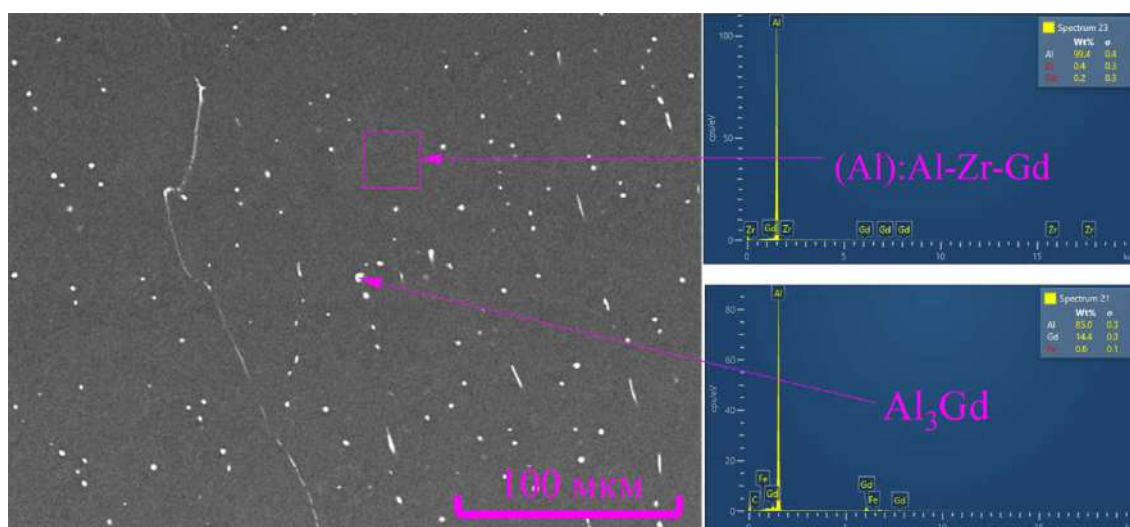
6



B



Г



Д

Рисунок 3.32. Микроструктура слитков сплавов Al-Zr (а), Al-Zr-Er (б), Al-Zr-Y (в), Al-Zr-Yb(г), Al-Zr-Gd (д) и спектры с частиц фаз и (Al) [285]

Согласно равновесному политемическому разрезу (рисунок 3.32а) системы Al-0,3Zr-Fe-Si введение в сплав Al-Zr примесей Fe и Si в соотношении 1/1 должно приводить к образованию фаз Al_3Fe и Al_8Fe_2Si после первичной кристаллизации фазы Al_3Zr . Образование первичных кристаллов фазы Al_3Zr подавлено ввиду высокой скорости охлаждения при кристаллизации. При содержании железа и кремния менее 0,2% суммарно в равновесных условиях фазы с примесями кристаллизоваться не должны, однако в условиях неравновесной кристаллизации вероятнее образование фазы Al_3Fe (рисунок 3.32а). Малое количество неравновесной фазы Al_3Fe отмечено в сплаве Al-Zr (рисунок 3.3а). При увеличении содержания железа и кремния до 0,5% каждого в дополнение к фазам Al_3Fe и Al_8Fe_2Si в неравновесных условиях могут кристаллизоваться фазы Al_5FeSi и Si (рисунок 3.32б). Однако их образование вероятнее всего будет подавлено ввиду малой диффузионной подвижности атомом железа в решетке алюминия [285].

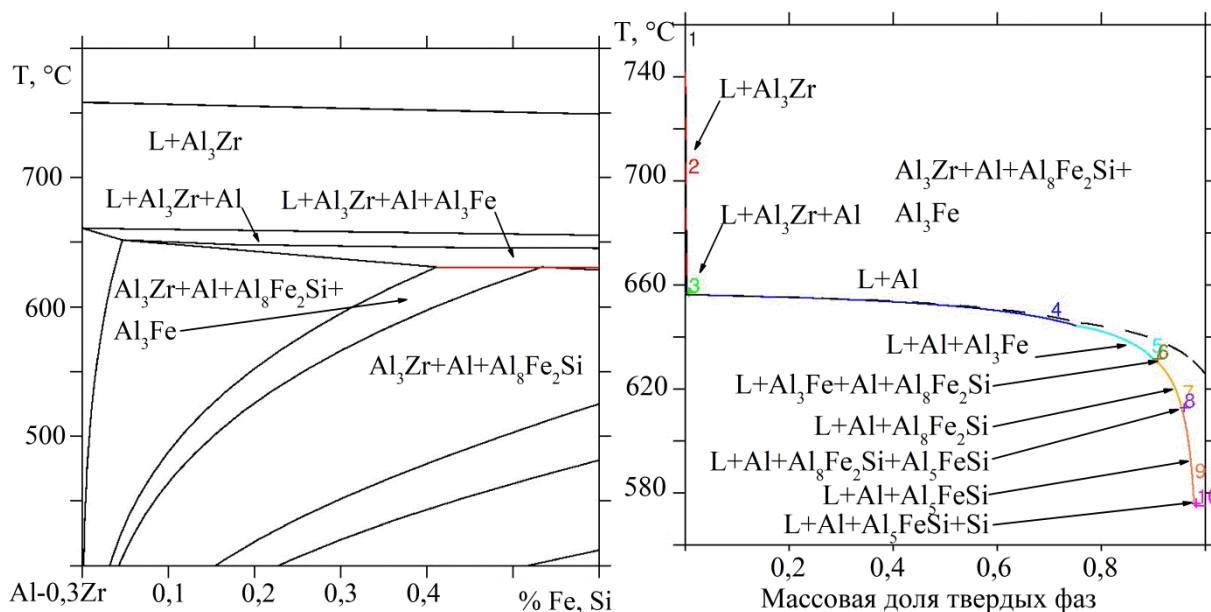


Рисунок 3.32. Лучевой политемпературный разрез (а) в системе Al-0,3Zr-Fe-Si при Fe/Si=1 и кривая неравновесной кристаллизации (б) сплава Al-0,3Zr-0,5Fe-0,5Si [285]

На рисунке 3.33 представлены микроструктуры сплавов с примесями железа и кремния. Для сплава Al-Zr-Fe-Si, микроструктура достаточно хорошо согласуется с результатами термодинамических расчетов. Цирконий не образует фаз кристаллизационного происхождения и полностью растворяется в (Al) (рисунок 3.33а). Примеси железа и кремния распределяются между фазами Al_3Fe (отдельные светлые включения на рисунке 3.33а) и разветвленные кристаллы фазы Al_8Fe_2Si (спектр с частиц на рисунке 3.33а). В сплавах Al-Zr-Er-Fe-Si, Al-Zr-Y-Fe-Si, Al-Zr-Yb-Fe-Si, Al-Zr-Gd-Fe-Si с РЗМ образование фазы Al_3Fe не отмечено, а примеси железа и кремния образуют только разветвленные кристаллы фазы Al_8Fe_2Si . РЗМ в сплавах с примесями приводит к образованию двух новых интерметаллидов (белые частицы на рисунках 3.33б-д) [285].

В сплаве Al-Zr-Er-Fe-Si выявлены частицы на основе алюминия обогащенные Er и Si, а также Er, Fe и Si. Согласно точечному анализу в СЭМ и фазовой диаграмме Al-Er-Si [293] частицы богатые Er и Si соответствуют фазе $\tau_2-Al_3Er_2Si_2$ (рисунок 3.33б). Другой тип частиц содержит в основном Er и Fe, а Si в меньшем количестве (рисунок 3.33б). Данные частицы можно считать четверной фазой (Al,Er,Fe,Si) или тройной фазой $\tau_6-Al_{10}Fe_2Er$ [294] с растворенным в ней Si, замещающим атомы Al в решетке фазы. Сведений о четверных фазах в системе Al-Er-Fe-Si нет в литературе и рентгеновской базе данных [285].

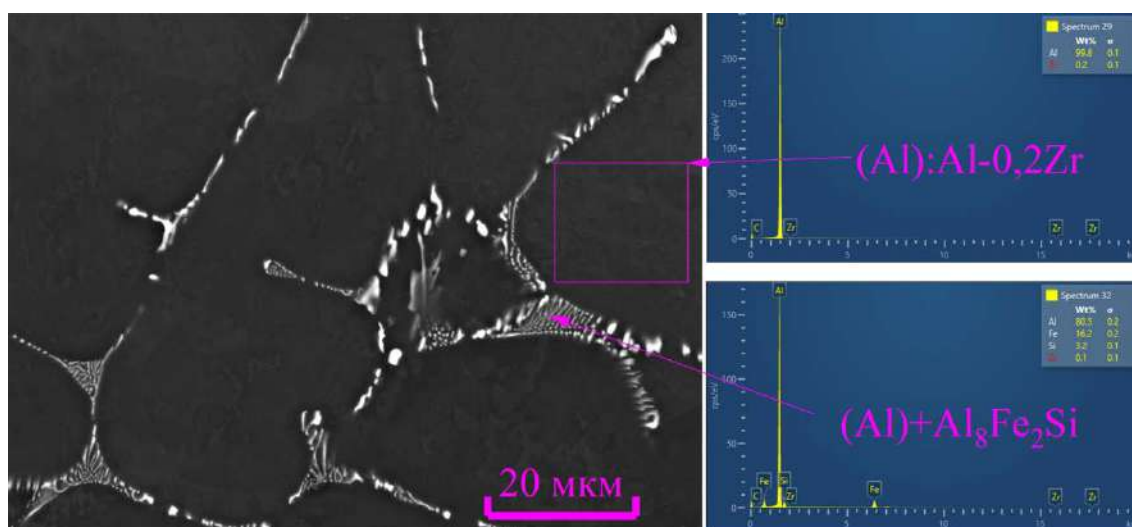
В тройной системе Al-Y-Si [295] в алюминиевом угле возможно образование двух тройных фаз $Al_3Si_2Y_2$ и Al_2Si_2Y в зависимости от соотношения Y/Si, а также отмечена

высокая растворимость Si в фазе Al_3Y . В системе Al-Y-Fe [296] образуется фаза $\text{Al}_{10}\text{Fe}_2\text{Y}$. В исследованном сплаве Al-Zr-Y-Fe-Si (рисунок 3.33в) выявлено 2 типа частиц, обогащенных в основном Y, Fe и Y, Si. В соответствии с точечным анализом и тройными диаграммами это могут быть фазы $\text{Al}_{10}\text{Fe}_2\text{Y}$ и $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Y}$. Однако в обеих фазах есть дополнительно Si или Fe. Для фазы $\text{Al}_{10}\text{Fe}_2\text{Y}$ кремний может замещать алюминий, так же как в фазе $\tau_6\text{-Al}_{10}\text{Fe}_2\text{Er}$. Также и железо может замещать алюминий в решетке фазы $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Y}$, либо данные частицы соответствуют четверной фазе [285].

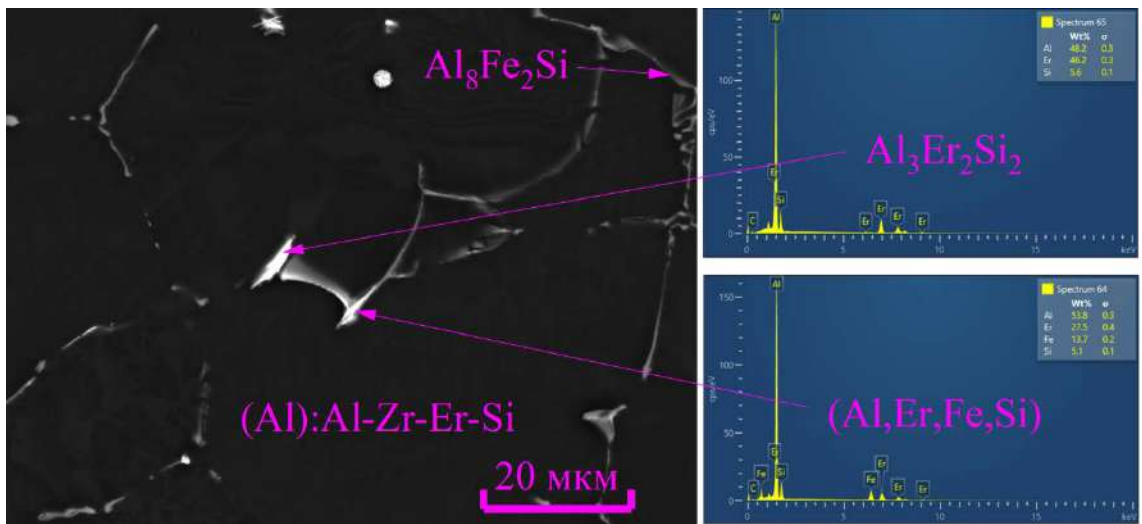
В системе Al-Yb-Si [297] при соотношении Si/Y более 1 образуется фаза $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Yb}$, частицы которой определены в сплаве Al-Zr-Yb-Fe-Si (рисунок 3.33г). Фаза $\text{Al}_{10}\text{Fe}_2\text{Yb}$ может кристаллизоваться в системе Al-Yb-Fe [298], однако в сплаве Al-Zr-Yb-Fe-Si не найдено частиц богатых железом. В отдельных частицах отмечено небольшое (до 1%) содержание железа (рисунок 3.33г). В сплаве Al-Zr-Gd-Fe-Si (рисунок 3.33д) фазовый состав аналогичен сплаву Al-Zr-Yb-Fe-Si. В сплаве Al-Zr-Gd-Fe-Si отмечено наличие фазы $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Gd}$ (рисунок 3.33д) [299]. Железо в системе Al-Gd-Fe может приводить к образованию фазы $\text{Al}_{10}\text{Fe}_2\text{Gd}$ [300], частиц которой в сплаве не выявлено [285].

В сплавах с примесями в (Al) полностью растворяется цирконий, РЗМ находятся на уровне 0,2-0,3%, а кремния содержится менее 0,1% [285].

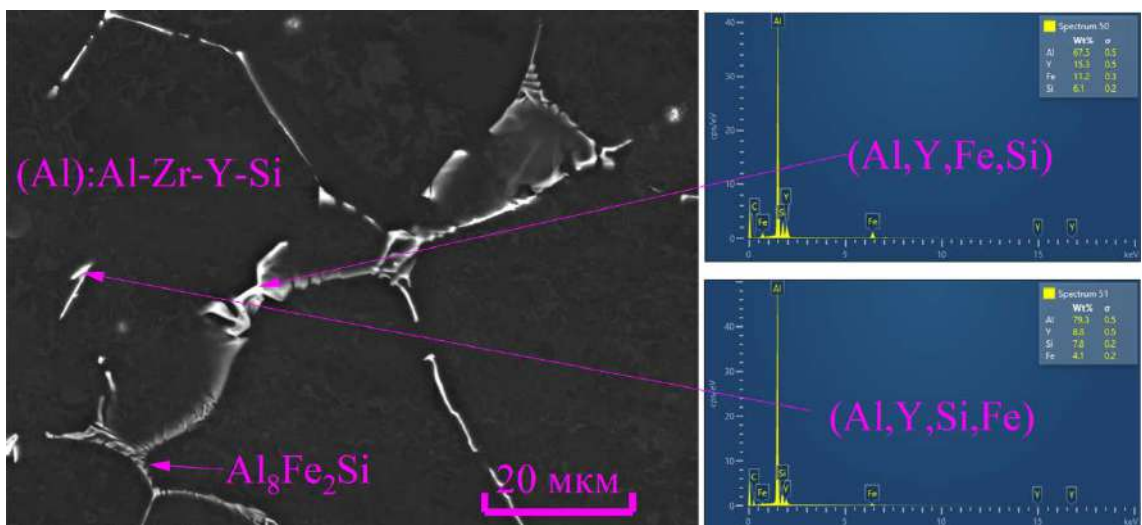
В дополнение, после анализа фазовых диаграмм Al-Fe-РЗМ выявлено, что в фазах $\text{Al}_3\text{РЗМ}$, может растворяться железо, замещая в решетке атомы алюминия. Данная особенность показана на примере сплавов без примесей (рисунок 3.31б-д). Таблица 3.13 обобщает результаты исследования фазового состава слитков [285].



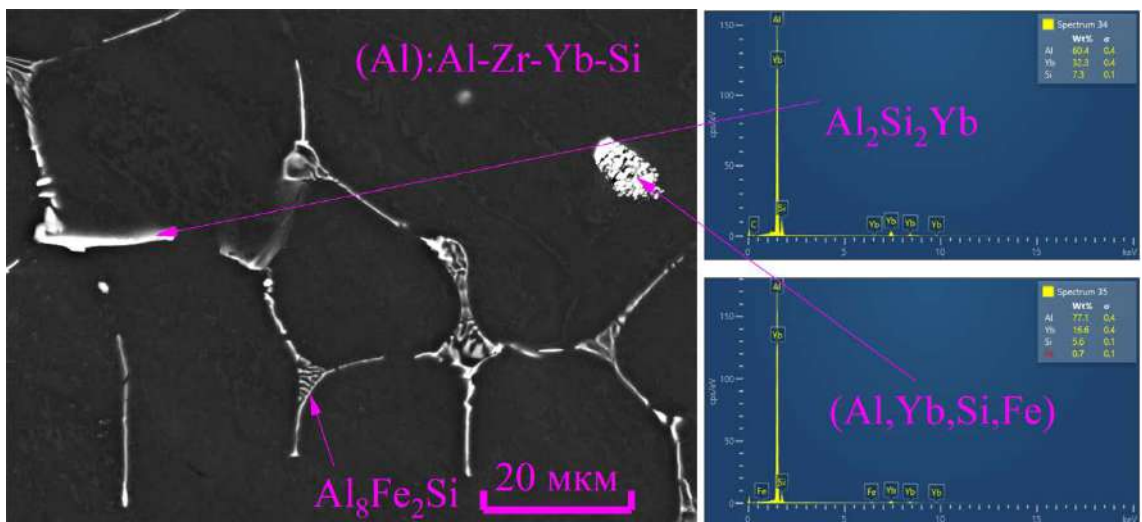
а



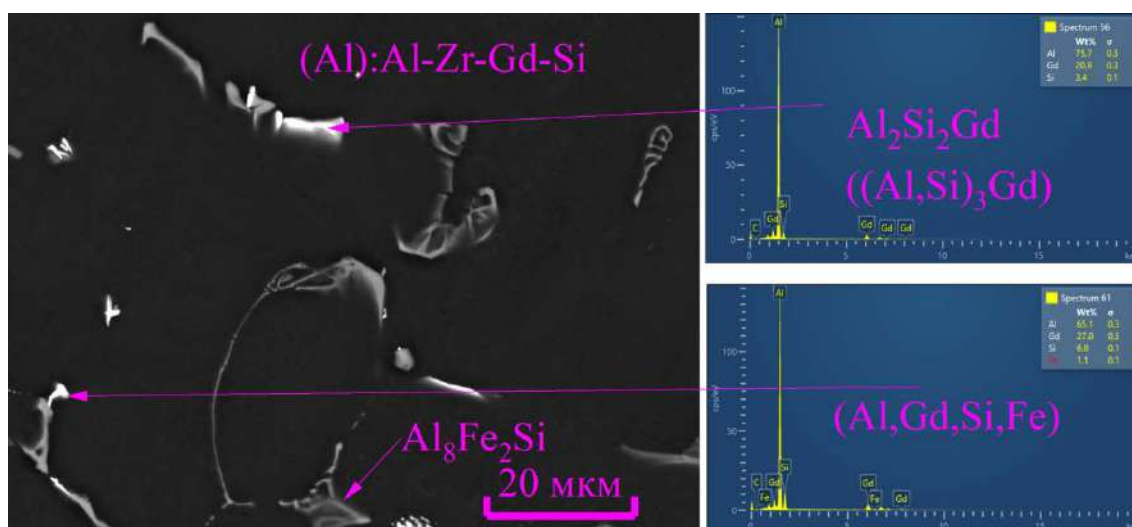
6



B



Γ



Д

Рисунок 3.33. Микроструктура слитков Al-Zr-Fe-Si (а), Al-Zr-Er-Fe-Si (б), Al-Zr-Y-Fe-Si (в), Al-Zr-Yb-Fe-Si (г), Al-Zr-Gd-Fe-Si (д) и спектры с частиц фаз и (Al) [285]

Таблица 3.13. Фазовый состав исследованных сплавов [285]

Сплав	Фаза
Al-Zr	(Al)+Al ₃ Fe
Al-Zr-Er	(Al)+(Al,Fe) ₃ Er
Al-Zr-Y	(Al)+(Al,Fe) ₃ Y
Al-Zr-Yb	(Al)+(Al,Fe) ₃ Yb
Al-Zr-Gd	(Al)+(Al,Fe) ₃ Gd
Al-Zr-Fe-Si	(Al)+Al ₃ Fe+Al ₈ Fe ₂ Si
Al-Zr-Er-Fe-Si	(Al)+Al ₈ Fe ₂ Si+Al ₁₀ Fe ₂ Er+Al ₃ Er ₂ Si ₂
Al-Zr-Y-Fe-Si	(Al)+Al ₈ Fe ₂ Si+Al ₁₀ Fe ₂ Y+Al ₂ Si ₂ Y
Al-Zr-Yb-Fe-Si	(Al)+Al ₈ Fe ₂ Si+Al ₂ Si ₂ Yb
Al-Zr-Gd-Fe-Si	(Al)+Al ₈ Fe ₂ Si+Al ₂ Si ₂ Gd

На рисунке 3.34 представлены зависимости твердости от времени отжига слитков сплавов при температуре 400 и 440°C [285].

Сплав Al-Zr в литом состоянии имеет твердость 17HV, введение РЗМ приводит к повышению твердости слитков до 22-28HV (рисунок 3.34а). В сплавах же с примесями твердость слитков составляет 31-34HV (рисунок 3.34б). Отжиг сплавов Al-Zr и Al-Zr-Gd при температурах 400-440°C не приводит к видимому упрочнению с учетом доверительного интервала. В сплавах Al-Zr-Er, Al-Zr-Y, Al-Zr-Yb отжиг приводит к небольшому росту твердости через 1-3 часа, а максимальная твердость достигается после 12-48 часов отжига. При этом общий прирост твердости не превышает 10HV, а максимальная скорость роста и максимальные абсолютные значения твердости отмечены

в сплавах Al-Zr-Er и Al-Zr-Yb (рисунок 3.34а,в). Примеси железа и кремния приводят к существенному ускорению роста твердости во всех исследованных композициях (рисунок 3.34б,г). Упрочнение начинается уже после 0,5 часа отжига и достигает максимума после 8-11 часов. При этом сохраняются те же особенности эффективности РЗМ: в сплавах с эрбием и иттербием наблюдается наибольшее упрочнение после отжига при 400°C (рисунок 3.34б). Максимальный прирост твердости в 25HV выявлен в сплаве Al-Zr-Er-Fe-Si после 11 часов отжига при 400°C [285].

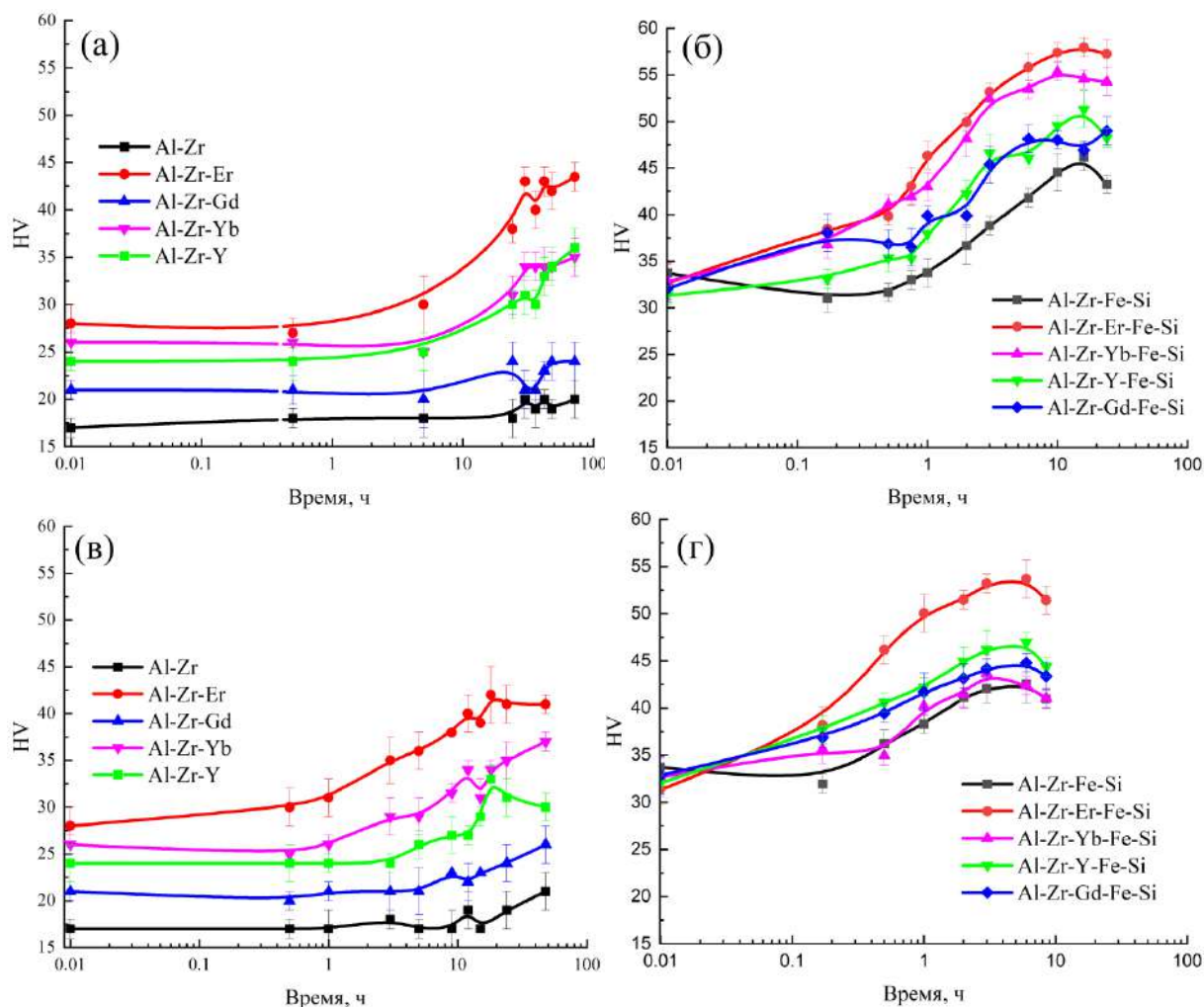


Рисунок 3.34. Зависимости твердости от времени отжига слитков сплавов при температурах 400°C (а,б) и 440°C (в,г) [285]

Высокая твердость после отжига слитков сплавов с примесями за счет упрочнения дисперсоидами и низкое содержание кремния в (Al) делает их перспективными для создания проводников тока с высокой прочностью, термической стабильностью и электропроводностью [285]. Среди рассмотренных РЗМ в литературе наиболее широко представлены добавки иттрия и эрбия. В связи с этим далее детально будут рассмотрены

особенности упрочнения при отжиге слитков и формирование свойств в процессе различных режимов термомеханической обработки сплавов с иттербием или гадолинием с примесями и без них.

3.3.2.2 Сплавы Al-Zr-Yb-Fe-Si и Al-Zr-Gd-Fe-Si: особенности упрочнения при отжиге слитков

Влияние примесей железа и кремния на эффект упрочнения в сплавах Al-Zr-Yb-Fe-Si и Al-Zr-Gd-Fe-Si в сравнение со сплавами Al-Zr-Yb и Al-Zr-Gd представлены на рисунке 3.35 в виде зависимостей твердости от времени отжига слитков при температурах 360-440°C. Твердость слитков сплавов Al-Zr-Yb-Fe-Si и Al-Zr-Gd-Fe-Si составила примерно 33HV. В сплавах с примесями отмечено существенное упрочнение, протекающее за счет распада твердого раствора. Наибольший упрочняющий эффект достигнут после отжига при 360°C, когда твердость составила 57HV. С увеличением температуры отжига до 400 и 440°C упрочняющий эффект снижается. Снижение упрочняющего эффекта объясняется ростом продуктов распада твердого раствора и снижением их объемной доли. Для сравнения на рисунке 3.35 приведены зависимости твердости сплавов Al-Zr-Yb и Al-Zr-Gd от времени отжига при температурах 360 и 400°C. Твердость сплавов Al-Zr-Yb и Al-Zr-Gd существенно не изменяется с увеличением времени отжига до 48 и 24 часов при температурах 360 и 400°C соответственно. Твердость сплава Al-Zr-Yb только начинает расти после 24 часов отжига при 360°C, но эффект упрочнения очень мал (рисунок 3.35б). Эффект кремния как ускорителя распада твердого раствора показан авторами работы [301] на примере сплава Al-Zr-Yb. Кремний обеспечивает образование большего количества центров $L1_2$ структурированных дисперсоидов $(Al,Si)_3(Yb,Zr)$, замещая при этом в них атомы алюминия [301]. Данный эффект объяснен ускорением диффузии атомов циркония, которые быстрее диффундируют в паре с атомом кремния [301]. Добавка 0,15%Si увеличила твердость сплава Al-Zr-Yb на 6HV [301]. В исследованном сплаве Al-Zr-Yb-Fe-Si с 0,5% примеси железа и кремния каждого достигнут существенно больший эффект упрочнения. В сплаве же с гадолинием такое явление показано впервые. Распад твердого раствора сопровождается ростом электропроводности с 46%IACS до 48-49%IACS после 6 часов отжига при 360°C и достигает максимума в 50,7%IACS после 24 часов выдержки [286].

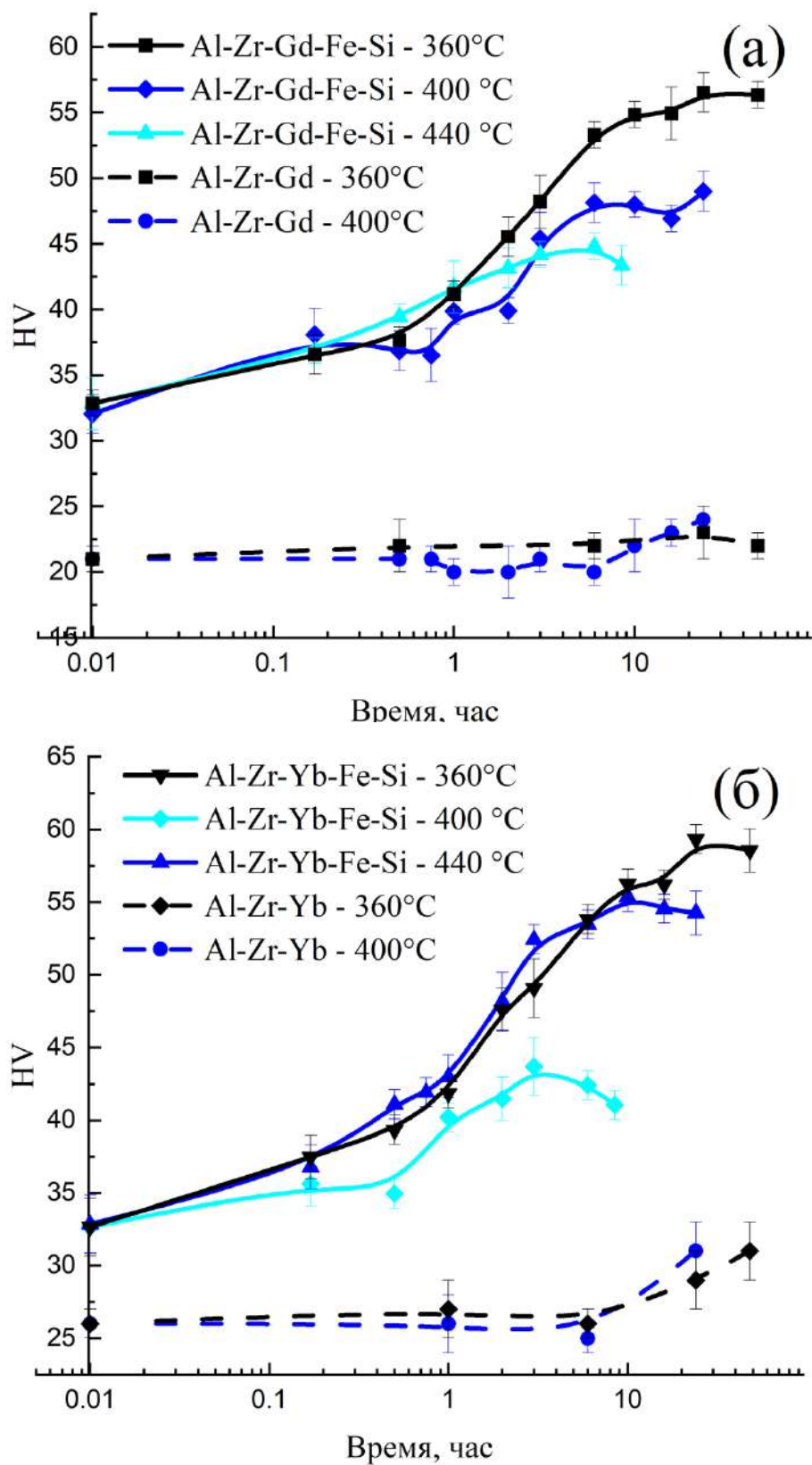


Рисунок 3.35. Зависимости твердости от времени отжига слитков сплавов [286]

Тонкая структура слитков сплавов Al-Zr-Yb-Fe-Si и Al-Zr-Gd-Fe-Si после 24 часов отжига при 360°C представлена на рисунках 3.36-3.38. В сплавах выявлено три типа частиц дисперсоидов. Типичные $L1_2$ дисперсоиды размером 4-5 нм однородно

распределены в матрице (Al) и составляют основную часть упрочняющих дисперсоидов (рисунок 3.36). Также в структуре отмечены два типа единичных в поле зрения частиц: сферические размером около 40 нм и прямоугольной формы того же размера (выделены кругами на изображениях рисунка 3.36).

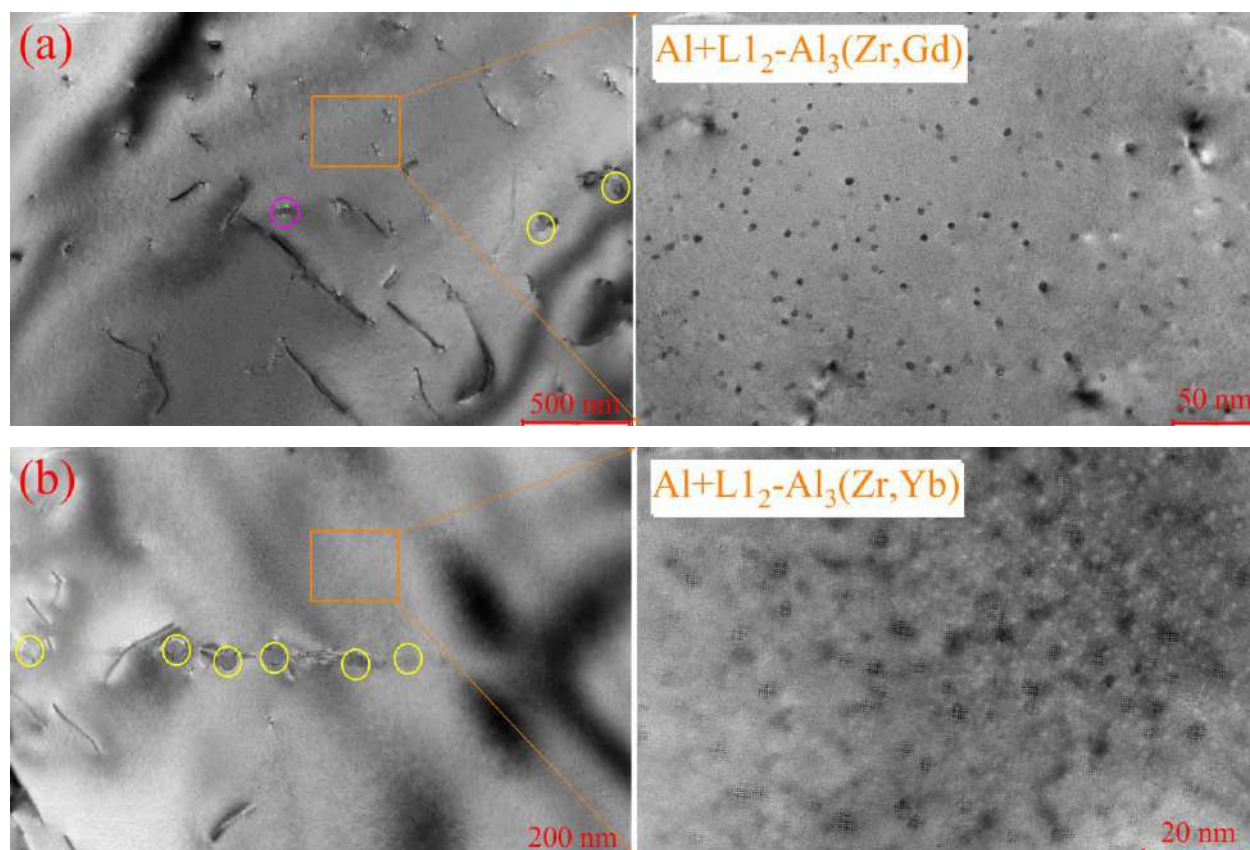
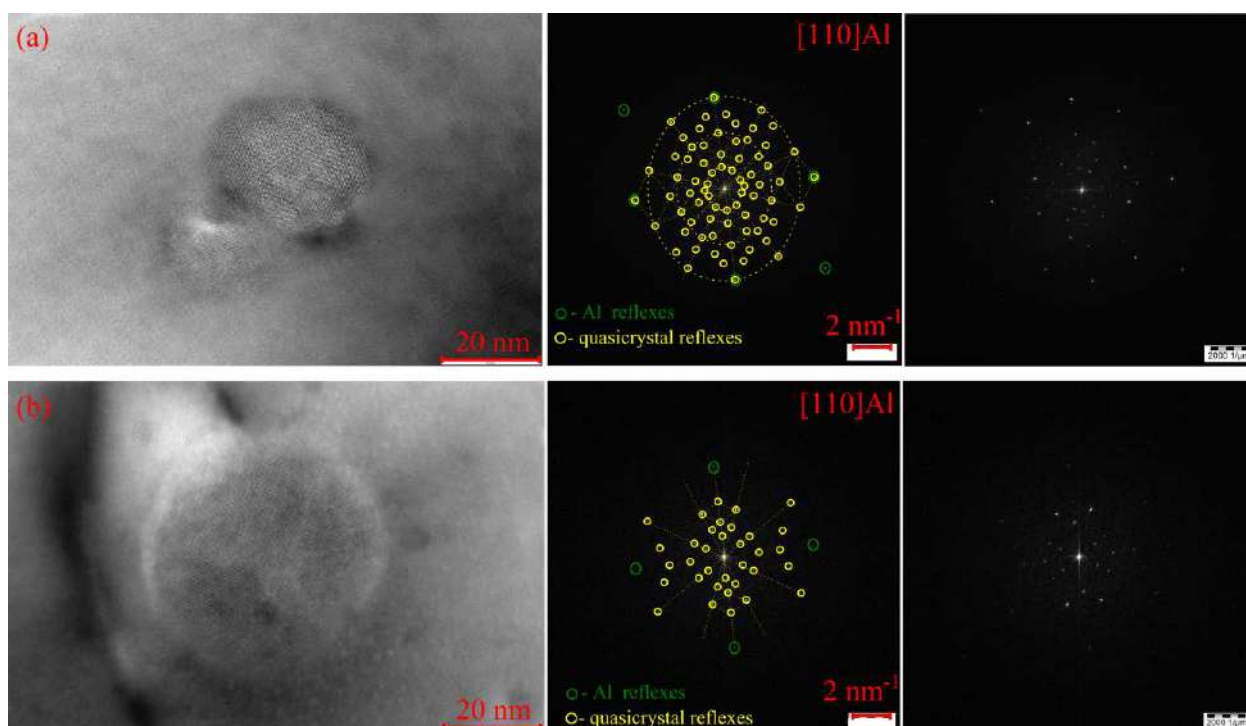


Рисунок 3.36. сплавов Al-Zr-Gd-Fe-Si (a) и Al-Zr-Yb-Fe-Si (b) после отжига при 360°C в течение 24 часов: отмечены различные типы выделений [286]

На рисунках 3.37 и 3.38 представлены результаты ПЭМ высокого разрешения идентификация продуктов распада твердого раствора в оси зоны [110]. Электронограммы построены методом преобразования Фурье с частиц дисперсоидов. Сферические частицы размером 20-30 нм имеют не кристаллическую решетку (рисунки 3.37a,b и 3.38a,b). Такой тип частиц без типичной ориентации и трансляционной симметрии был открыт авторами работы [302] на примере алюминиевого сплава с добавками Mn, Fe, или Cr. Полученные электронограммы с частиц повторяют электронограммы на угле 63.43° от икосаэдрической фазы [302]. Такие частицы называют квазикристаллическими. К сожалению, в данных образцах из-за малого размера частиц не удалось определить их точный состав. Однако формирование подобных квазикристаллов отмечено авторами [303] в сплаве Al-Fe-Er. Точечный анализ в ПЭМ показывает повышенное содержание в

них Fe и Si, что может говорить о формировании фазы α -(AlFeSi), либо $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ или $\text{Al}_{10}\text{Fe}_2\text{Gd}$. Позже на примере сплава Al-Zr-Sm-Fe-Si на более крупных таких же частицах показано соответствие фазе α -($\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$) [304]. Второй тип отдельных частиц представлен на рисунке 3.37с. Частица шириной около 20 нм и длиной около 40 нм соответствует чистому кремнию, основываясь на полученной с нее электронограмме. Подобные кремниевые дисперсоиды подробно изучены авторами работ [305-307]. Объемная доля квазикристаллических и кремниевых дисперсоидов крайне мала и не вносит значимого вклада в прочностные свойства. Однако их образование говорит об обеднении твердого раствора кремнием, что должно повысить электропроводность. Основные же упрочняющие дисперсоиды $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Gd,Zr})$ (рисунок 3.37d) и $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Yb,Zr})$ (рисунок 3.37с) с большей объемной долей и размером около 4 нм определяют твердость сплавов [286].

Высокая твердость 57-59HV и хорошая электропроводность 50.7%IACS в литом состоянии показывает перспективу сплавов как термостойких проводников [286]. Такая же твердость была достигнута в слитках сплавов Al-Sc-Y и Al-Sc-Y-Er (ранее представленные результаты) и в сплавах Al-Sc-Zr [89,90].



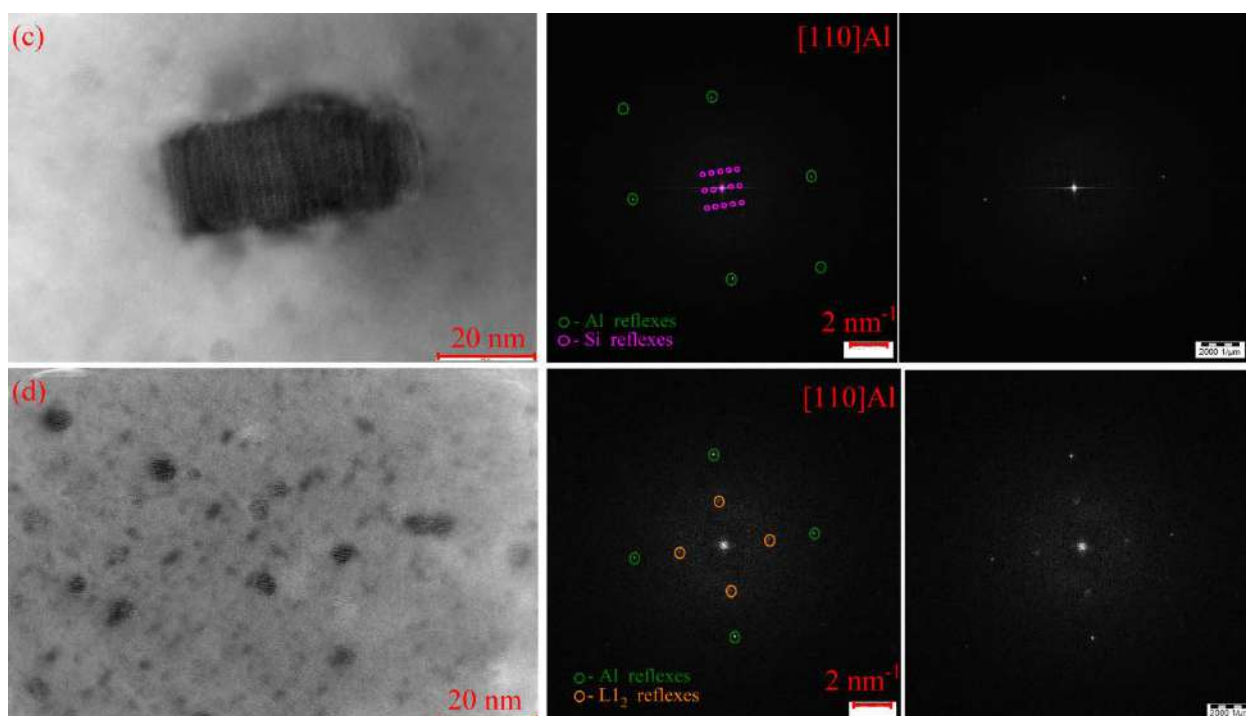
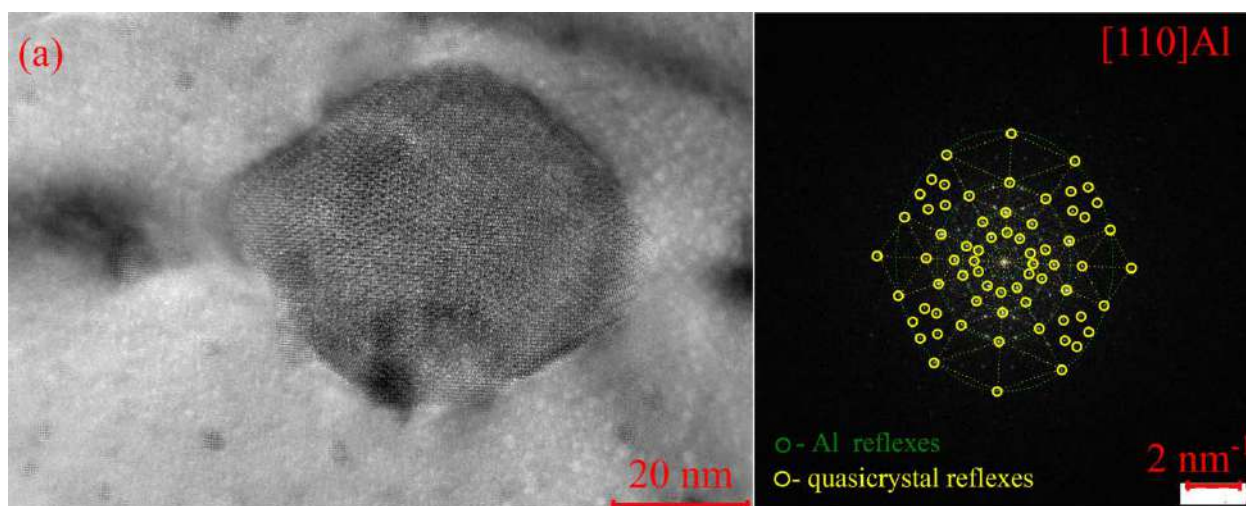


Рисунок 3.37. ПЭМ высокого разрешения для сплава Al-Zr-Gd-Fe-Si после отжига при 360°C в течение 24 часов: светлопольные изображения и электронограммы (a,b – квазикристаллы, c – дисперсид Si , d – L1₂ дисперсоиды) [286]



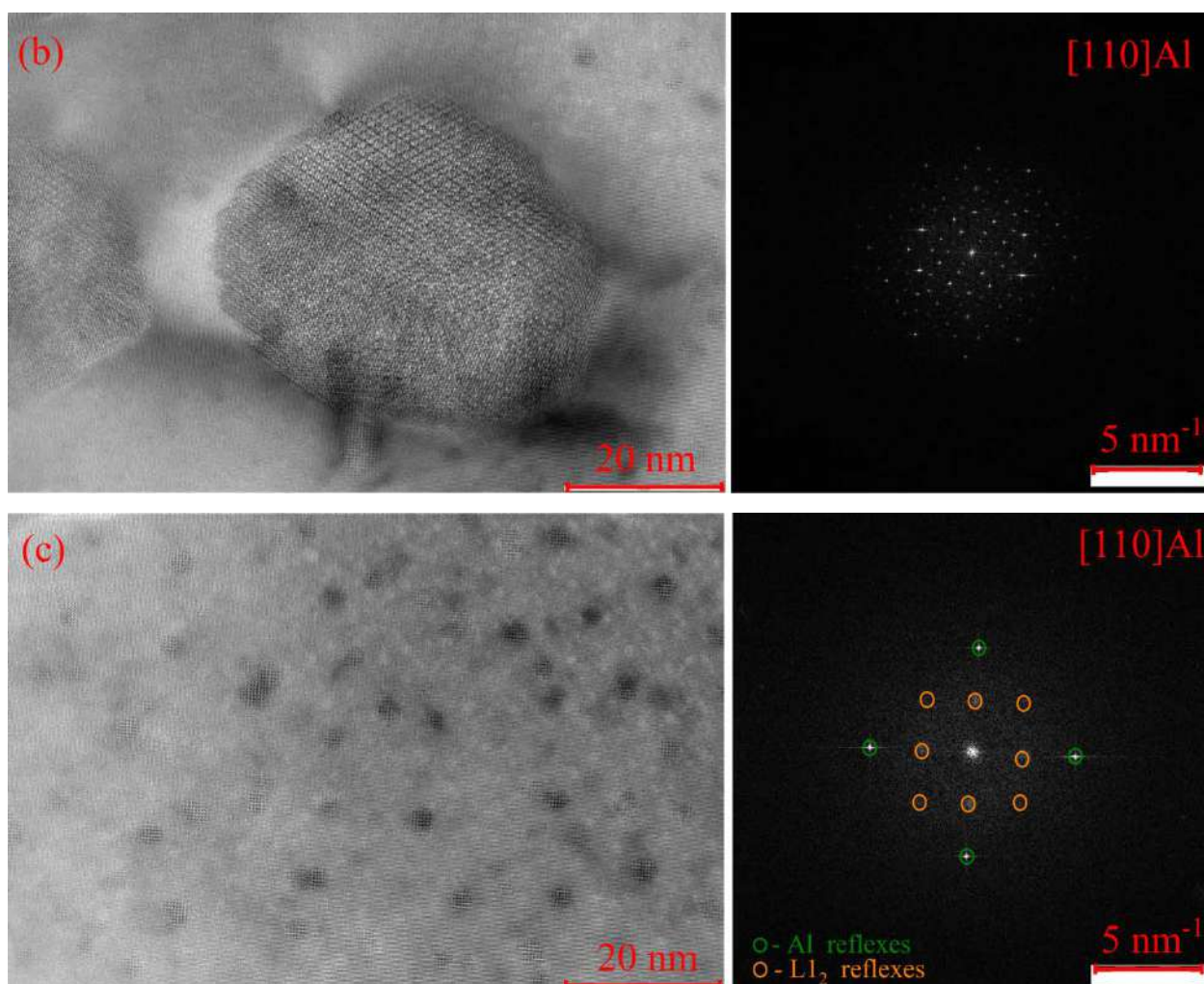


Рисунок 3.38. ПЭМ высокого разрешения для сплава Al-Zr-Yb-Fe-Si после отжига при 360°C в течение 24 часов: светлопольные изображения и электронограммы (a,b – квазикристаллы, c – L1₂ дисперсоиды) [286]

3.3.2.3 Сплавы Al-Zr-Yb-Fe-Si и Al-Zr-Gd-Fe-Si: влияние режимов термомеханической обработки

Из слитков сплавов Al-Zr-Yb-Fe-Si и Al-Zr-Gd-Fe-Si получены листы толщиной 1 мм по 4 режимам P1-P4, схемы которых приведены на рисунке 2.2. В процессе прокатки частицы фаз кристаллизационного происхождения дробятся и выстраиваются в направлении прокатки в виде около сферических включений размером примерно 1 мкм (рисунков 3.39). Тонко разветвленные кристаллы фазы Al₈Fe₂Si (серые частицы) и вытянутые белые частицы фаз с Yb или Gd длиной 10-20 мкм фрагментированы в компактные включения размером $0,67 \pm 0,04$ мкм (сравнение рисунков 3.39a,c и 3.39b,d). Объемная доля фаз кристаллизационного происхождения в структуре составляет

2,5±0,4%. Все 4 режима прокатки включают большую долю конечной холодной прокатки (2,3-2,9 по логарифмической шкале), которая формирует во всех листах близкую структуру. Общий вклад от частиц фаз кристаллизационного происхождения размером 0,67 мкм с объемной долей 2,5% в предел текучести составит примерно 9 МПа согласно уравнению Орована (Глава 2 - уравнение 2.14) [287].

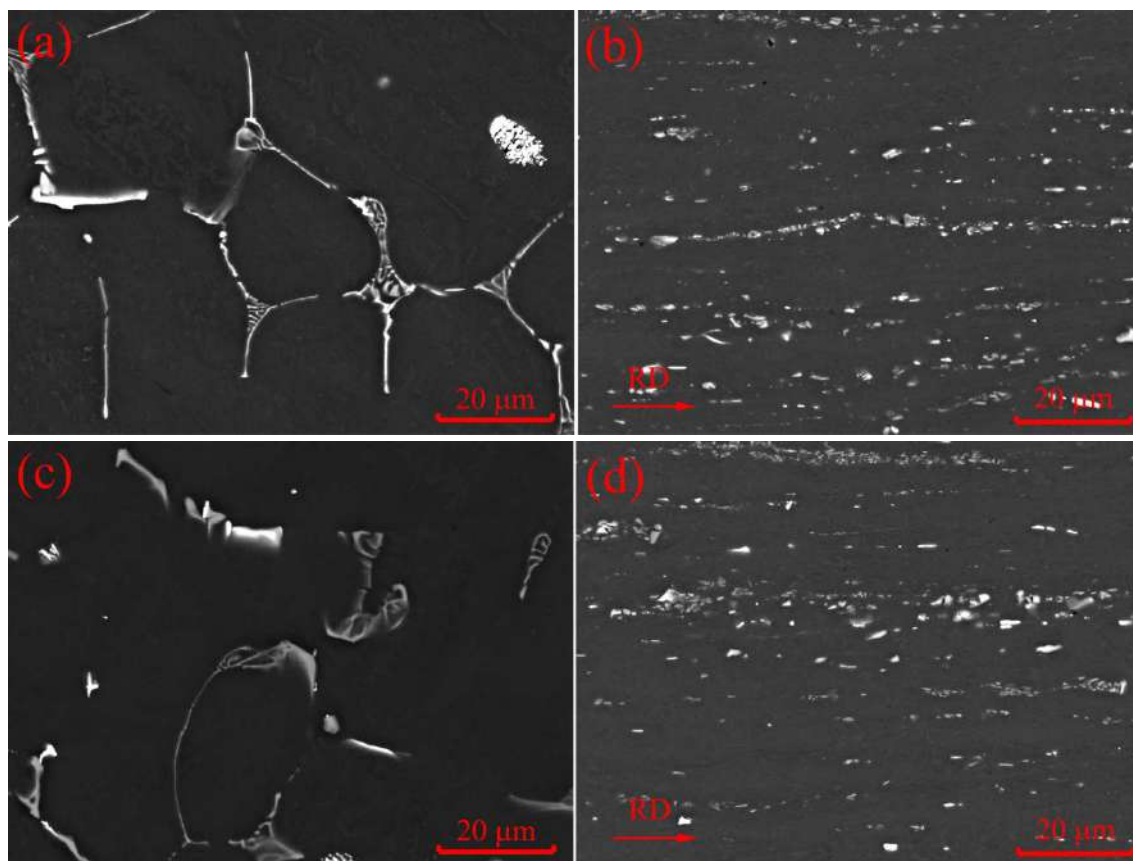


Рисунок 3.39. Микроструктура слитков (a,c) и листов (b,d) сплавов Al-Zr-Gd-Fe-Si-P4 (a,b) и Al-Zr-Yb-Fe-Si-P4 (c,d) [287]

Атомное содержание Zr и Gd или Yb в алюминиевом твердом растворе согласно точечному анализу в СЭМ составляет примерно 0,09% и 0,05% соответственно. Столь малое содержание РЗМ при этом обеспечивает образование дисперсоидов размером около 4 нм (рисунки 3.36-3.38), при расчетной объемной доле 0,56%. Расчетная доля определена как сумма долей фаз Al_3Zr и Al_3Gd или Al_3Yb , исходя из фазовых диаграмм двойных систем. Для экспериментально определенного содержания РЗМ доля фаз Al_3Zr и Al_3Gd или Al_3Yb составит примерно 0,36% и 0,2% соответственно. Расчетный основной вклад в предел текучести сплавов при этом составит примерно 178 МПа в соответствии уравнением Орована (Глава 2 - уравнение 2.14) [287].

Применение различных режимов термдеформационной обработки направлено активацию распада (или дораспада) пересыщенного при литье твердого раствора. Образование дисперсоидов является диффузионным процессом, требующим термодинамического стимула. Распад или образование дисперсоидов можно инициировать повышением температуры (отжиг слитков). При этом зарождение дисперсоидов может идти двумя путями – гомогенным и гетерогенным. В случае превалирования гетерогенного механизма зарождения термического стимула может быть не достаточно. В таком случае дефекты, а точнее повышенная плотность дислокаций, формирующаяся в процессе прокатки, может быть дополнительным стимулом протекания полного распада твердого раствора, как в процессе горячей деформации, так и в процессе постдеформационного отжига. $L1_2$ дисперсоиды в листах сплава, полученного по режиму P1 (ХД), должны образовываться в процессе отжига после прокатки, т.е. могут иметь дополнительный стимул к повышенному количеству центров зарождения. Дораспад может протекать в процессе отжига листов, полученных по режиму P2 (О+ХД). $L1_2$ дисперсоиды будут образовываться *in situ* в процессе горячей прокатки в образцах, полученных по режиму P3 (ГД+ХД), а также и при постдеформационном отжиге. Максимально полный распад должен обеспечить режим P4 (О+ГД+ХД) [287].

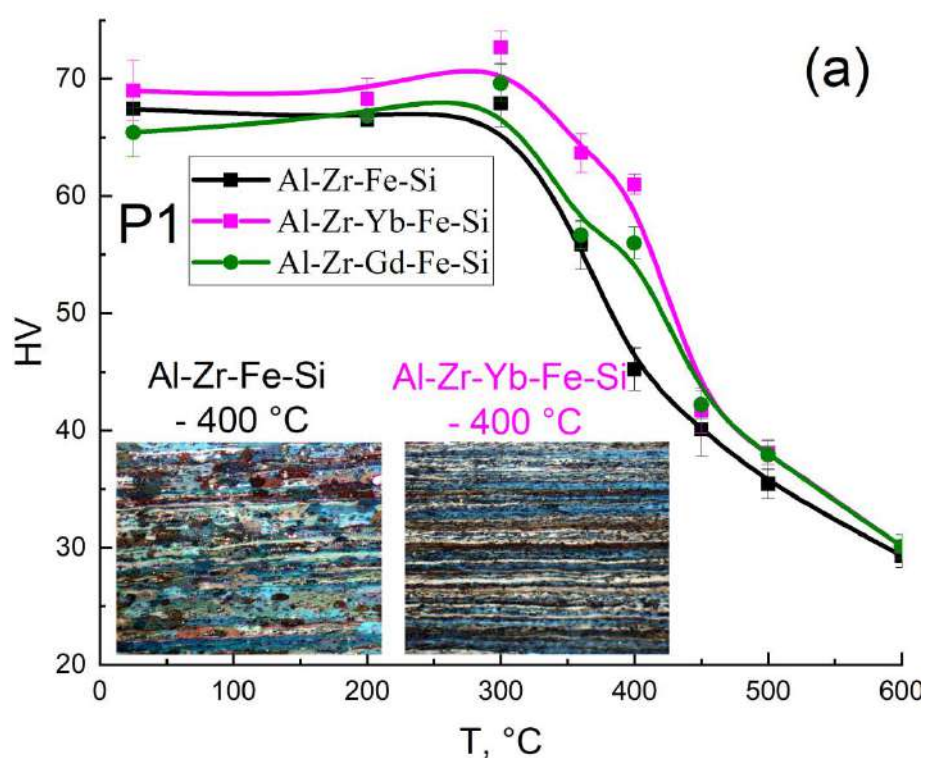
Первый процесс, который протекает в листах сплавов при отжиге – это распад твердого раствора с выделением дисперсоидов. Второй процесс – это разупрочнение обусловленное возвратом, полигонизацией и рекристаллизацией. Частицы фаз кристаллизационного происхождения около микронного размера играют роль центров зарождения рекристаллизованных зерен (particle stimulated nucleation (PSN) effect [308-310]). Как было ранее показано, размер, распределение и объемная доля частиц фаз кристаллизационного происхождения во всех состояниях одинаковы, а сплавы демонстрируют различное рекристаллизационное поведение (рисунок 3.40 и таблиц 3.14-3.16). Это означает, что ключевую роль в рекристаллизации играют дисперсоиды [287].

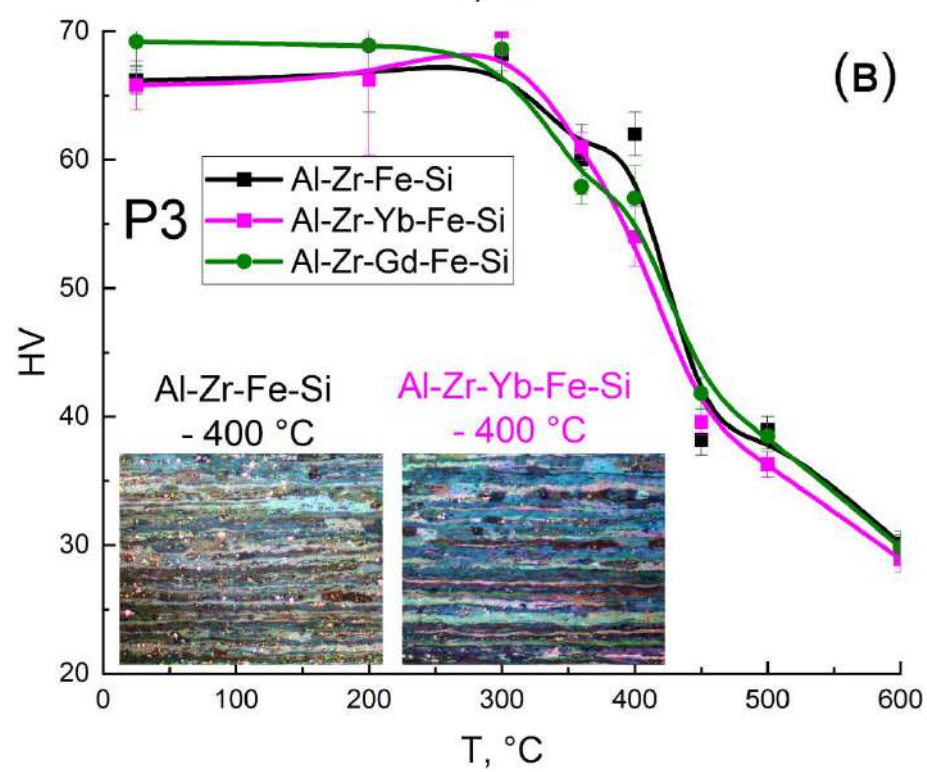
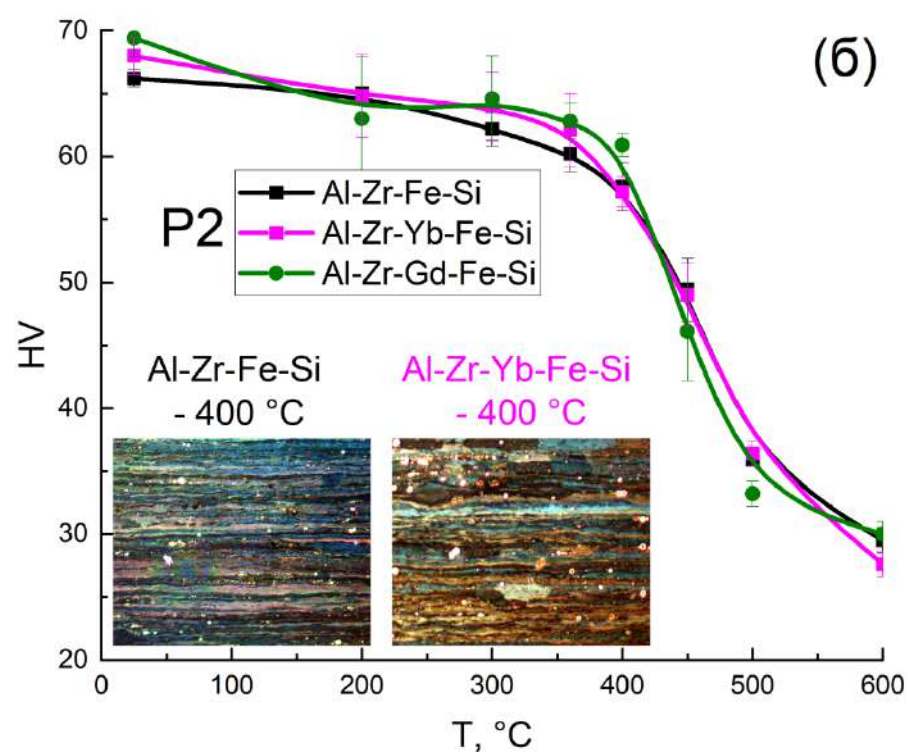
Только что представленное теоретическое объяснение процессов, протекающих в исследуемых сплавах, полученных по разным режимам термомеханической обработки, подтверждено экспериментальными исследованиями. Отжиг листов P1 и P3 (без предварительного отжига) обеспечивает небольшой прирост твердости в интервале температур 200-300°C (рисунок 3.40а,в). В данном температурном интервале превалирует упрочнение за счет образования дисперсоидов над полигонизацией. Микроструктура всех образцов представлена нерекристаллизованными зернами после 1 часа отжига при 300°C. Увеличение температуры отжига листов P1 и P3 с 300 до 360°C интенсифицирует процесс полигонизации, твердость снижается – полигонизация превалирует над распадом.

Дальнейшее увеличение температуры до 400°C приводит к началу рекристаллизации в некоторых образцах. Твердость листов P1 сплавов Al-Zr-Yb-Fe-Si и Al-Zr-Gd-Fe-Si снижается медленнее из-за активного образования дисперсоидов. В слитках этих же сплавов в данном интервале температур 360-400°C процесс распада только начинает выходить на активную стадию (рисунок 3.35). В то же время и в слитках и в листах P1 сплава Al-Zr-Fe-Si распад не инициирован, и после часа отжига при 400°C структура полностью рекристаллизованная. В сплавах Al-Zr-Yb-Fe-Si и Al-Zr-Gd-Fe-Si при этом структура сохраняется нерекристаллизованной (рисунок 3.40а, таблица 3.15-3.16). Наличие горячей прокатки в режиме P3 оказывает видимое влияние на процесс образования дисперсоидов в листах. Горячая прокатка и последующий отжиг при 400°C ускоряют распад, и твердость снижается в малой степени в интервале температур 360-400°C (рисунок 3.40в). Это приводит к сохранению нерекристаллизованной структуры даже в листах P3 сплава Al-Zr-Fe-Si после часа отжига при 400°C (рисунок 3.40в, таблица 3.14). Структура листов P3 сплавов Al-Zr-Yb-Fe-Si и Al-Zr-Gd-Fe-Si также нерекристаллизованная, но горячая прокатка ускорила процесс роста дисперсоидов, что привело к снижению твердости и появлению первых рекристаллизованных зерен в сплаве Al-Zr-Yb-Fe-Si (рисунок 3.40в, таблица 3.15). В то же время структура листов P3 сплава Al-Zr-Gd-Fe-Si полностью нерекристаллизованная. Это косвенно говорит о большей термической стабильности дисперсоидов $L_{12}-Al_3(Gd,Zr)$, чем $L_{12}-Al_3(Yb,Zr)$. Данных о коэффициенте диффузии гадолиния в алюминии нет, но исходя из известного ряда коэффициентов диффузии $D_{Yb} > D_{Er} \gg D_{Sc} \gg D_{Zr}$ [118, 311, 312], можно предположить, что D_{Gd} находится между эрбием и скандием. Рекристаллизация протекает полностью после 1 часа отжига при 450°C в листах P1 и P3 сплава Al-Zr-Fe-Si (таблица 3.14) и после часа отжига при 500°C в листах P1 и P3 сплавов Al-Zr-Yb-Fe-Si и Al-Zr-Gd-Fe-Si (таблицы 3.15 и 3.16) [287].

Процессы рекристаллизации и дисперсоидообразования в листах P2 и P4 (с предварительным отжигом) отличаются от рассмотренных в листах P1 и P3. Твердость листов P2 и P4 незначительно снижается в процессе часового отжига при 200-400°C (рисунок 3.40б,г) из-за протекания полигонизации. Все листы имеют нерекристаллизованную структуру после отжига до 400°C. Твердость листов P2 (рисунок 3.40б) снижается незначительно в сравнение с твердостью в листах P4 в процессе отжига до 400°C. Процесс дисперсоидообразования в листах P4 протекает полнее из-за вклада предварительного отжига, горячей прокатки и постдеформационного отжига при 400°C. Большая часть листов P2 и P4 после 1 часа отжига при 400°C имеет нерекристаллизованную структуру (таблицы 3.14-3.16). Частично рекристаллизованная

структура с небольшим рекристаллизованным объемом получена в листах P2 сплава Al-Zr-Yb-Fe-Si (рисунок 3.40б и таблица 3.15). Резкое снижение твердости происходит после отжига при 450°C из-за активизации рекристаллизации. При этом в листах P2 и P4 сплава Al-Zr-Fe-Si получены более крупные зерна, в сравнение со структурой сплавов Al-Zr-Yb-Fe-Si и Al-Zr-Gd-Fe-Si. Рекристаллизация в листах сплавов P2 и P4 полностью протекает после 1 час отжига при 500°C. Однако большая объемная доля дисперсоидов обеспечивает более однородную зеренную структуру сплавам Al-Zr-Yb-Fe-Si и Al-Zr-Gd-Fe-Si (таблицы 3.15-3.16), чем сплаву Al-Zr-Fe-Si с меньшей долей дисперсоидов (таблица 3.14) [287].





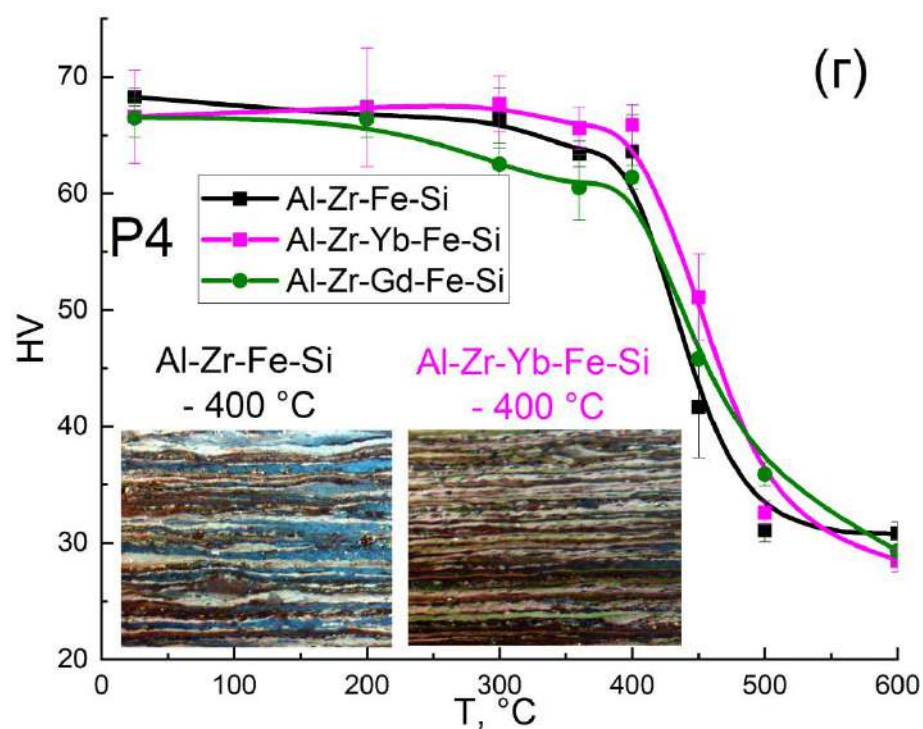


Рисунок 3.40. Зависимости твердости от температуры одночасового отжига листов, полученных по разным режимам: P1(а), P2 (б), P3 (в) и P4 (г) [287]

Применение отжига перед термомеханической обработкой (сравнение P2 и P4 с P1 и P3) обеспечивает более полный распад твердого раствора в процессе постдеформационного отжига до 400°C и повышает температуру начала рекристаллизации. С другой стороны увеличение температуры отжига после прокатки до 500°C ускоряет рост дисперсоидов и приводит к формированию большего рекристаллизационного зерна в листах P2 и P4 (таблицы 3.14-3.16) [287].

Таблица 3.14. Зеренная структура сплава Al-Zr-Fe-Si после 1 часа отжига при 400-500°C [287]

	P1 (ХД)	P2(О+ХД)	P3(ГД+ХД)	P4(О+ГД+ХД)
400 °C				
450 °C				

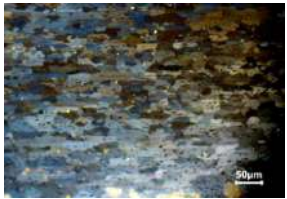
	P1 (ХД)	P2(O+ХД)	P3(ГД+ХД)	P4(O+ГД+ХД)
500 °C				

Таблица 3.15. Зеренная структура сплава Al-Zr-Yb-Fe-Si после 1 часа отжига при 400-500°C [287]

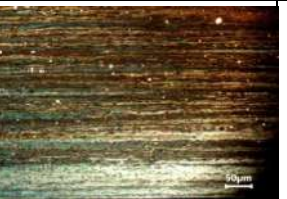
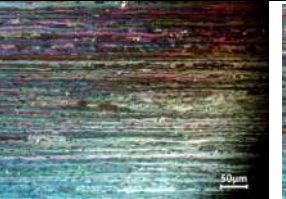
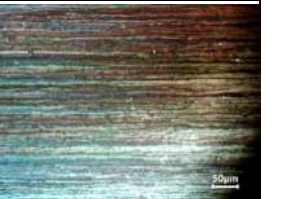
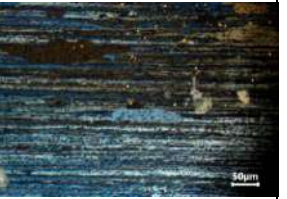
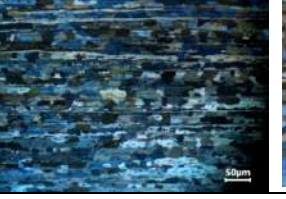
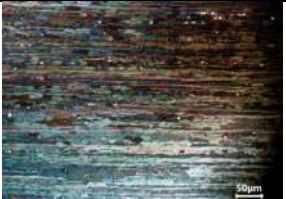
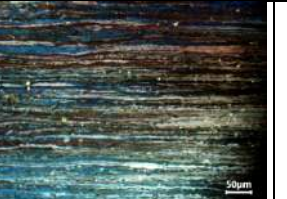
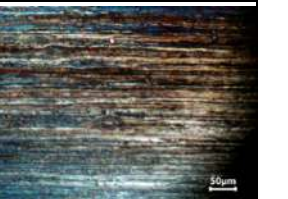
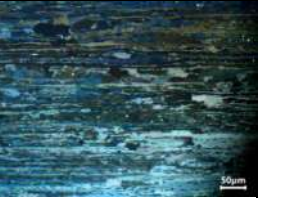
	P1 (ХД)	P2(O+ХД)	P3(ГД+ХД)	P4(O+ГД+ХД)
400 °C				
450 °C				
500 °C				

Таблица 3.16. Зеренная структура сплава Al-Zr-Gd-Fe-Si после 1 часа отжига при 400-500°C [287]

	P1 (ХД)	P2(O+ХД)	P3(ГД+ХД)	P4(O+ГД+ХД)
400 °C				
450 °C				
500 °C				

Зеренная структура листов P1 сплавов Al-Zr-Fe-Si и Al-Zr-Yb-Fe-Si исследована с помощью СЭМ-EBSD для детальной демонстрации влияния РЗМ на рекристаллизацию сплава Al-Zr-Fe-Si. Зеренная структура, полюсные и обратные полюсные фигуры листов P1 сплавов Al-Zr-Fe-Si и Al-Zr-Yb-Fe-Si после отжига при 400°C в течение 1 часа представлены на рисунке 3.41. Неоднородная зеренная структура с присутствием крупных и мелких рекристаллизованных зерен получена в листе P1 сплава Al-Zr-Fe-Si (рисунок 3.41a) без преобладающей ориентации (рисунок 3.41a1-a2). Существенно более однородная и мелкозернистая структура получена в листе P1 сплава Al-Zr-Yb-Fe-Si с преобладающей ориентацией [111], частично сохраненной от деформированного состояния (рисунок 3.41b,b1,b2). [287]

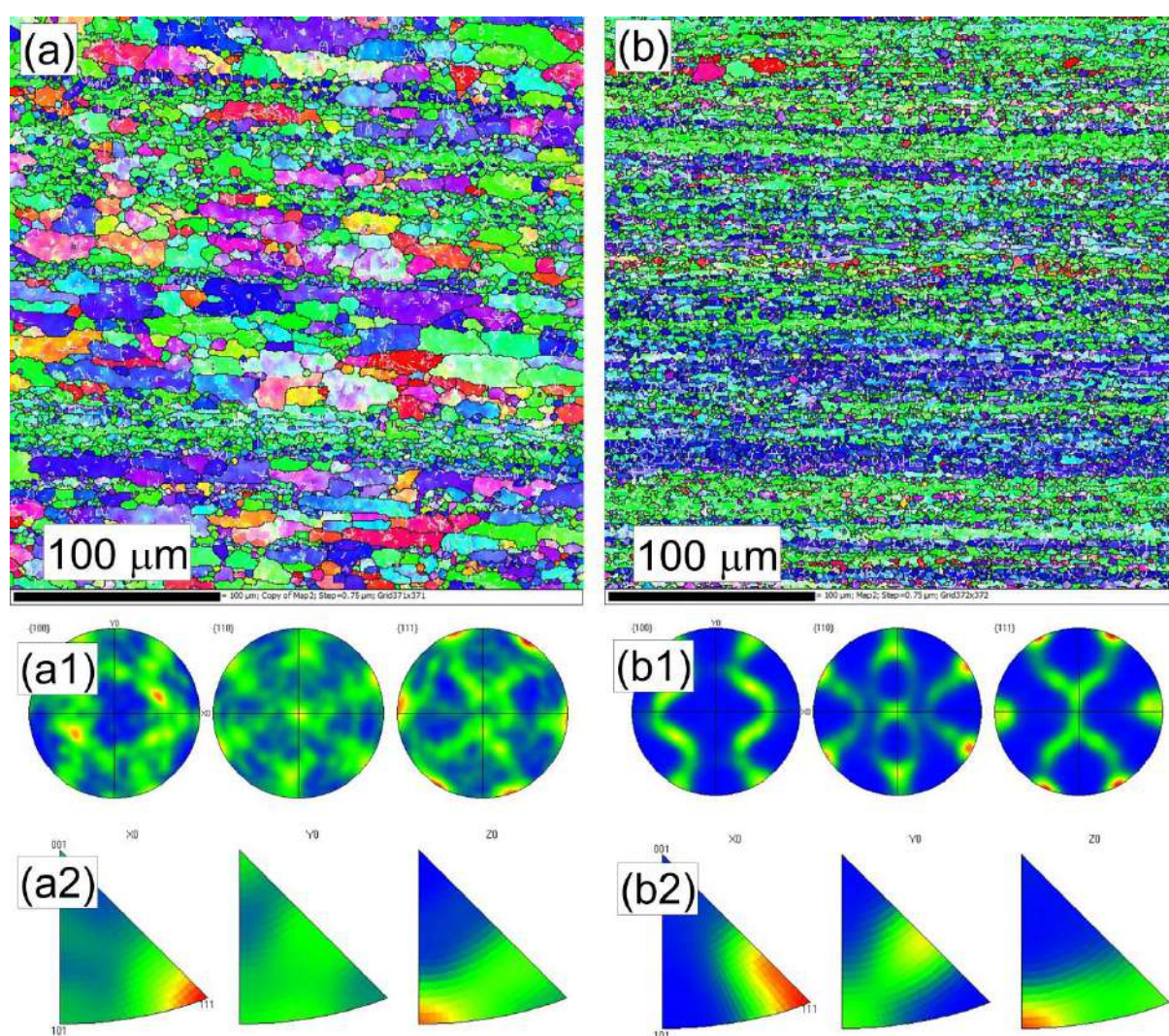
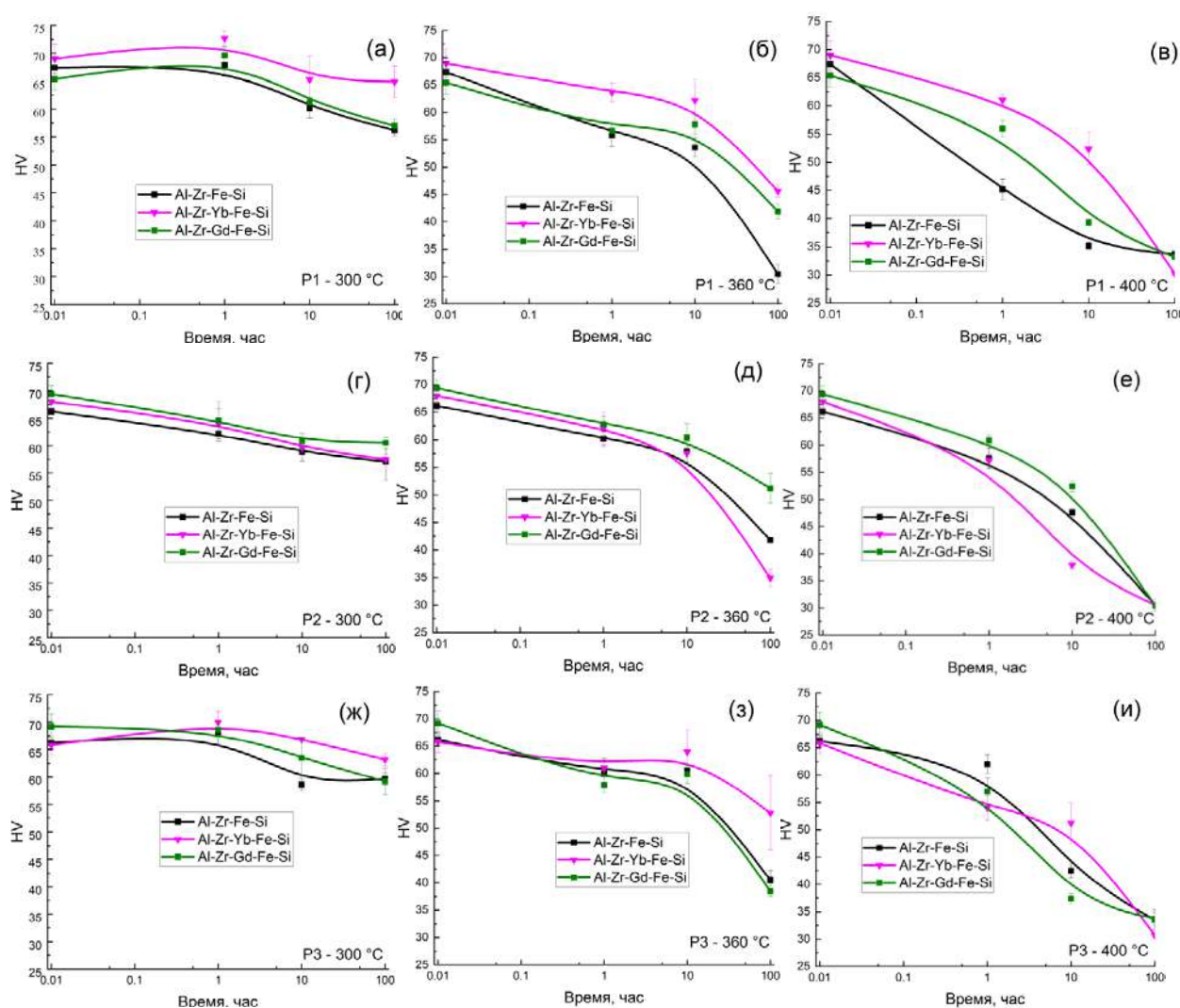


Рисунок 3.41. Зеренная структура листов P1 сплавов Al-Zr-Fe-Si (a) и Al-Zr-Yb-Fe-Si (b) после отжига при 400°C в течение 1 часа (a1 и b1 – полюсные фигуры, a2 и b2 – обратные полюсные фигуры) (СЭМ-EBSD) [287]

Листы исследованных сплавов должны иметь высокую прочность после отжига при 300-400°C за счет сохранения нерекристаллизованной структуры и полного распада твердого раствора. В то же время полный распад и полигонизация должны привести к достижению максимальной электропроводности. Твердость листов сплавов измерена после 1, 10 и 100 часов отжига при 300, 360 и 400°C (рисунок 3.42). Длительный отжиг при 300°C не приводит к сильным изменениям твердости во всех листах – твердость снижается примерно с 70 до 60 HV (рисунок 3.42 а,г,ж,к). Такая же твердость получена в листах после 10 часов отжиг при 360°C (рисунок 3.42 б,д,з,л) и 1 часа отжига при 400°C (рисунок 3.42 в,е,и,м). Повышение времени отжига до 100 часов при 360 и 400°C твердость снижается до уровня рекристаллизованного состояния.



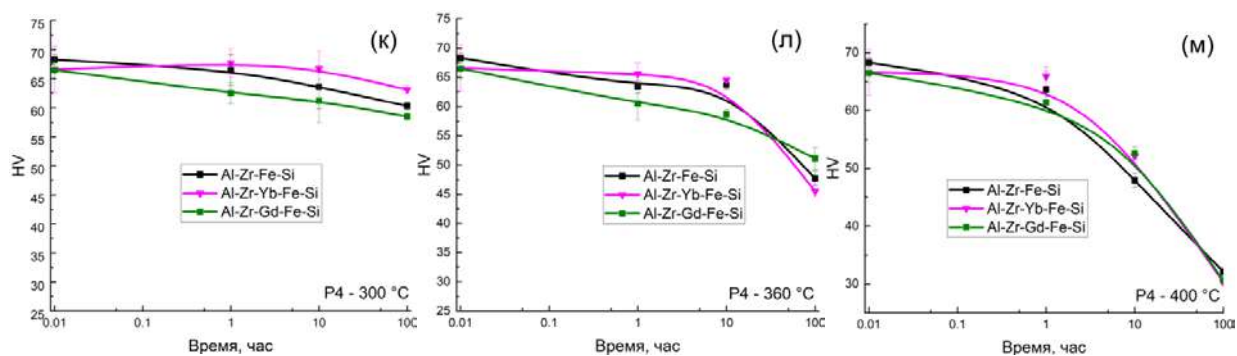


Рисунок 3.42. Зависимости твердости от времени отжига листов P1(а-в), P2(г-е), P3(ж-и) и P4 (к-м) при температурах 300°C (а,г,ж,к), 360°C (б,д,з,л) и 400°C (в,е,и,м) [287]

Для определения режимов, обеспечивающих оптимальное сочетание характеристик прочности при растяжении и электропроводности, листы сплавов отожгли при 300°C в течение 1 и 100 часов, при 360°C в течение 10 часов и при 400°C в течение 1 часа (для листов P2 и P4). Результаты испытаний на растяжение и измерения электропроводности представлены в таблице 3.17. Общее важное заключение, которое подтверждает описанную ранее теорию, заключается в том, что режимы P2 и P4 (с отжигом перед прокаткой) обеспечивают лучшее сочетание прочности и электропроводности. Предел текучести и предел прочности листов P2 и P4 находятся в интервале 170-200 МПа и 180-210 МПа соответственно. Оптимальные режимы термической обработки выбраны по максимальной электропроводности (режимы выделены в таблице 3.17). Наибольшая электропроводность 55,7-56,8%IACS достигнута после 100 часов отжига при 300°C и часа при 360°C. В листах P4 сплава Al-Zr-Yb-Fe-Si достигнуты максимальные прочностные свойства $\sigma_{0,2}$ =197 МПа, σ_b =210 МПа при электропроводности 55,7%IACS. Наибольшая электропроводность 56,5%IACS при хороших прочностных характеристиках $\sigma_{0,2}$ =185-187 МПа, σ_b =200-205 МПа получена в листах P2 и P4 сплава Al-Zr-Gd-Fe-Si после 10 часов отжига при 360°C. РЗМ устраняют вредное влияние кремния на электропроводность алюминия. Добавка гадолиния в сплав Al-Zr-Fe-Si приводит к повышению электропроводности листов P4 с 56,0%IACS до 56,5%IACS после отжига при 360°C в течение 10 часов при примерно одинаковых прочностных свойствах (таблица 3.17). Такая же прочность в 200-210 МПа при большей электропроводности 59,7-60%IACS получена в листах сплавов Al-Zr-Sc [89,90], Al-Sc-Y (таблицы 3.2 и 3.3) и Al-Sc-Y-Er (таблицы 3.4 и 3.5) с большим содержанием дорогостоящего скандия и без примесей железа и кремния. Новые сплавы Al-Zr-РЗМ-Fe-Si могут быть выплавлены из самого дешевого технического алюминия А0 без дорогостоящего скандия [287].

Таблица 3.17. Электропроводность и свойства при растяжении листов [287]

Сплав/Режим	Режим отжига	IACS, %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Al-Zr-Fe-Si/P1	300 °C, 1h	51,1	203±3	215±2	9,2±0,8
	300 °C, 100h	54,3	165±1	181±2	11±3
	360 °C, 1h	53,5	155±3	175±2	14±1
	360 °C, 10h	56,4	147±3	169±2	12±6
Al-Zr-Yb-Fe-Si/P1	300 °C, 1h	48,3	199±1	211±1	7,8±0,2
	300 °C, 100h	53,7	198±1	212±1	10±2
	360 °C, 1h	50,4	173±7	189±6	12,2±0,3
	360 °C, 10h	54,4	182±3	199±5	14,3±0,3
Al-Zr-Gd-Fe-Si/P1	300 °C, 1h	50,1	199±1	212±2	8,7±0,7
	300 °C, 100h	54,5	180±2	194±1	10,5±2,5
	360 °C, 1h	52,0	164±5	180±6	14±1
	360 °C, 10h	55,2	182±3	200±3	18,4±0,3
Al-Zr-Fe-Si/P2	300 °C, 1h	54,7	204±2	228±10	8,5±0,5
	300 °C, 100h	56,8	172±2	189±2	11±4
	360 °C, 1h	54,5	172±2	188±1	12±0,9
	360 °C, 10h	56,3	163±7	183±6	17,5±1,5
	400 °C, 1h	54,3	154±3	177±3	14±4
Al-Zr-Yb-Fe-Si/P2	300 °C, 1h	54,7	195±3	209±3	10±3
	300 °C, 100h	56,4	176±1	191±1	12±3
	360 °C, 1h	52,9	169±5	184±5	10±5
	360 °C, 10h	54,6	159±5	178±5	13,5±1,5
	400 °C, 1h	53,3	170±3	195±1	12,5±2
Al-Zr-Gd-Fe-Si/P2	300 °C, 1h	53,8	209±4	220±2	11±1
	300 °C, 100h	55,6	190±1	204±2	10±5
	360 °C, 1h	54,7	185±1	200±1	11±2
	360 °C, 10h	56,5	187±1	205±1	16±1
	400 °C, 1h	55,1	184±2	206±2	9,5±1,5
Al-Zr-Fe-Si/P3	300 °C, 1h	49,8	205±1	227±7	7±1
	300 °C, 100h	54,5	185±1	204±2	9±4
	360 °C, 1h	52,1	180±4	195±2	14±0,9
	360 °C, 10h	55,4	182±5	202±5	10±3
Al-Zr-Yb-Fe-Si/P3	300 °C, 1h	48,7	202±7	215±5	8±1
	300 °C, 100h	53,6	198±1	209±1	8±2
	360 °C, 1h	51,2	166±1	180±1	11±1
	360 °C, 10h	55,7	179±3	199±3	9±1
Al-Zr-Gd-Fe-Si/P3	300 °C, 1h	50,3	197±2	212±2	6±3
	300 °C, 100h	54,6	193±3	207±3	10±2
	360 °C, 1h	52,0	162±3	177±4	12,5±1,5
	360 °C, 10h	55,7	185±5	201±5	15±1
Al-Zr-Fe-Si/P4	300 °C, 1h	52,9	210±1	224±1	10±2
	300 °C, 100h	55,2	195±7	210±5	9,5±2
	360 °C, 1h	53,7	192±2	207±2	17±0,5
	360 °C, 10h	56,0	186±4	204±4	15±4
	400 °C, 1h	53,6	200±2	222±1	12±2
Al-Zr-Yb-Fe-Si/P4	300 °C, 1h	53,6	201±6	215±5	5,5±0,4
	300 °C, 100h	55,7	197±2	210±2	9,5±1,4
	360 °C, 1h	53,4	194±4	211±4	15,0±0,1

Сплав/Режим	Режим отжига	IACS, %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Al-Zr-Gd-Fe-Si/P4	360 °C, 10h	55,5	191±2	206±2	10±2
	400 °C, 1h	54,1	195±2	214±3	12±4
	300 °C, 1h	53,6	201±2	215±2	5±1
	300 °C, 100h	55,2	190±1	205±1	7,5±1,5
	360 °C, 1h	55,0	181±5	195±8	11±3
	360 °C, 10h	56,5	185±5	200±5	16±4
	400 °C, 1h	54,1	175±2	198±1	11±3

Микроструктура листов P1 и P2 сплава Al-Zr-Yb-Fe-Si исследована в ПЭМ после 100 часов отжига при 300°C (рисунок 3.43). L1₂- Al₃(Yb,Zr) дисперсоиды размером 3-4 нм образовались в процессе постдеформационного отжига (рисунок 3.43а). Отжиг при 300°C должен обеспечить образование более дисперсных с большей объемной долей дисперсоидов в сравнение с отжигом при 360°C в соответствии с наклоном линии сольвуса. Растворимость Yb и Zr снижается с понижением температуры. Режим P2 с холодной прокаткой после предварительного отжига и постдеформационным отжигом в течение 100 часов при 300°C сохраняет в структуре L1₂- Al₃(Yb,Zr) дисперсоиды того же размера (рисунок 3.43б), что были получены после 10 часов отжига при 360°C (рисунок 3.36-3.38). Более дисперсные выделения в листах P1 сплава Al-Zr-Yb-Fe-Si обеспечивают больший предел текучести 198 МПа против 176 МПа в листе P2, но электропроводность при этом сильно меньше – 53,7 против 56,4 %IACS (таблица 3.17) [287].

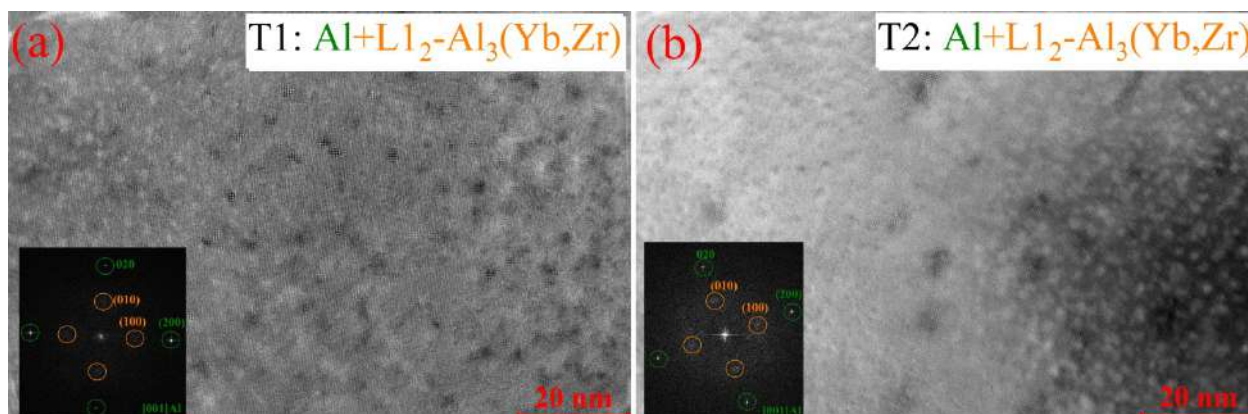


Рисунок 3.43. Микроструктура листов P1 (a) и P2 (b) сплава Al-Zr-Yb-Fe-Si после отжига при 300°C в течение 100 часов

Известно, что примеси железа и кремния снижают пластичность и коррозионную стойкость алюминия [313]. Стойкость сплавов Al-Zr-Yb-Fe-Si и Al-Zr-Gd-Fe-Si к электрохимической коррозии определили в сравнение с электротехническим алюминием 1350 (A5E). Результаты испытаний представлены на рисунке 3.44 и в таблице 3.18.

Минимальная плотность тока коррозии ($I_{кор}$) говорит о лучшей коррозионной стойкости. По результатам испытаний новые сплавы с большим содержанием примесей и РЗМ не уступают по коррозионной стойкости сплаву 1350 (А5Е) [287].

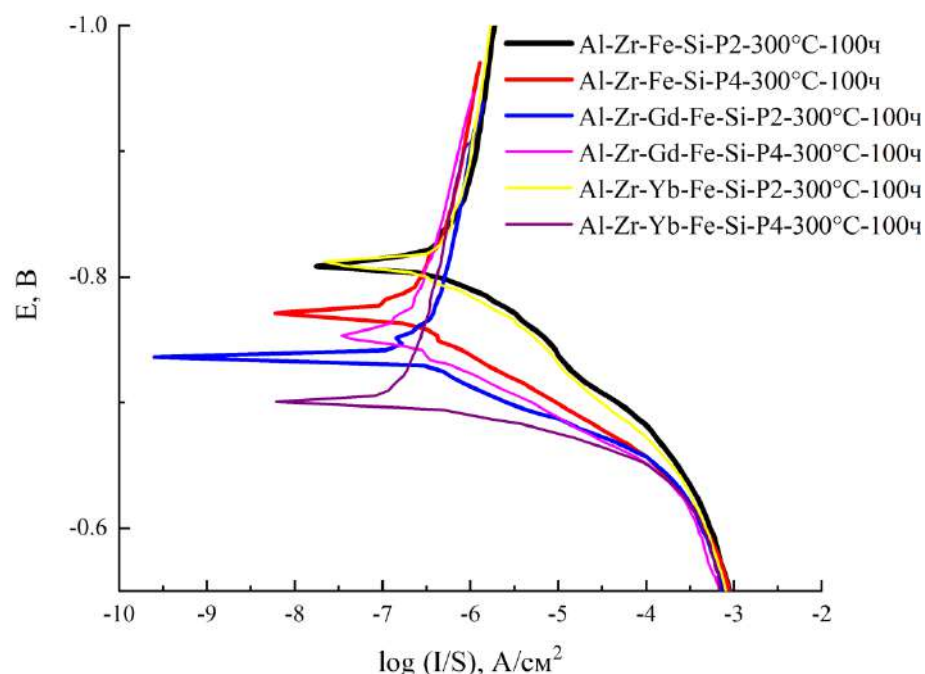


Рисунок 3.44. Зависимости потенциала коррозии от логарифма плотности тока [287]

Таблица 3.18. Потенциал и плотность тока коррозии [287]

Сплав	$E_{кор}$, В	$I_{кор}$, мкА/см ²
Al-Zr-Gd-Fe-Si -P2-300°C-100 ч	-0,811	0,29
Al-Zr-Gd-Fe-Si-P4-300°C-100 ч	-0,767	0,16
Al-Zr-Gd-Fe-Si-P2-300°C-100 ч	-0,743	0,11
Al-Zr-Gd-Fe-Si-P4-300°C-100 ч	-0,747	0,22
Al-Zr-Yb-Fe-Si-P2-300°C-100 ч	-0,805	0,21
Al-Zr-Yb-Fe-Si-P4-300°C-100 ч	-0,703	0,20
1350-A5E (Al-0,3Fe-0,1Si)-300°C-50 ч	-0,643	0,18

3.4 Выводы по Главе 3.

1. На примере сплава Al-0,2%Zr-0,1%Sc показано влияние добавок 0,1% Y, Sm, Er, Hf и Gd отдельно на фазовый состав и упрочнение при отжиге. Добавки приводят к повышению термической стабильности дисперсоидов $Al_3(Sc,Zr)$ после отжига при 250 °С вплоть до 100 часов выдержки, разупрочнение при отжиге при 370 °С

начинается после 54 часов выдержки. Максимальное упрочнение достигается при наличии 0,1% Er, твердость составляет 50 HV после 54 часов выдержки при 370 °C. Установлено, что присутствие примесей Fe и Si в сплаве Al-Zr-Sc приводит к частичному связыванию скандия в фазы (Al,Fe,Si,Sc) и (Al,Fe,Sc) и соответствующему обеднению им алюминиевого твердого раствора. В результате существенно снижается эффект упрочнения при отжиге в сравнение с тем же сплавом без примесей. Введение 0,2Y в сплав Al-Zr-Sc, выплавленный на алюминии марки А85, приводит к образованию фаз Al_3Y и (Al,Y,Fe,Si)/ $Al_{10}Fe_2Y$ кристаллизационного происхождения, при этом Sc полностью растворяется в алюминиевом твердом растворе. Добавка Y приводит к повышению термической стабильности сплавов в процессе отжига при температурах 250, 300 и 370°C и устраняет негативный эффект примесей Fe и Si. В сплаве со сниженным скандием до 0,05% и добавкой Er в присутствие примесей наблюдается меньший эффект упрочнения в процессе отжига, который связан с меньшей пересыщенностью алюминиевого твердого раствора цирконием, эрбием и иттрием из-за образования фаз кристаллизационного происхождения. Механические свойства на растяжение после отжига деформированных листов в интервале температур 100-300 °C составляют: $\sigma_{0,2}=152-157$ МПа и $\sigma_B=163-168$ МПа [275-277].

2. Сплавы Al-Sc-PЗМ. Показано влияние малых добавок PЗМ (Y, Yb, Er) раздельно и комплексно и режимов термомеханической обработки на фазовый состав, упрочнение при отжиге слитков и листов сплавов Al-Sc [278-283].

2.1 Литая микроструктура сплавов Al-Sc-PЗМ (PЗМ=Y,Yb,Er) состоит из (Al) с полностью растворенным скандием и примерно 0,2% каждого из PЗМ и фаз типа $Al_3PЗМ$ или τ_2 ($Al_{75-76}Er_{11-17}Y_{7-14}$) размером до 200 нм в виде отдельных частиц и сферических эвтектик.

2.2 Самое эффективное упрочнение слитков сплавов Al-Sc-PЗМ происходит в процессе отжига при 300°C за счет образования $L1_2$ -структурированных дисперсоидов фаз $Al_3(Y,Er,Sc)$, $Al_3(Y,Yb,Sc)$ или $Al_3(Er,Yb,Sc)$ размером 4-10 нм. В сплаве Al-Sc-Y упрочнение при 400°C достигнуто за счет образования $L1_2-Al_3(Y,Sc)$ дисперсоидов размером 11 ± 2 нм.

2.3 Отжиг листов сплавов Al-0,2Sc-PЗМ при 300°C приводит к росту твердости и предела текучести, что является следствием увеличения плотности дисперсоидов за счет дополнительного распада алюминиевого твердого раствора, инициированного холодной деформацией.

2.4 Наличие в структуре листов сплавов Al-0,2Sc-PЗМ нано размерных $L1_2$ -структурированных дисперсоидов обеспечивает температуру начала рекристаллизации

более 450°C и термическую стабильность структуры и свойств при 300°C до 100 часов выдержки.

2.5 Термомеханическая обработка включающая отжиг слитков на максимальную твердость, горячую и холодную прокатку и постдеформационный отжиг при 300°C до 100 часов за счет полного протекания распада твердого раствора и гомогенного распределения L_{12} -дисперсоидов обеспечивает сплаву Al-Sc-Y-Er однородную дисперсную субструктуру, предел текучести 185-193 МПа, предел прочности 202-211 МПа, относительное удлинение 12-14% и электропроводность 59,1-61%IACS.

2.6 На составы и режимы термической обработки сплавов Al-0,2Sc-PЗМ получен патент РФ, согласно которому техническим результатом изобретения является повышение прочности и электропроводности сплава до предела прочности не менее 140 МПа при электропроводности не менее 60%IACS и предел прочности не менее 220 МПа при электропроводности не менее 54%IACS, а также значительное повышение термической стабильности вплоть до 300°C.

2.7 Из сплава Al-Sc-Y-Er в условиях завода ООО «Авиаль» получена проволока диаметром 2 мм, 2,7 мм и 3,78 мм. Проволока успешно прошла испытания на количество перегибов (8-10) в соответствие с ТУ 16.К71-088-90. Предел прочности проволоки после отжига при 300°C в течение 1 часа составил не менее 235 МПа, а электропроводность 58,3-60,7%IACS

3. Сплавы Al-Zr-PЗМ и Al-Zr-PЗМ-Fe-Si. На примере сплавов Al-Y-Er и Al-Zr-Y-Er показана возможность получения безциркониевых проводников и эффективность циркония в сплавах Al-Zr-PЗМ без скандия. Показано влияние малых добавок PЗМ (Y, Er, Yb, Gd) отдельно, примесей железа и кремния и режимов термомеханической обработки на фазовый состав, упрочнение при отжиге слитков и листов сплавов Al-Zr [284-287].

3.1 Литая микроструктура сплавов Al-Zr-PЗМ состоит из (Al) с полностью растворенным цирконием и примерно 0,2% каждого из PЗМ и фаз типа $Al_3PЗМ$ или τ_2 ($Al_{75-76}Er_{11-17}Y_{7-14}$) размером до 200 нм в виде отдельных частиц и сферических эвтектик.

3.2 В слитках сплавов Al-Y-Er и Al-Zr-Y-Er в процессе отжига при 300°C достигается небольшое упрочнение за счет образования дисперсоидов $Al_3(Er,Y)$ размером около 8 нм и $Al_3(Er,Y,Zr)$ размером около 5 нм соответственно. Сплавы после отжига на максимальную твердость, горячей и холодной прокатки и постдеформационного отжига при 150-200°C до 4 часов имеют следующие свойства: $\sigma_{0,2}=115-126$ МПа, $\sigma_B=125-136$ МПа и 63-63,7%IACS для листов сплава Al-Y-Er и $\sigma_{0,2}=142-148$ МПа, $\sigma_B=152-159$ МПа и 57-57,6%IACS для листов сплава Al-Zr-Y-Er.

3.3 Наличие примесей 0,5%Fe и 0,5%Si в сплавах Al-Zr-PЗМ приводит к образованию нерастворимых фаз кристаллизационного происхождения $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$, $\text{Al}_{10}\text{Fe}_2\text{Er}$, $\text{Al}_{10}\text{Fe}_2\text{Y}$, $\text{Al}_3\text{Er}_2\text{Si}_2$, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Y}$, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Yb}$, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Gd}$, цирконий полностью растворяется в (Al), а содержание PЗМ находятся на уровне 0,2-0,3% каждого.

3.4 Примесь кремния приводят к существенному ускорению роста твердости в слитках сплавов Al-Zr-PЗМ в процессе отжига при 360-400°C. Упрочнение начинается уже после 0,5 часа отжига и достигает максимума после 8-24 часов. Кремний обеспечивает образование большего количества центров L_{12} структурированных дисперсоидов, замещая при этом в них атомы алюминия, что и приводит к ускорению распада. В процессе отжига при 360°C в течение 24 часов достигнуто максимальное упрочнение за счет образования $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{PЗМ}, \text{Zr})$ дисперсоидов размером 4-5 нм и расчетной объемной долей 0,56%. Расчетный основной вклад в предел текучести сплавов при этом составит примерно 178 МПа в соответствии уравнением Орована.

3.5 Помимо $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{PЗМ}, \text{Zr})$ дисперсоидов в сплавах Al-Zr-PЗМ-Fe-Si в матрице алюминиевого твердого раствора обнаружены отдельные частицы квазикристаллической фазы $\alpha\text{-(Al}_8\text{Fe}_2\text{Si)}$ диаметром 20-30 нм и кремниевые дисперсоиды размером 20 на 40 нм. Их образование говорит о дополнительном обеднении твердого раствора кремнием, что способствует повышению электропроводности.

3.6 В процессе прокатки по 4 разным режимам частицы фаз кристаллизационного происхождения в сплавах Al-Zr-Yb-Fe-Si и Al-Zr-Gd-Fe-Si фрагментируются до компактных размером $0,67 \pm 0,04$ мкм с объемной долей $2,5 \pm 0,4\%$. Вклад от частиц фаз кристаллизационного происхождения составляет примерно 9 МПа согласно уравнению Орована.

3.7 Термомеханическая обработка включающая отжиг слитков на максимальную твердость, горячую и холодную прокатку и постдеформационный отжиг при 300°C до 100 часов или при 360°C за счет полного протекания распада твердого раствора и однородного распределения L_{12} -дисперсоидов обеспечивает сплавам Al-Zr-PЗМ-Fe-Si предел текучести 176-196 МПа, предел прочности 191-210 МПа, относительное удлинение 10-16% и электропроводность 55,7-56,5% IACS.

ГЛАВА 4. СПЛАВЫ СИСТЕМЫ AL-MG И AL-SI С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ РЗМ

Результаты данной главы полностью представлены в 7 научных статьях и частично запатентованы [314-321].

Данная глава показывает возможности замены дорогостоящего скандия в магналиях на примере сплавов 1545К и 1570 [80] и повышения высокотемпературных свойств силуминов на примере сплава типа АК5М [322]. В качестве замены скандию рассмотрены добавки иттрия [314], эрбия [315] и иттербия [316]. Прочностные свойства силумина типа АК5М повышены совместным легированием цирконием и эрбием [318,319], иттрием [320], иттербием [321] или гадолинием [322].

4.1. Сплавы Al-Mg легированные Y, Er или Yb

В данном пункте будет рассмотрено влияние замены части скандия в сплавах 1545К и 1570 на структуру и свойства слитков и листов:

- замена 0,15%Sc на 0,2%Y в сплаве 1545К (Al-4,7Mg-0,32Mn-0,21Sc-0,09Zr) – **сплав 1545КИ** (Al-4,7Mg-0,32Mn-0,15Sc-0,09Zr-0,2Y);

- замена 0,13%Sc на 0,38%Er в сплаве 1570 (Al-5,7Mg-0,4Mn-0,25Sc-0,1Zr) – **сплав 1570Э** (Al-5,7Mg-0,4Mn-0,12Sc-0,1Zr-0,38Er);

- замена 0,2%Sc на 0,3%Yb в сплаве 1570 с повышенным цирконием до 0,25% и сниженным марганцем до 0,2% и заменой марганца на 0,2%Cr – сплавы **1570МИт** (Al-6,0Mg-0,2Mn-0,05Sc-0,25Zr-0,3Yb) и **1570ХИт** (Al-6,0Mg-0,2Cr-0,05Sc-0,25Zr-0,3Yb).

4.1.1. Анализ влияния РЗМ на структуру слитков сплавов 1545КИ, 1570Э, 1570МИт и 1570ХИт

На рисунке 4.1a представлена зеренная структура сплава 1545КИ в литом состоянии. Структура представлена равноосными зернами со средним размером 45 ± 5 мкм. Введение в сплав иттрия приводит к образованию светлых частиц фаз кристаллизационного происхождения (рисунок 4.1b,c). Как показано авторами работы [120] в сплаве Al-1,44Mg-1,09Y системы Al-Mg-Y могут образоваться фазы Al_3Y , MgY и Al_2Y . В сплаве 1545КИ показано наличие частиц тройной фазы (рисунок 4.1c). Согласно анализу распределения элементов по линии в СЭМ на изображении рисунка 4.1c в

светлых частицах содержится 12-15%Mg и более 16%Y. На рентгеновской дифрактограмме кроме пиков от (Al), Al_3Mg_2 , Al_3Y так же отмечены неидентифицируемые пики вероятнее всего соответствующие новой тройной фазе (Al,Mg,Y). Содержание иттрия в твердом растворе составило примерно 0,15% согласно микрорентгеноспектральному анализу в СЭМ [314].

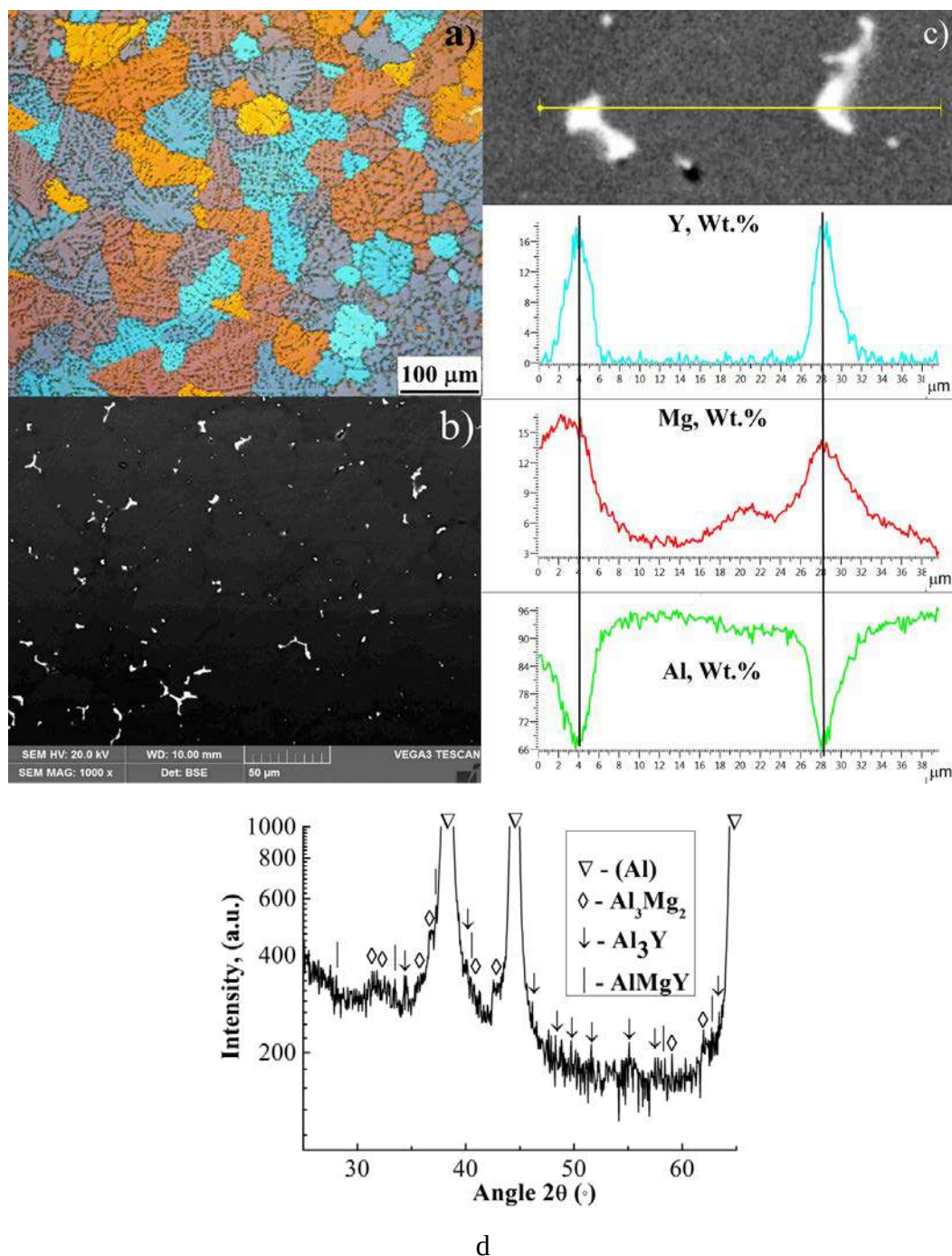


Рисунок 4.1. Зеренная структура (a), микроструктура (b), распределение легирующих элементов между фазами по выделенной линии (c) и рентгенограмма (d) слитка сплава 1570КИ [314]

На рисунке 4.2 приведена зеренная структура слитка сплава 1570Э в сравнении с зеренной структурой сплава 1570, полученного в тех же условиях. Введение эрбия приводит к существенному модифицированию зерна с 290 до 90 мкм. Атомы эрбия замещают цирконий и скандий в первичных кластерах $Al_3PЗМ$, повышая их количество, т.е. количество центров потенциального зарождения первичных зерен алюминия [315].

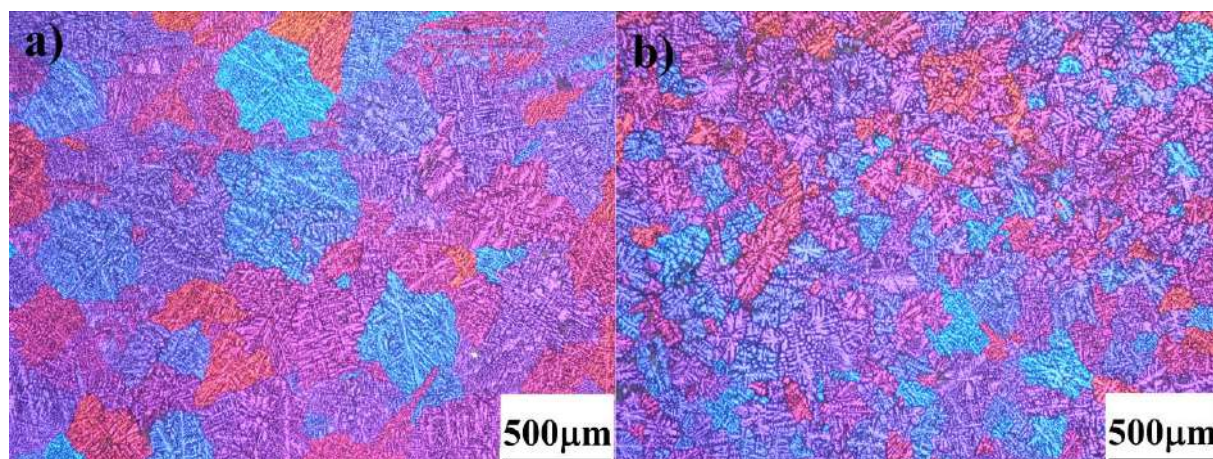


Рисунок 4.2. Зеренная структура слитков сплавов 1570 (a) и 1570Э (b) [315]

На рисунке 4.3 представлены микроструктуры, рентгенограмма и распределение легирующих элементов между фазами по выделенной линии слитка сплава 1570Э. Согласно данным рентгенофазового анализа в структуре сплава присутствуют фазы (Al), Al_3Mg_2 , Al_3Er и несколько не идентифицированных пиков. Согласно анализу распределения элементов по линии в СЭМ на изображении рисунка 4.3с в светлых частицах содержится 10-12%Mg и около 20%Er. Авторами работы [323] показано наличие нескольких тройных фаз в системе Al-Mg-Er. Вероятнее всего не идентифицированные пики на рентгенограмме соответствуют тройной фазе (Al,Mg,Er) [315].

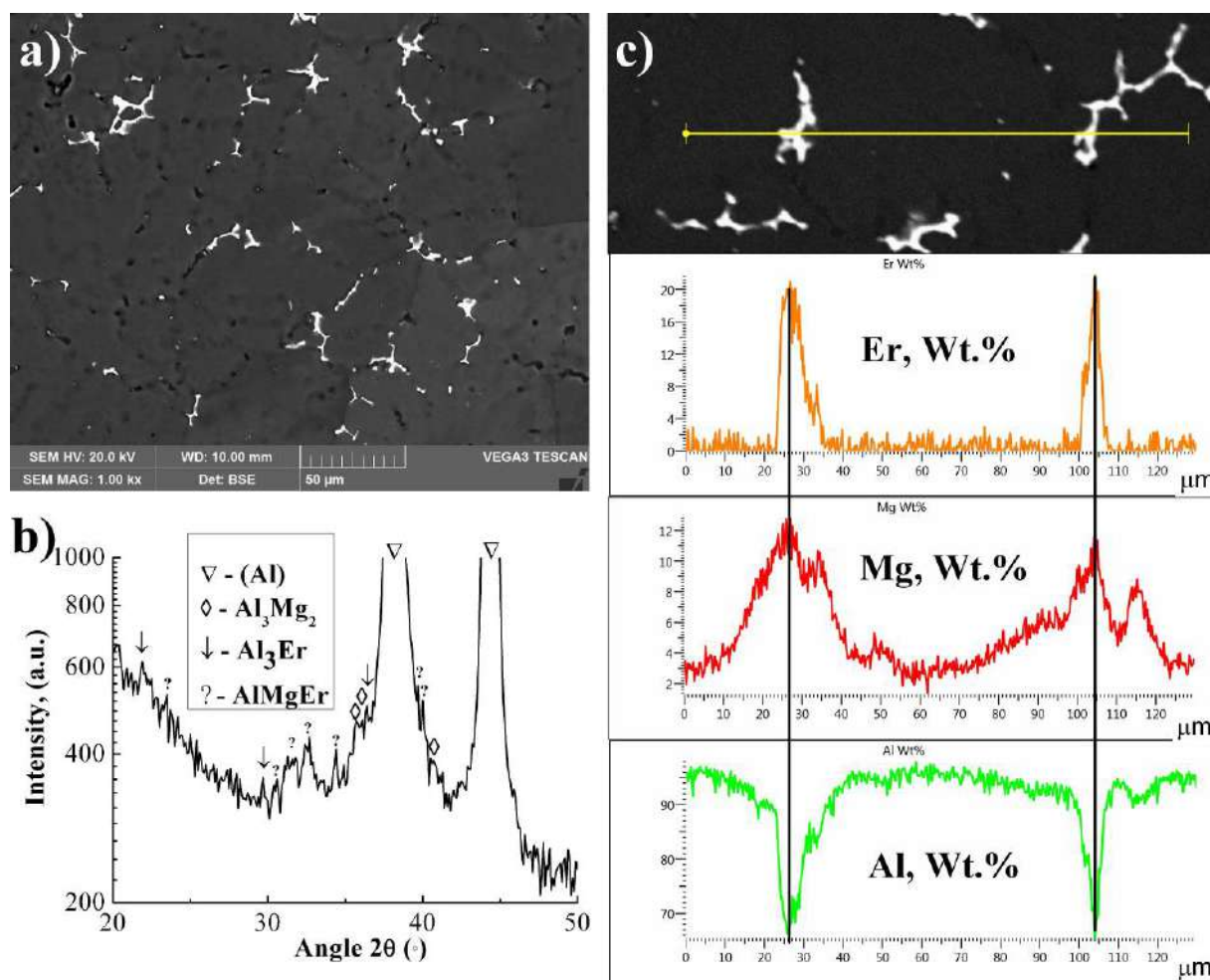


Рисунок 4.3. Микроструктуры (a), рентгенограмма (b) и распределение легирующих элементов между фазами по выделенной линии (c) слитка сплава 1570Э [315]

Микроструктуры литых сплавов 1570МИт и 1570ХИт и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области (белый прямоугольник) представлены на рисунке 4.4. Скандий и цирконий полностью растворены в алюминиевом твердом растворе, а концентрация иттербия в нем составляет 0,1-0,2% по массе согласно результатам точечного анализа в СЭМ. На рисунке 4.4а фаза серого цвета в сплаве 1570МИт обогащена марганцем и железом. Предположительно это фаза $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Fe})$. Повышенная концентрация Mg, Yb и Si отмечена в светлой фазе (рисунок 4.4а). Распределение элементов между фазами кристаллизационного происхождения в сплаве 1570ХИт более сложное (рисунок 4.4б). Наличие хрома в избыточных фазах не отмечено. Кремний и железо образовали фазу с алюминием, вероятнее всего это фаза $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$. Отмечено также наличие четверной фазы (Al,Mg,Yb,Si) и фазы, обогащенной железом и иттербием (Al,Fe,Yb) (рисунок 4.4б). В результате в сплаве 1570МИт выявлено наличие фаз $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Fe})$ и (Al,Mg,Yb,Si), а в сплаве 1570ХИт - $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$, (Al,Mg,Yb,Si) и (Al,Fe,Yb).

Как показано ранее в главе 3 на примере малолегированных сплавов с примесями фаза (Al,Fe,Yb), скорее всего, соответствует соединению $Al_{10}Fe_2Yb$ [316].

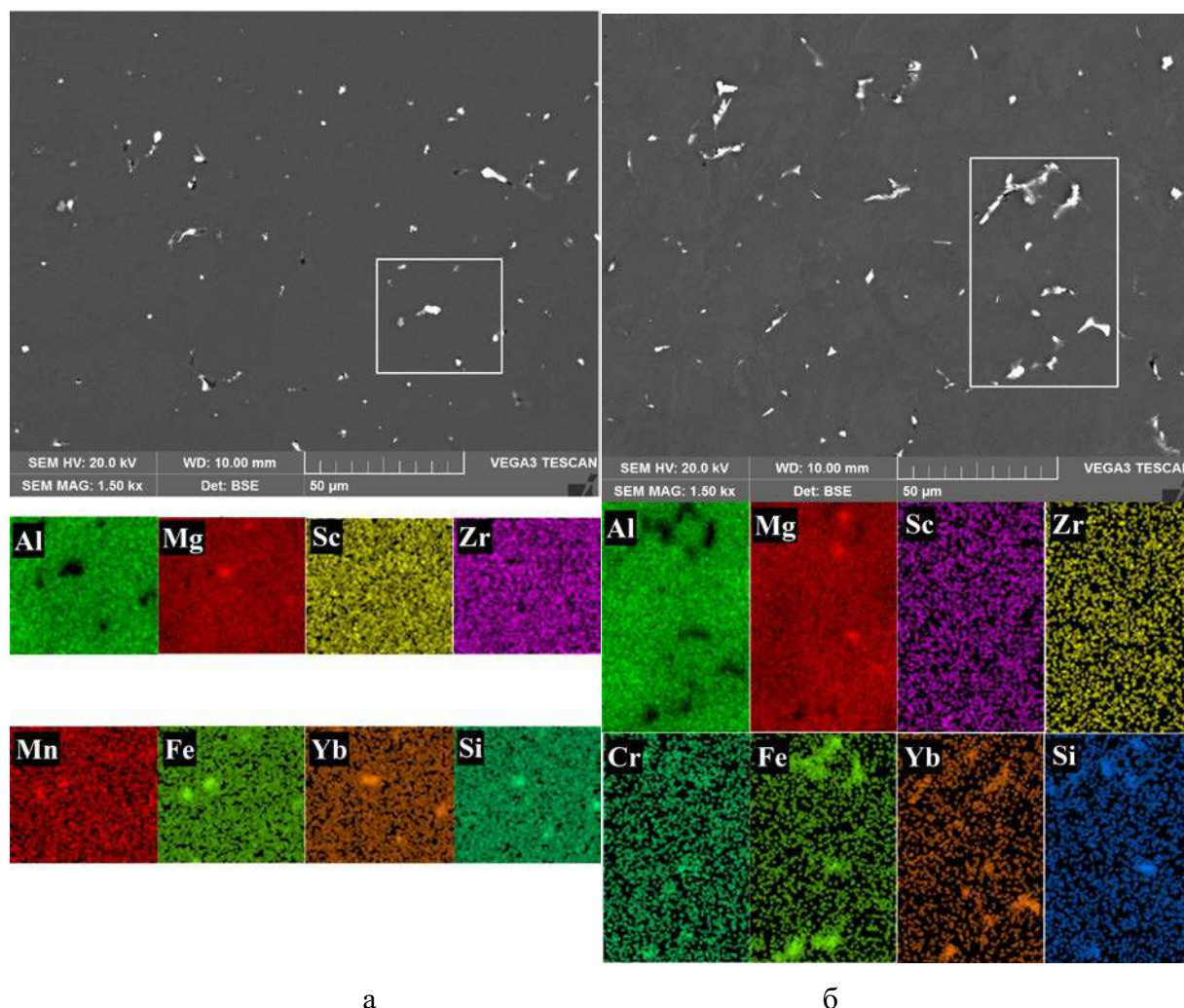


Рисунок 4.4. Микроструктуры (СЭМ) слитков и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области (белый прямоугольник) в сплавах 1570МИт (а) и 1570ХИт (б) [316]

4.1.2. Эффективность замены части Sc на РЗМ по упрочнению при отжиге слитков сплавов 1545КИ, 1570Э, 1570МИт и 1570ХИт

Слитки сплавов 1545КИ, 1570Э, 1570МИт и 1570ХИт отжигали при температурах 300, 370 и 440°C в течении разного времени для обеспечения распада твердого раствора по РЗМ. По зависимостям твердости от времени отжига слитков выбраны оптимальные режимы термической обработки перед прокаткой (рисунок 4.5). В сплаве 1545КИ максимальная твердость 81 HV достигнута после 3 часов отжига при 440°C с очень малым упрочняющим эффектом (рисунок 4.5а). Столь малый эффект определяет малое

содержание скандия 0,05%, так же как и в малолегированном алюминии в Главе 3. Максимальное упрочнение до 115HV в сплаве 1570Э достигнуто после 4 часов отжига при 370°C (рисунок 4.5б). Повышение температуры отжига сплава 1570Э до 440°C вызывает разупрочнение из-за малого содержания циркония (0,1%). В сплавах 1570МИт и 1570ХИт с малым скандием (0,05%) и повышенным цирконием (0,25%) наибольший эффект упрочнения до 84 HV с приростом более 10HV достигнут после 10 часов отжига при температуре 440 °C без разупрочнения вплоть до 48 часов выдержки [314-316].

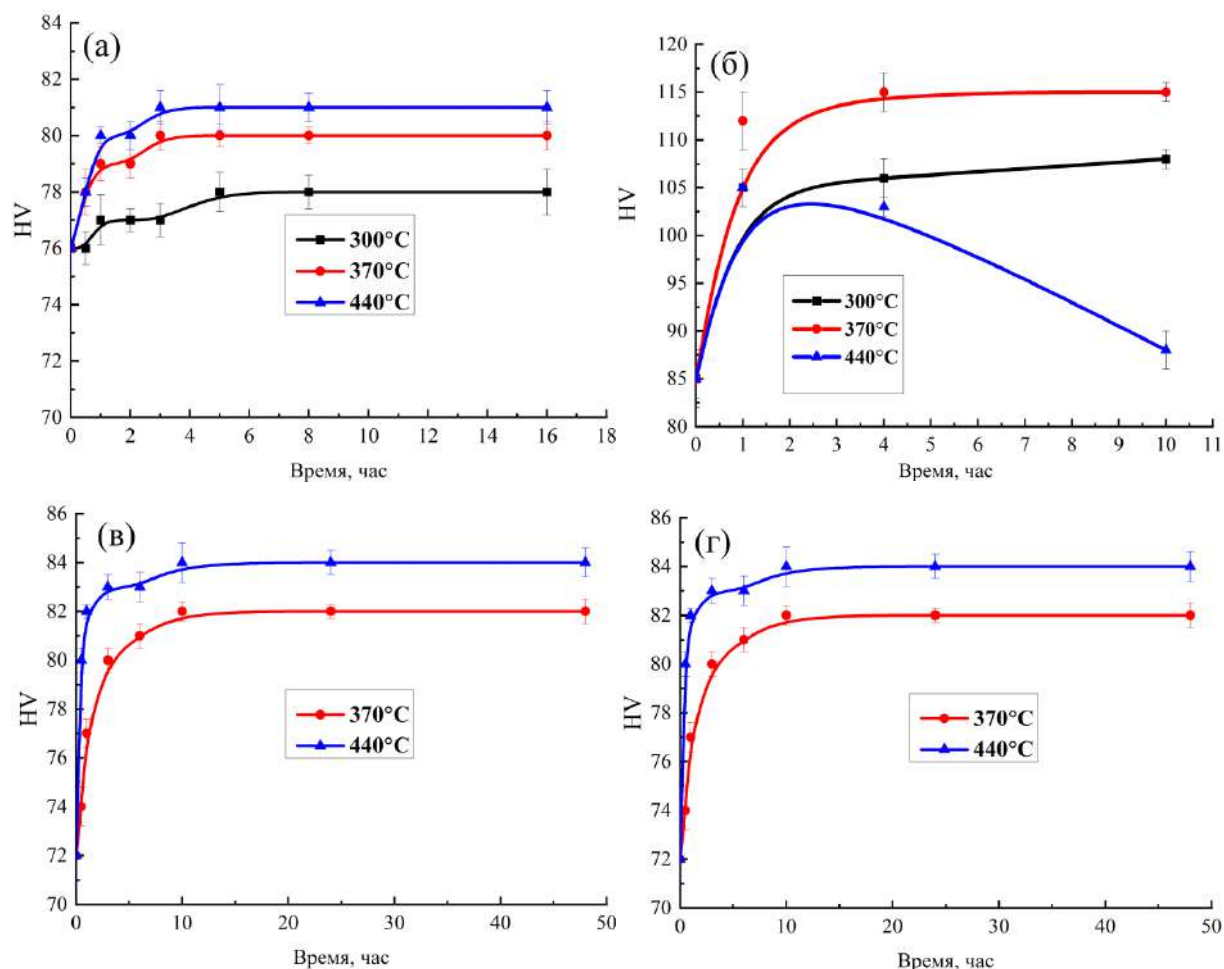


Рисунок 4.5. Зависимости твердости от времени отжига слитков сплавов 1545КИ (а), 1570Э (б), 1570МИт (в) и 1570ХИт (г) [314-316]

Рост твердости в процессе отжига слитков сплавов 1545КИ, 1570Э, 1570МИт и 1570ХИт происходит за счет выделения $L1_2$ -дисперсоидов когерентных матрице. На рисунках 4.6-4.8 представлены изображения ПЭМ образцов сплавов отожженных на максимальную твердость. В сплаве 1545КИ сферические когерентные частицы размером 20 ± 5 нм расположены в строчках на дислокациях, что говорит о преимущественном гетерогенном зарождении (рисунок 4.6). В сплаве 1570Э сферические частицы размером

25 ± 5 нм гомогенно распределены в матрице алюминиевого твердого раствора (рисунок 4.7). В сплавах 1570МИт и 1570ХИт (рисунок 4.8) дисперсоиды того же размера 20-25 нм выделяются как гомогенно в теле зерна, так и гетерогенно на дислокациях [316]. Во всех случаях $L1_2$ -дисперсоиды должны соответствовать комплексным фазам $Al_3(PЗМ, Sc, Zr)$ со структурой ядро-оболочка. Более диффузионно подвижные РЗМ (Y, Er, Yb) занимают ядро, затем следует слой скандия и оболочка из циркония. Аналогичные результаты получены на примере комплексного сплава с Zr, Sc и Er авторами работы [325].

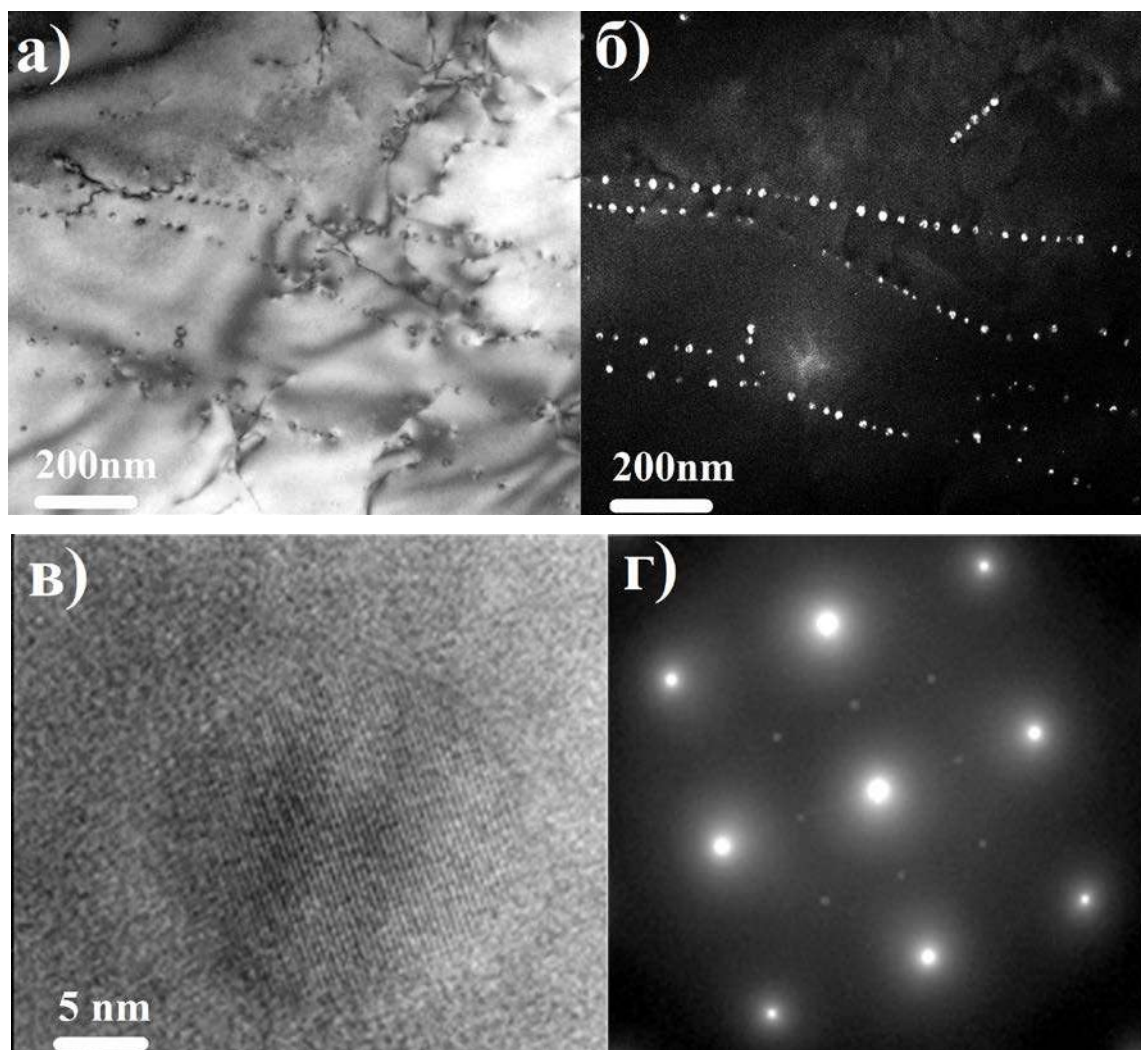


Рисунок 4.6. Тонкая структура сплава 1545КИ после отжига при 440 °С в течение 10 часов (а, в - светлопольное изображение, б – темнопольное изображение) и микроэлектроннограмма в оси зоны [001] (г) (в – изображение когерентной частицы при большом увеличении) [324]

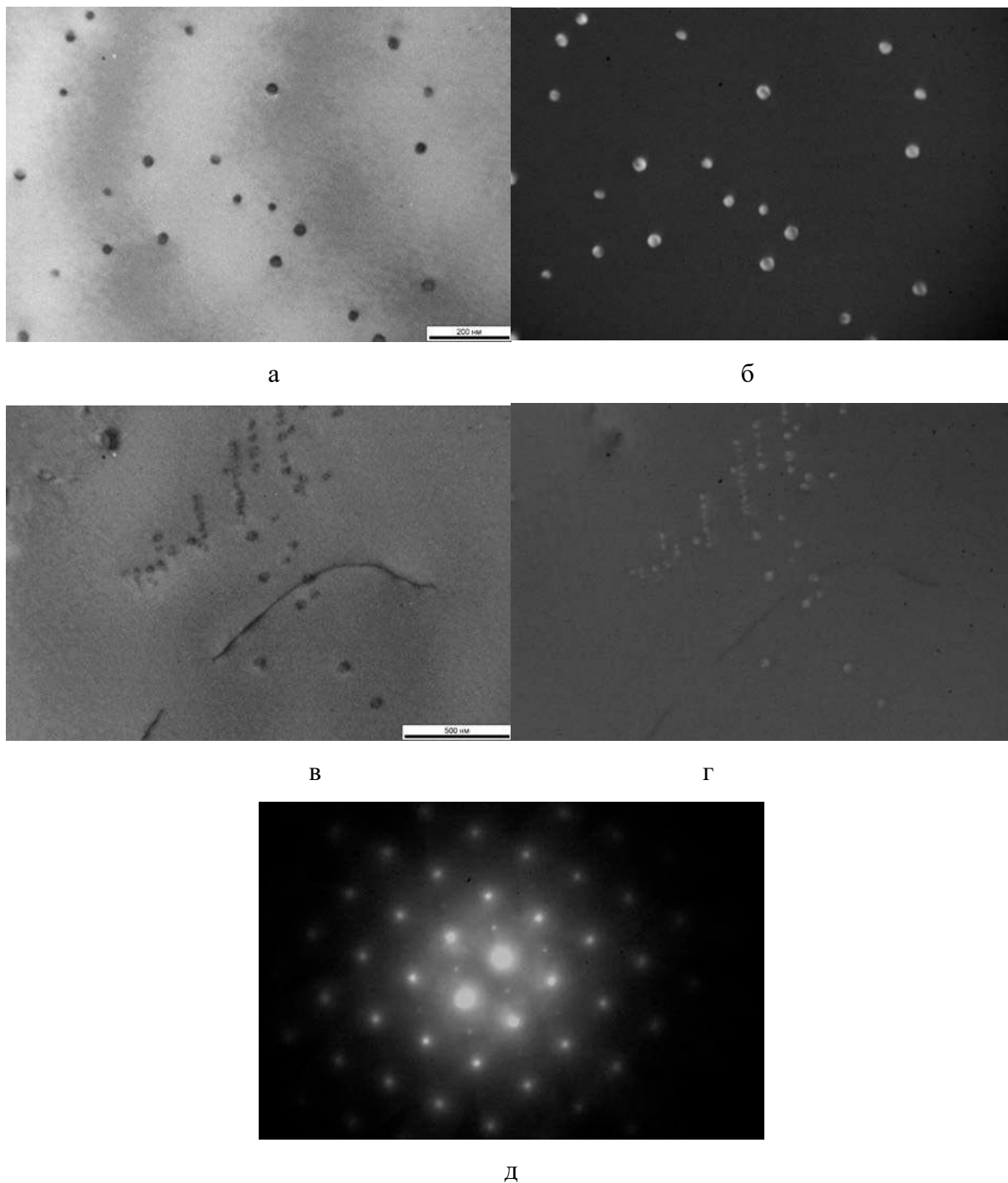


Рисунок 4.7. Тонкая структура сплава 1570Э после отжига при 370 °С в течение 4 часов
(а,в- светлопольное изображение, б,г – темнопольное изображение) и
микроэлектроннограмма в оси зоны [112] (д)) [324]

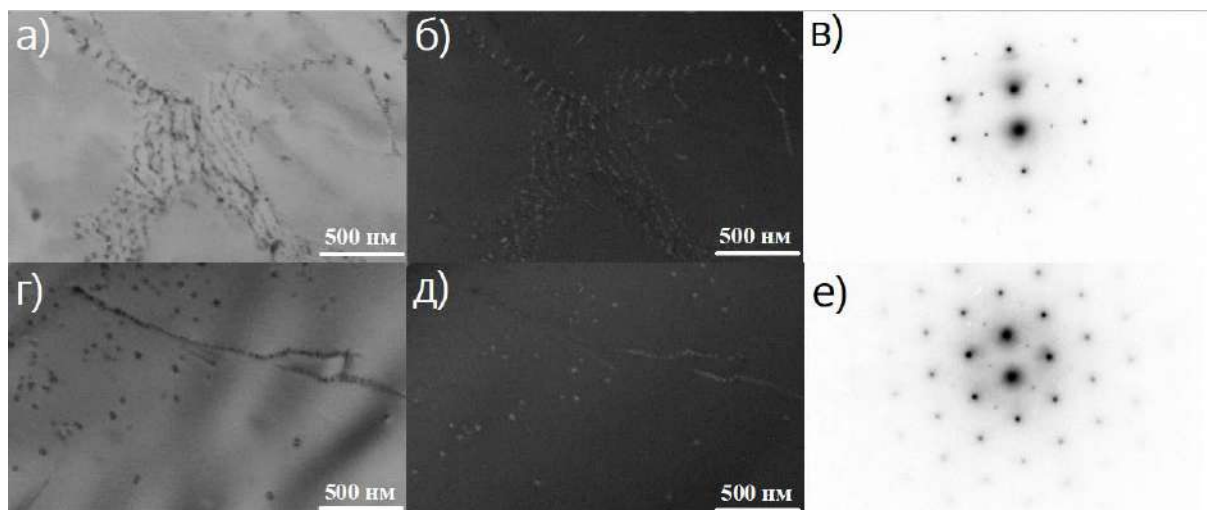


Рисунок 4.8. Тонкая структура сплавов 1570МИТ (а-в) и 1570ХИТ (г-е) после отжига 440 °С в течение 10 часов (а,г – светлопольное изображение, б,д – темнопольное изображение, в,е - электроннограммы) [316]

4.1.3. Механические свойства листов сплавов 1545КИ, 1570Э, 1570МИТ и 1570ХИТ

После отжига на максимальную твердость слитки сплавов прокатаны до листов толщиной 2, 1 или 0,5 мм. Горячую прокатку проводили при температуре отжига на максимальную твердость. Слиток сплава 1545КИ прокатан в горячую с 20 до 10 мм затем в холодную до 1 мм. Слитки сплава 1570Э прокатаны в горячую с 28 до 14 мм или с 20 до 4 мм и затем в холодную до 2 и 0,5 мм листов соответственно. Слитки сплавов 1570МИТ и 1570ХИТ прокатаны в горячую с 28 до 6 мм и до 1 при комнатной температуре [314-316]. После прокатки листы отжигали при 100, 150 и 200°С для сплавов 1545КИ, 1570МИТ и 1570ХИТ и при 150, 200 и 250°С для сплава 1570Э с измерением твердости после различных выдержек (рисунок 4.9). Зависимости твердости от времени отжига носят типичный характер. Твердость снижается с увеличением времени и температуры за счет возврата и полигонизации и стабилизируется во времени после завершения полигонизации. Сплавы с малым скандием и цирконием 1545КИ и 1570Э имеют несколько меньшую твердость, чем сплавы с повышенным цирконием 1570МИТ и 1570ХИТ (рисунок 4.9).

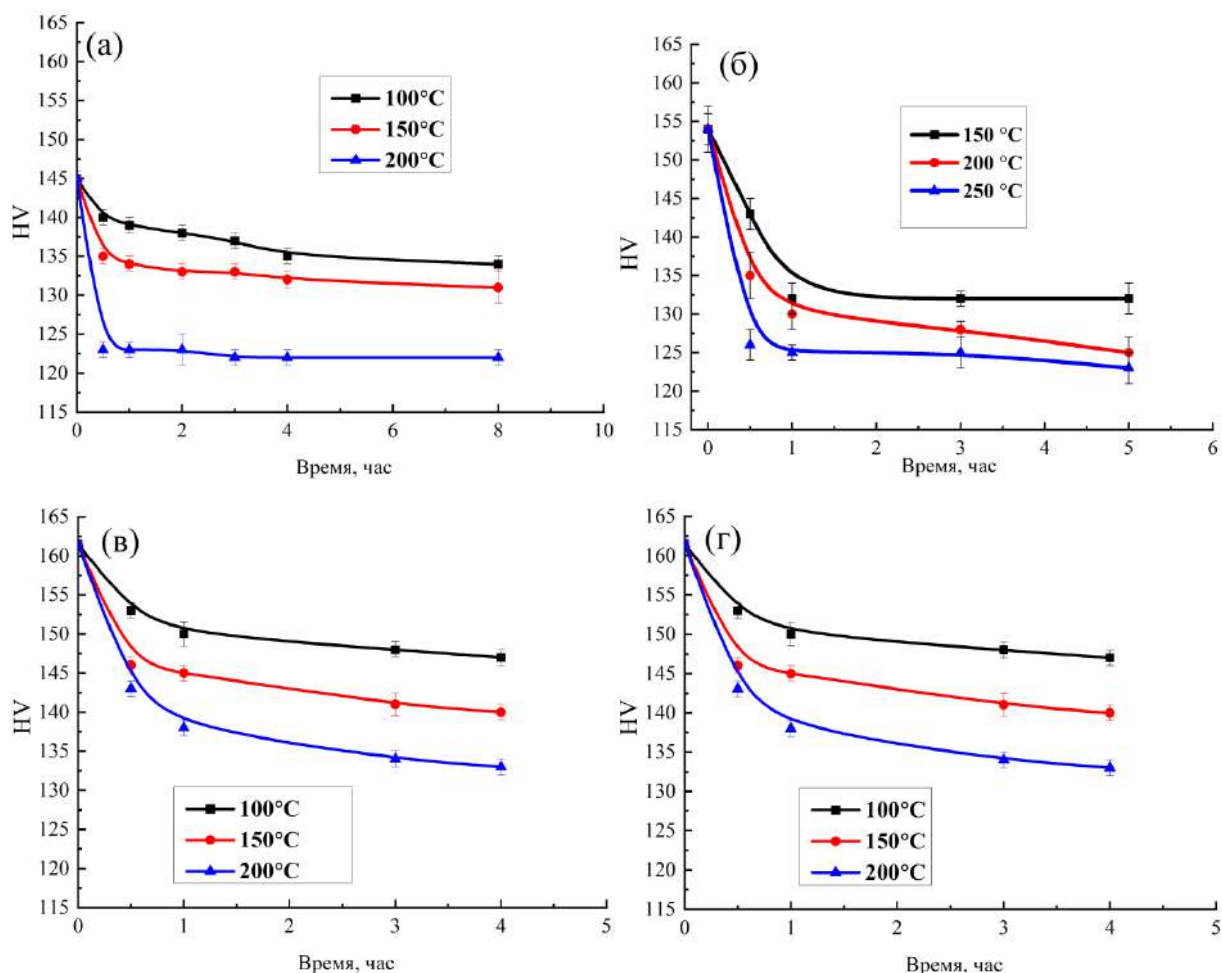


Рисунок 4.9. Зависимости твердости от времени отжига листов сплавов 1545КИ (а), 1570Э (б), 1570МИТ (в) и 1570ХИТ (г) [314-316]

В таблице 4.1 собраны результаты испытаний на растяжение листов сплавов 1545КИ, 1570Э, 1570МИТ и 1570ХИТ в сравнение со свойствами сплавов 1545К и 1570 [314-316].

Замена части скандия на иттрий в сплаве 1545К позволила достигнуть того же уровня свойств в сплаве 1545КИ. В сплаве 1545КИ в отожженном после прокатки состоянии предел текучести составляет 330-390 МПа, предел прочности 389-434 МПа при удлинении 6,6-9,2% [314]. В то же время в сплаве 1545К после лабораторной оптимизации технологии прокатки с увеличенной доли горячей предел текучести составляет 365-380 МПа, предел прочности 425-435 МПа при удлинении 10-11% [326].

Замена части скандия эрбием в сплаве 1570 с повышением доли холодной прокатки позволила повысить механические свойства в отожженном состоянии с предела текучести 353 МПа и предела прочности 463 МПа в сплаве 1570 до предела текучести 370-374 МПа и предела прочности 450-470 МПа в сплаве 1570Э [315].

Сплавы 1570МИТ и 1570ХИТ с сильно измененным составом в сравнение со сплавом 1570 также демонстрируют очень высокие показатели прочности в отожженном состоянии: предел текучести 338-414 МПа, предел прочности 443-475 МПа при удлинении в 5,4-10,5% [316].

Таблица 4.1. Механические свойства при растяжении сплавов 1545КИ, 1570Э, 1570МИТ и 1570ХИТ в сравнение со свойствами сплавов 1545К и 1570 [314-316]

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
1545КИ			
Деформированное	422	447	5,4
100 °С, 1 час	390	434	6,6
100 °С, 3 часа	385	430	6,8
150 °С, 1 час	365	420	8,2
150 °С, 3 часа	365	423	8,3
200 °С, 0,5 час	330	389	9,2
1570Э (2 мм лист)			
Деформированное	480	524	4,2
200 °С, 1 час	370	470	9,5
1570Э (0,5 мм лист)			
Деформированное	477	500	1,8
200 °С, 1 час	374	450	7,5
1570МИТ			
Деформированное	425	482	3,9
100 °С, 1 час	400	467	5,6
100 °С, 3 часа	394	465	5,4
150 °С, 1 час	372	466	8,5
150 °С, 3 часа	362	456	6,7
200 °С, 1 час	338	433	6,0
250 °С, 15 мин	316	412	8,1
1570ХИТ			
Деформированное	456	497	5,0
100 °С, 1 час	414	475	7,8
100 °С, 3 часа	406	473	7,8
150 °С, 1 час	390	461	9,7
150 °С, 3 часа	384	466	7,5
200 °С, 1 час	356	443	10,5
250 °С, 15 мин	341	428	12,3
1570			
200 °С, 1 час	353	463	11,4
1545К [326]			
отжиг после разных режимов прокатки	260-380	370-435	10-16

4.1.4. Сплавы с частичной заменой Sc на РЗМ 1545КИ, 1570Э, 1570МИт и 1570Хит: обобщение

На составы и режимы термической обработки сплавов с Er и Yb получен патент РФ [317]. Патент защищает сплав на основе алюминия, содержащим магний, и может быть использовано при получении деформированных полуфабрикатов в виде катаных плит и листов, предназначенных для использования в строительстве, судостроении, авиационной, автомобильной и других отраслях промышленности. Сплав на основе алюминия содержит, мас. %: магний 5,8-6,1, цирконий 0,25-0,3, скандий 0,04-0,1, марганец 0,15-0,25 или хром 0,15-0,25, эрбий 0,3-0,5 или иттербий 0,2-0,4, Fe и Si в виде примесей не более 0,15, остальное - алюминий, при этом структура сплавов состоит из алюминиевого твердого раствора, кристаллизационных фаз размером 5-10 мкм и дисперсоидов со структурой $L1_2$ размером до 20 нм. Сплав имеет предел текучести не менее 390 МПа, предел прочности не менее 450 МПа и относительное удлинение не менее 7%.

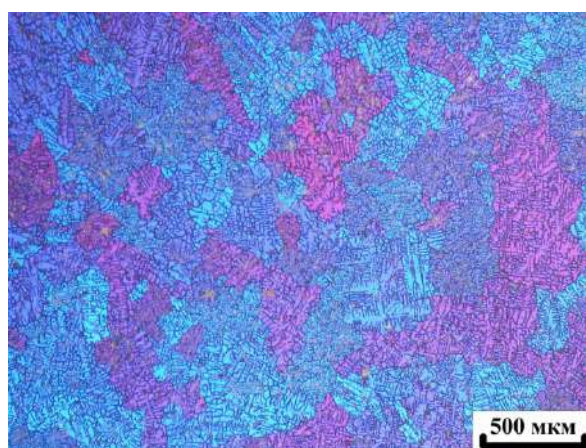
Представленные разработки сплавов легли в основу выполнения составной части государственного контракта совместно с АО «Композит», о чем составлен акт промышленной апробации (приложение 3).

4.2. Сплавы Al-Si легированные Y, Er, Yb или Gd

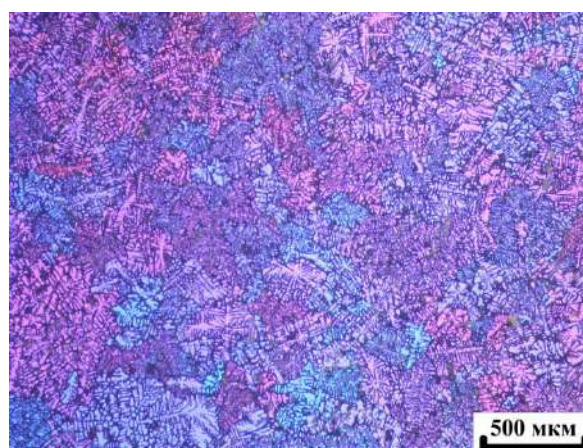
Силумины с содержанием кремния более 4% отличаются хорошей технологичностью при литье [165, 166, 175, 176], при этом невысокое содержание кремния должно обеспечить достаточную технологичность при обработке давлением, а добавки циркония и РЗМ снизить склонность к разупрочнению в процессе отжига после деформации и повысить прочностные свойства при комнатной и повышенной температурах [318]. На примере сплава типа АК5М (Al-5Si-1,3Cu-0,5Mg) показано влияние малых добавок пар дисперсоидообразующих элементов (0,1-0,15-0,2)%Zr и 0,15%Y (сплав АК5МЦрИ), (0,1-0,15-0,2)Er (сплавы АК5МЦрЭ01, АК5МЦрЭ015 и АК5МЦрЭ02), 0,15%Yb (сплав АК5МЦрИт) или 0,15%Gd (АК5МЦрГ) на микроструктуру, фазовый состав и свойства в после литья и прокатки [318-321].

4.2.1 Анализ влияния РЗМ на структуру слитков Al-Si-РЗМ

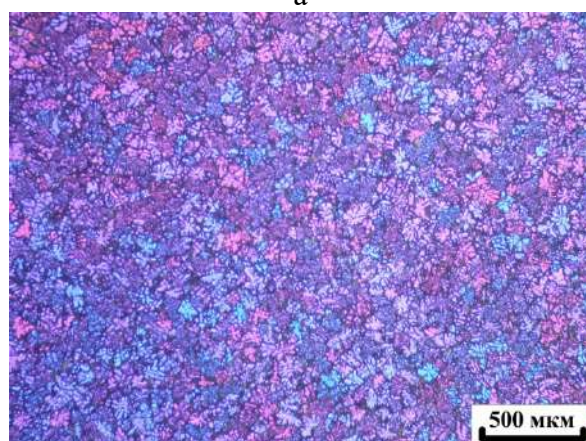
На рисунке 4.10 представлена зеренная структура сплавов АК5М, АК5МЦрЭ015 и АК5МЦрЭ02 в сравнение с эффектом 0,15Тi в сплаве АК5М (сплав АК5МТ015). В базовом сплаве АК5М (рисунок 4.10а) размер зерна варьируется в интервале 150-750 мкм. Добавки циркония и эрбия по 0,15% приводят к видимому измельчению зеренной структуры – размер зерна в среднем составляет 200 мкм (рисунок 4.10б). Увеличение содержания циркония и эрбия до 0,2% (в сумме 0,4%) позволяет существенно снизить размер зерна до 80 мкм (рисунок 4.10в). Такая же зеренная структура формируется в сплаве, модифицированном 0,15%Тi АК5МТ015 (рисунок 1г) [319]. Иттрий оказывает несколько меньший модифицирующий эффект, чем эрбий. Размер зерна в сплаве АК5МЦрИ находится в интервале 100-400 мкм (рисунок 4.10д) [318].



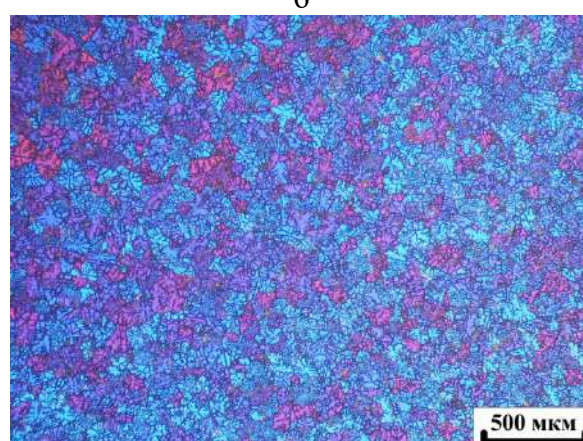
а



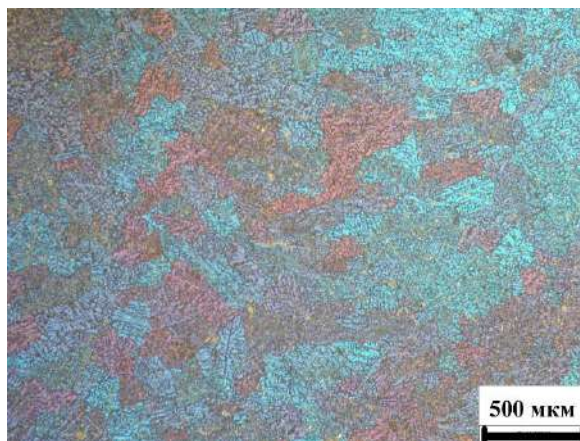
б



в



г



д

Рисунок 4.10. Зеренная структура слитков сплавов АК5М (а), АК5МЦрЭ015 (б), АК5МЦрЭ02 (в), АК5МТ015 (г) и АК5МЦрИ (д) [318, 319]

Литая микроструктура сплавов и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области представлено на рисунке 4.11. Литая микроструктура состоит из алюминиевого твердого раствора (Al), эвтектики ((Al)+Si) и светлых включений [318-321]. Согласно расчету неравновесной кристаллизации (Рисунок 4.11з) в литой структуре сплава АК5М так же должны присутствовать включения фаз θ (Al₂Cu) и Q (Al₅Cu₂Mg₈Si₆), что подтверждено результатами анализа структуры в СЭМ (рисунок 4.11а). Цирконий во всех сплавах полностью входит в (Al) при литье, а содержание остальных РЗМ измерено в интервале 0,1-0,15% каждого. Данные фазы присутствуют в литой структуре всех сплавов [318-321], а отличия, вводимые РЗМ будут, показаны ниже.

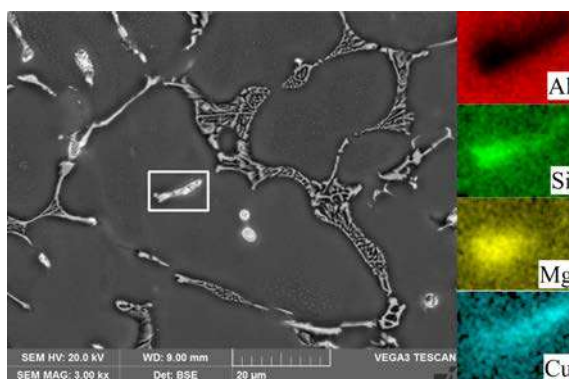
Распределение элементов между двумя светлыми фазами показывает, что одна обогащена медью, вторая медью, магнием и кремнием (рисунок 4.11а). В сплаве АК5МЦрЭ01 присутствуют так же светлые включения, обогащенные кремнием, магнием, медью и эрбием (Al,Si,Cu,Mg,Er) (Рисунок 4.11б), в которых растворяется часть циркония (до 1 %ат. в фазе) [318].

Микроструктура сплавов АК5МЦрЭ015 и АК5МЦрЭ02 (рисунок 4.11в,г) практически не отличается от микроструктуры сплава АК5МЦрЭ01 (рисунок 4.11б). Только в сплаве АК5МЦрЭ02 отмечено наличие иглообразных первичных кристаллов фазы, обогащенной цирконием и эрбием (распределение элементов между фазами в левом прямоугольнике на рисунке 4.11г). Выделения первичных кристаллов фазы Al₃(Zr,Er) являются эффективными центрами зарождения первичного алюминия ввиду близости параметра решетки, что подтверждает высокую модифицирующую способность исследуемых добавок. В результате, можно отметить, что для достижения эффективного модифицирования зерна и во избежание образования избыточных грубых первичных

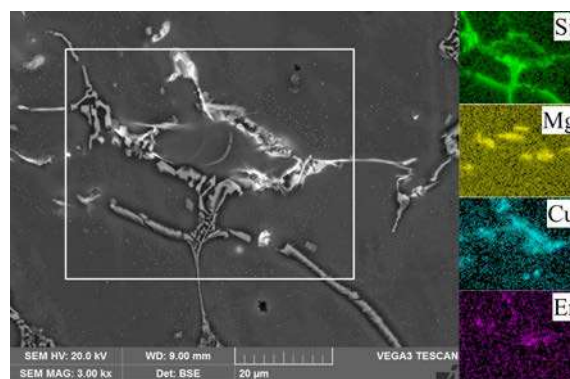
кристаллов, сплав необходимо легировать эрбием и цирконием от 0,15 до 0,2% каждого [319].

В литой микроструктуре сплава АК5МЦрИ отмечено наличие фаз (Al,Cu,Y,Si) и (Al,Cu,Y), образованных Y (рисунок 4.11д). В выделенном белом круге присутствует две ярких частицы, обогащенных иттрием и медью – одна продолговатая более светлая и вторая компактная темнее (рисунок 4.11д). Продолговатая частица богатая медью и иттрием, скорее всего, соответствует фазе Al_8Cu_4Y , которая кристаллизуется в тройных и многокомпонентных сплавах системы Al-Cu-Y, как будет показано в следующей главе [26-30]. Компактная частица содержит в дополнение кремний и может соответствовать фазе $Al_{11}Cu_2Y_2Si_2$, которая была выявлена в сплаве Al-Cu-Y с примесями кремния и железа, что также будет показано в следующей главе [320].

В сплаве АК5МЦрИт отмечено наличие светлых включений фазы содержащей 30-40%Yb, 20-30%Si и Al (частица выделена на рисунке 4.11е). Данные частицы могут соответствовать фазе Al_4Si_4Yb , $Al_{10}Si_4Yb$ или Al_2Si_2Yb . Наличие последней было показано в сплавах Al-5Si-(0.1-3) Yb [144]. В литой структуре сплава АК5МЦрГ гадолиний приводит к образованию четверной фазы (Al,Cu,Gd,Si) с возможной формулой $Al_{15}Cu_2Si_2Gd$. Как известно, добавки РЗМ приводят к измельчению дендритной ячейки (Al) [135, 138, 141]. Полученные результаты также хорошо коррелируют с литературой. Размер дендритной ячейки в сплавах АК5М, АК5МЦрИт и АК5МЦрГ составил 18,7, 18,1 и 16,1 мкм соответственно [321].



а



б

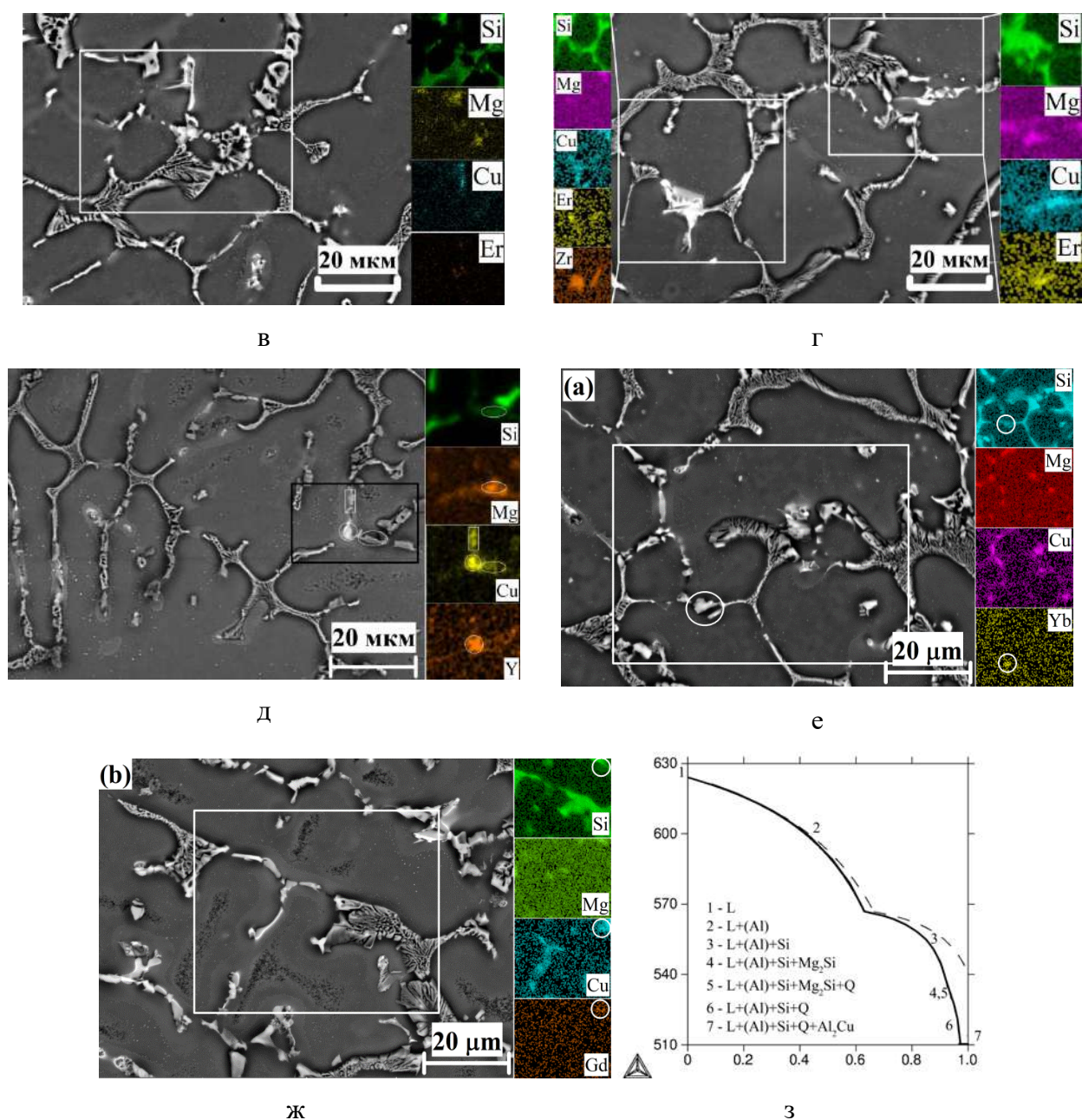
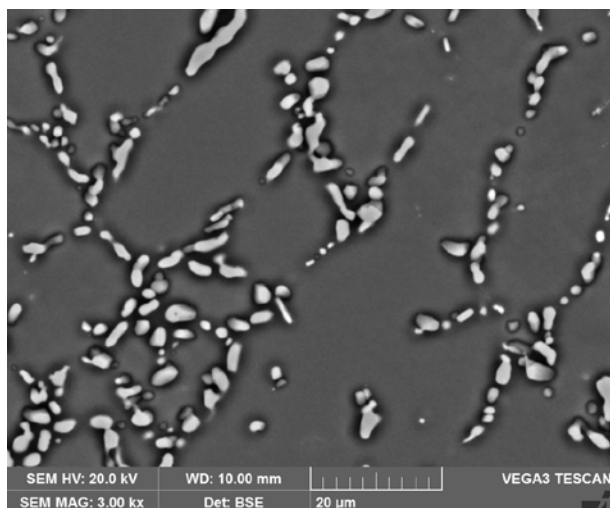


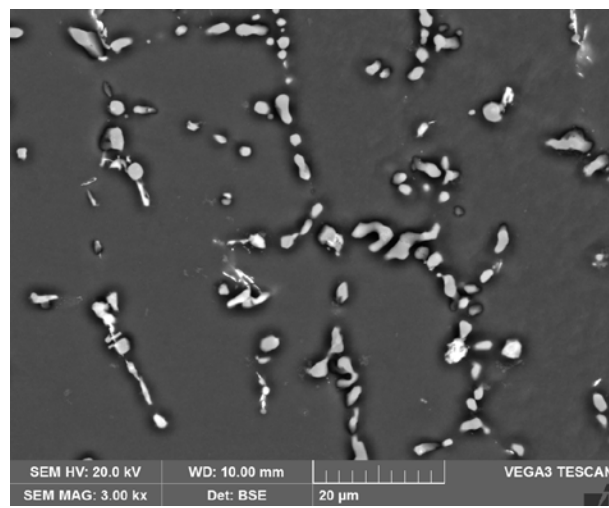
Рисунок 4.11. Литая микроструктура (СЭМ) сплавов АК5М (а), АК5МЦрЭ01 (б), АК5МЦрЭ015 (в), АК5МЦрЭ02 (г), АК5МЦрИ (д) АК5МЦрИт (е) и АК5МЦрГ (ж), распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области (белый прямоугольник) и неравновесная кривая охлаждения сплава АК5М (з) (пунктир – равновесная кривая) [318-321]

В процессе гомогенизации перед закалкой при 495°C происходит фрагментация и сфероидизация кремния до среднего размера $2 \pm 0,5$ мкм и растворение неравновесного избытка фаз θ и Q. В результате концентрация Cu и Mg в твердом растворе увеличивается. Максимальное содержание добавок в твердом растворе достигнуто после трех часов гомогенизации и в дальнейшем не изменяется. Состав твердого раствора по основным

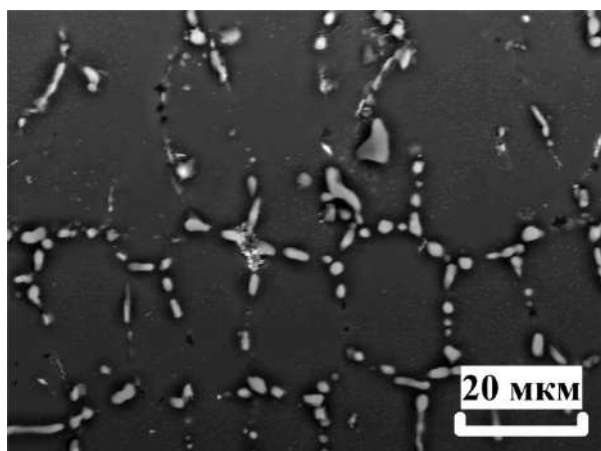
упрочнителям для старения во всех композициях практически одинаков. Светлые включения фаз с РЗМ не изменяют морфологии и не растворяются в процессе гомогенизации (рисунок 4.12). Параллельно должен протекать распад твердого раствора с образованием дисперсоидов $Al_3(PZM, Zr)$, которые и должны повысить прочностные свойства при комнатной и повышенной температурах [318-321].



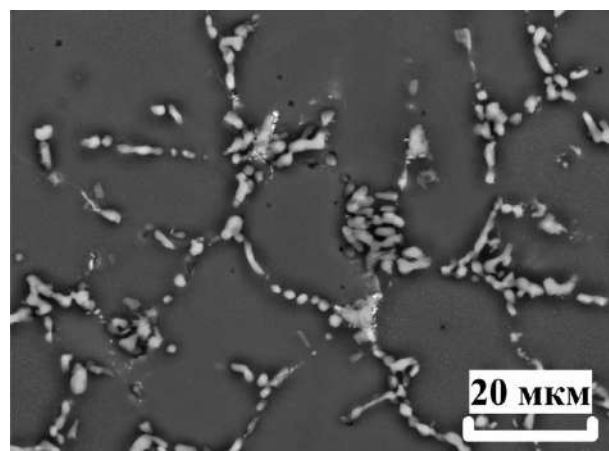
а



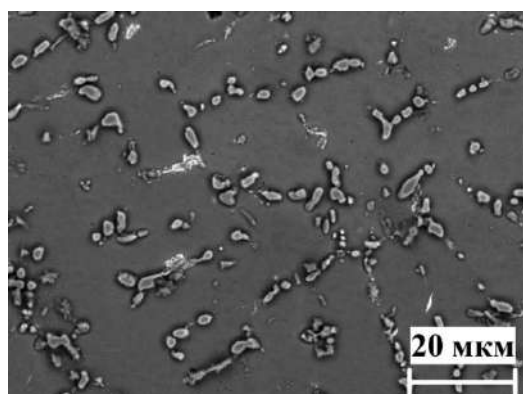
б



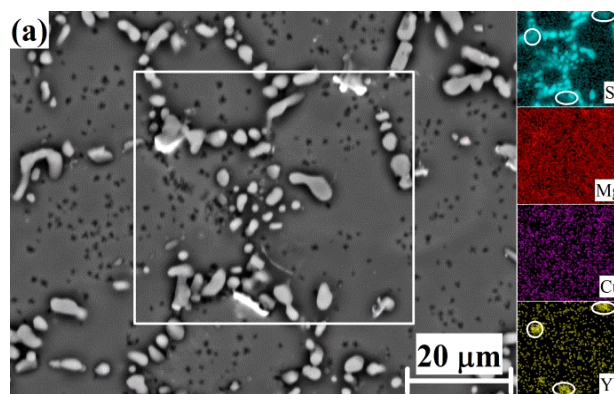
в



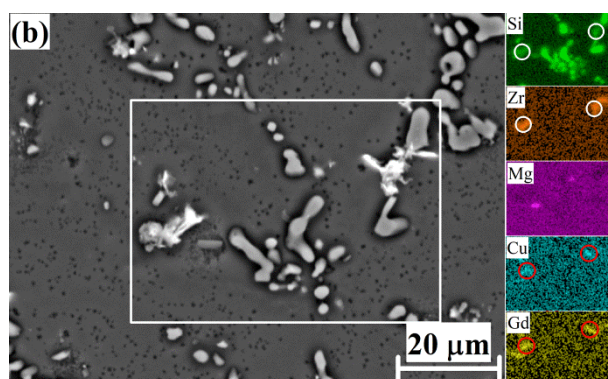
г



д



е

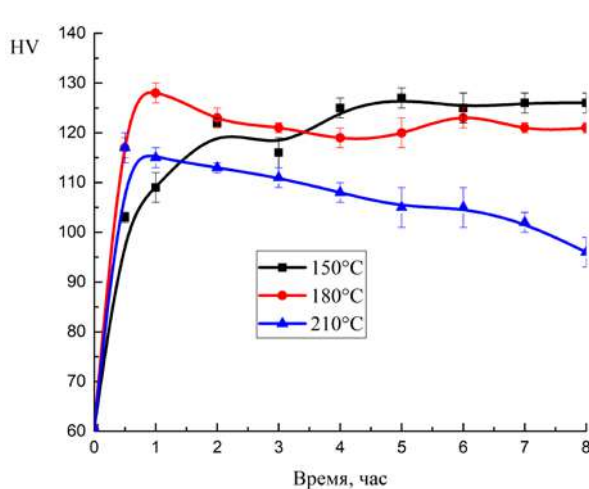


ж

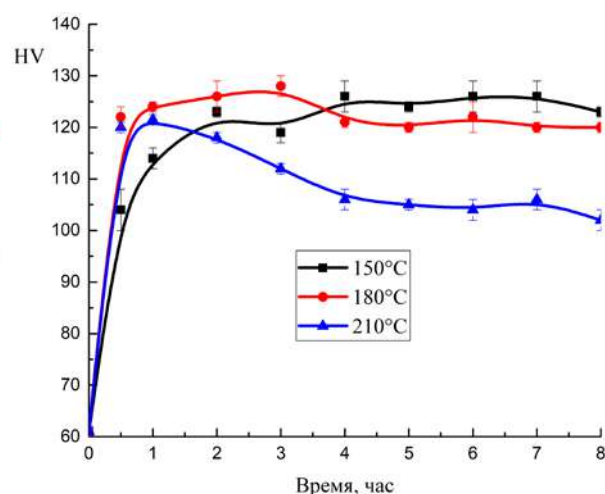
Рисунок 4.12. Микроструктура (СЭМ) сплавов АК5М (а), АК5МЦрЭ01 (б), АК5МЦрЭ015 (в), АК5МЦрЭ02 (г), АК5МЦрИ (д) АК5МЦрИт (е) и АК5МЦрГ (ж) после 3 часов гомогенизации при 495°C (распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области (белый прямоугольник) для сплавов АК5МЦрИт и АК5МЦрГ) [318-321]

4.2.2 Механические свойства сплавов Al-Si-PЗМ после закалки и старения

После трех часов гомогенизации при 495°C сплавы закалены и состарены в течение разного времени при температурах 150, 180 и 210°C. На примере сплавов АК5М, АК5МЦрЭ01, АК5МЦрЭ015, АК5МЦрЭ02 показана кинетика старения слитков (рисунок 4.13) Кинетика старения носит обычный характер: с увеличением температуры уменьшается время достижения пиковой твердости, максимальная твердость достигнута после старения при 150 и 180°C (рисунок 4.13). В сплаве АК5МЦрЭ01 отмечен большой прирост твердости при старении при 210°C и в среднем прирост твердости больше на 3-5HV [318, 319].



а



б

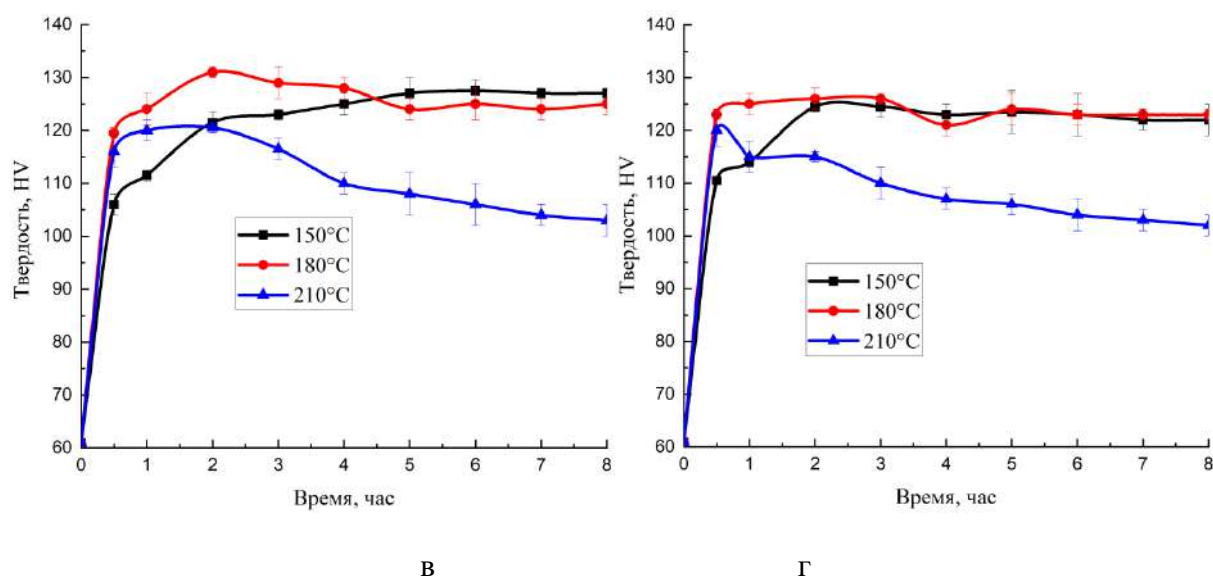


Рисунок 4.13. Зависимости твердости от температуры старения слитков сплавов АК5М (а), АК5МЦрЭ01 (б), АК5МЦрЭ015 (в), АК5МЦрЭ02 (г) [318, 319]

В таблице 4.2 представлены результаты испытаний на сжатие при комнатной и повышенной температурах после старения при 180°C в течение 3 часов. **Предел текучести** исследуемых сплавов с РЗМ в количестве 0,15-0,2% **при комнатной температуре примерно одинаков 282-300 МПа, что на 42-60 МПа выше, чем в сплаве без РЗМ АК5М. При 200°C предел текучести новых композиций также существенно выше и составляет 202-240 МПа против 178 МПа в сплаве АК5М** [318-321].

Таблица 4.2. Предел текучести на сжатие (МПа) при 20 и 200°C

Сплав	20°C	200°C
АК5М	240±1	178±1
АК5МЦрЭ01	238±3	188±2
АК5МЦрЭ015	290±6	230±8
АК5МЦрЭ02	295±15	235±15
АК5МЦрИ	282±8	202±6
АК5МЦрИт	290±15	230±10
АК5МЦрГ	300±20	240±10

4.2.3 Механические свойства сплавов Al-Si-PЗМ после прокатки

Слитки толщиной 20 мм после гомогенизации при 495°C в течение 3 часов прокатаны до толщины 8 мм при температуре 460-480°C и до 1 мм при комнатной температуре [318-320].

Рекристаллизация во всех сплавах начинается в интервале 300-350°C [318-320]. Влияние РЗМ на рекристаллизацию можно проследить по сравнению сплавов АК5М и АК5МЦрЭ01 (рисунок 4.14). После одного часа отжига при 300°C сплавы имеют нерекристаллизованную структуру (вставки на рисунке 4.14), а твердость в сплаве АК5МЦрЭ01 примерно на 10HV больше. Рекристаллизация после отжига при 350°C приводит к резкому снижению твердости обоих сплавов (рисунок 4.14) [318].

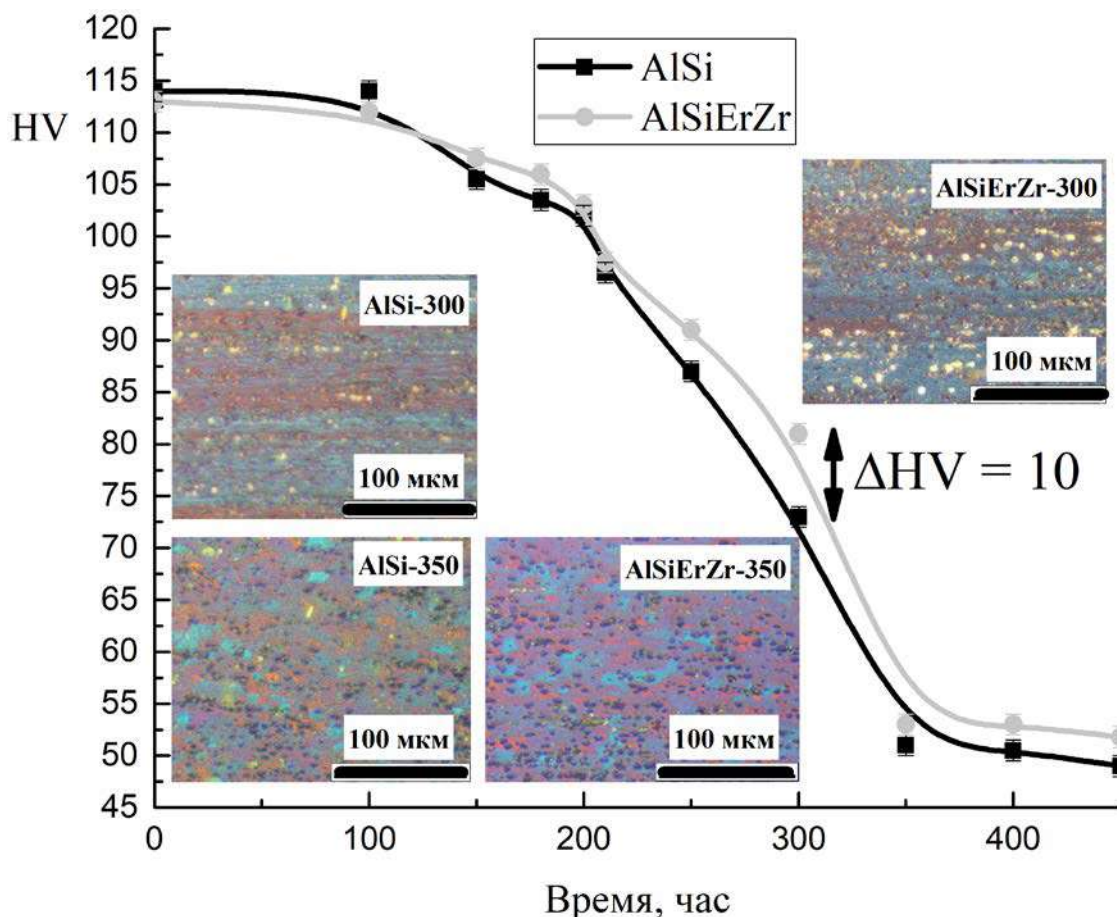


Рисунок 4.14. Зависимости твердости от температуры отжига сплавов AlSi и AlSiErZr в течение 1 часа и зеренная структура после отжига при 300 и 350°C [318]

Листы сплавов закаливали с температуры 495°C после выдержки 10 мин, которая приводит к рекристаллизации, при этом в сплавах с РЗМ размер рекристаллизованного зерна существенно меньше и составляет 8-12 мкм, в то время как в сплаве АК5М – более 20 мкм (вставки микроструктур на рисунке 5в,г). Старение после закалки деформированных листов (рисунок 4.15) проходит примерно, так же как и старение после закалки слитков (рисунок 4.13). При этом твердость сплавов с РЗМ несколько выше [318,319].

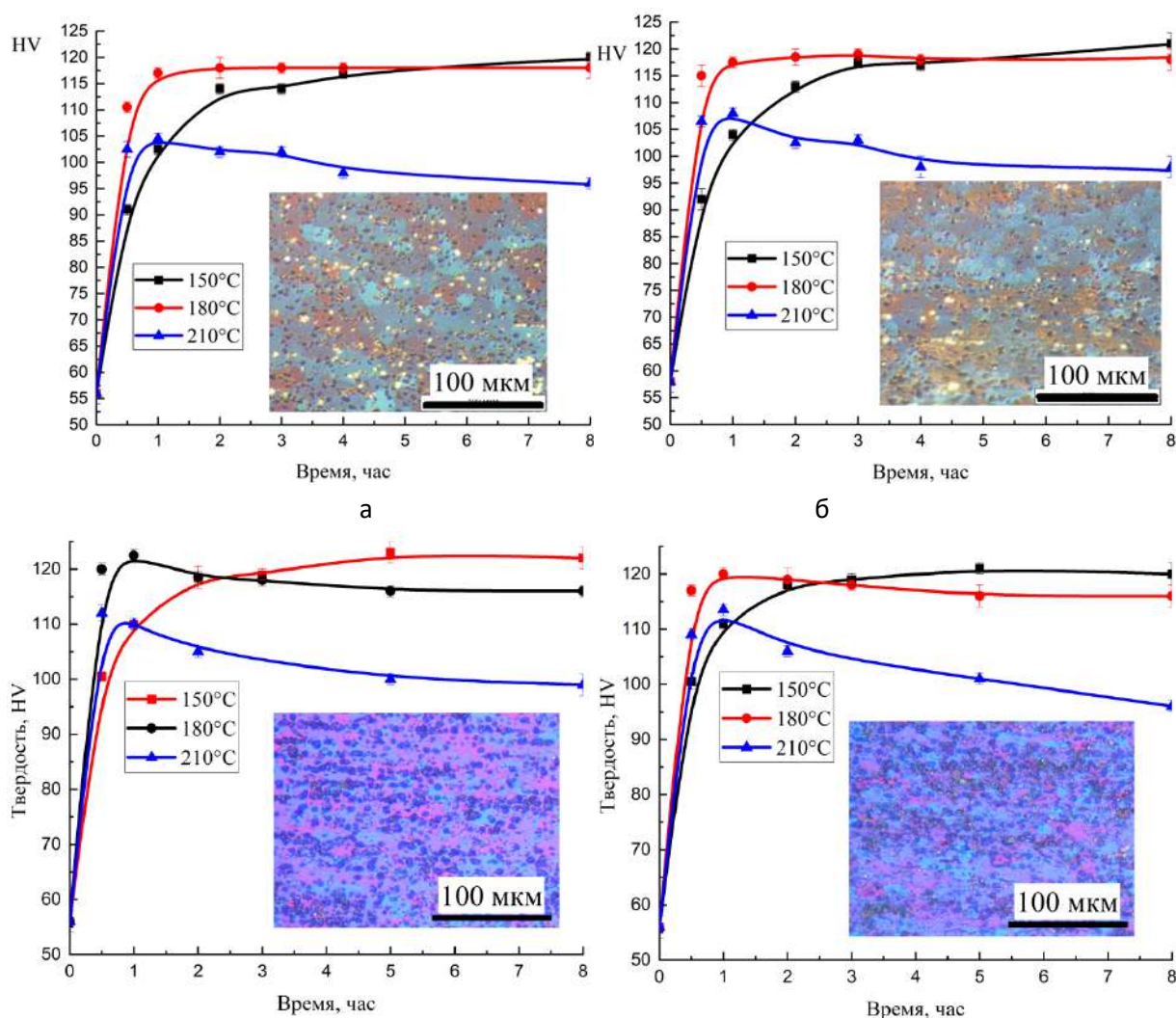


Рисунок 4.15. Зависимости твердости от температуры старения листов сплавов АК5М (а), АК5МЦрЭ01 (б), АК5МЦрЭ015 (в), АК5МЦрЭ02 (г) [318, 319]

Закалка деформированных листов с 495°С с последующим старением при 150-210°С приводят к достижению предела текучести 271-296 МПа, предела прочности 337-387 МПа и пластичности в 11-14,7%. При этом сплавы с малыми добавками РЗМ имеют более высокие характеристики прочности (Таблица 4.3) [318-320].

Таблица 4.3. Механические свойства при растяжении листов сплавов Al-Si-PЗМ после закалки и старения [318-320]

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
АК5М			
Деформированное	331±1	357±2	3,5±0,5
150°С, 4 часа	243±2	370±4	18,5±1,2
180°С, 4 часа	278±1	371±1	13,5±1,5
180°С, 8 часов	282±4	365±2	11,0±1,8

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
210°C, 1 час	271±2	344±2	12,0±0,9
AK5MЦpЭ01			
Деформированное	334±1	360±3	3,2±0,6
150°C, 4 часа	254±2	374±3	16,8±0,4
180°C, 4 часа	282±2	375±1	14,7±0,5
180°C, 8 часов	289±1	369±2	12,7±1,1
210°C, 1 час	275±1	346±4	11,4±0,8
AK5MЦpЭ015			
Деформированное	338±3	365±4	3±1
150°C, 4 часа	260±2	372±2	18±3
180°C, 4 часа	283±1	362±1	13±1
180°C, 8 часов	280±2	353±2	12±1
210°C, 1 час	271±2	338±2	11±2
AK5MЦpЭ02			
Деформированное	343±5	368±3	3±1
150°C, 4 часа	259±2	368±3	14±2
180°C, 4 часа	285±2	362±2	13±2
180°C, 8 часов	285±3	350±8	11±1
210°C, 1 час	271±1	337±4	7±1
AK5MЦpИ			
150°C, 8 часов	289±1	387±1	15,5±2,2
180°C, 4 часа	296±1	374±1	13,5±1,6

Силумины, как деформируемые сплавы используют в основном для получения присадочной проволоки для сварки. Несмотря на хорошую прочность, теплопроводность и литейные свойства применение силуминов как проводников затруднено из-за низкой электропроводности 40-41%IACS [327-329]. Использование разных механизмов легирования и термомеханической обработки позволило повысить электропроводность до 45-52%IACS [327, 330-335]. Хорошего сочетания предела текучести 273 МПа и электропроводности 48,2%IACS удастся достигнуть в сплаве AK5MЦpЭ01 после прокатки и отжига при 210°C. Закалка и старение обеспечивают меньшую электропроводность, которую снижают границы рекристаллизованных зерен и продукты старения (таблица 4.4) [318]. Для сравнения, авторами работы [335] получен сплав Al-4Si-0,8Mg-0,6Fe с большей электропроводностью 52%IACS, но существенно меньшим пределом текучести 194 МПа.

Таблица 4.4. Электропроводность в деформированном и отожженном состояниях

Состояние	AK5MЦрЭ01	
	$\sigma_{0,2}$, МПа	IACS, %
Отжиг 210°C, 1 час после прокатки	273±1	48,2
Закалка с 495°C и старение 210°C, 1 час	275±1	41,3

4.3 Выводы по главе 4

1. Определены особенности влияния малых добавок РЗМ (Y, Er, Yb) взамен части скандия в алюминиевых сплавах 1545K (Al-4,7Mg-0,32Mn-0,21Sc-0,09Zr) и 1570 (Al-5,7Mg-0,4Mn-0,25Sc-0,1Zr) системы Al-Mg на макроструктуру и механические свойства слитков и листов [314-316].

1.1 Малые добавки РЗМ (Y, Er, Yb) в сплавы 1545K и 1570 со сниженным содержанием скандия способствуют измельчению зерна в литой структуре, образованию новых нерастворимых фаз (Al,Mg,Y), (Al,Mg,Er) или (Al,Mg,Yb,Si) и $Al_{10}Fe_2Yb$ с малой объемной долей кристаллизационного происхождения, образованию L_{12} - Al_3 (РЗМ, Sc,Zr) дисперсоидов размером 20-25 нм после отжига при 370-440°C.

1.2 Замена части скандия на иттрий в сплаве 1545K позволила достигнуть того же уровня свойств в новом сплаве 1545КИ. В сплаве 1545КИ (Al-4,7Mg-0,32Mn-0,15Sc-0,09Zr-0,2Y) в отожженном после прокатки состоянии предел текучести составляет 330-390 МПа, предел прочности 389-434 МПа при удлинении 6,6-9,2%.

1.3. Замена части скандия эрбием в сплаве 1570 с повышением доли холодной прокатки позволила повысить механические свойства в отожженном состоянии с предела текучести 353 МПа и предела прочности 463 МПа в сплаве 1570 до предела текучести 370-374 МПа и предела прочности 450-470 МПа в сплаве 1570Э (Al-5,7Mg-0,4Mn-0,12Sc-0,1Zr-0,38Er).

1.4 Сплавы 1570МИт (Al-4,7Mg-0,2Mn-0,05Sc-0,25Zr-0,3Yb) и 1570ХИт Al-4,7Mg-0,2Cr-0,05Sc-0,25Zr-0,3Gd) с минимальным скандием, в сравнение со сплавом 1570, также демонстрируют очень высокие показатели прочности в отожженном состоянии: предел текучести 338-414 МПа, предел прочности 443-475 МПа при удлинении в 5,4-10,5%.

2. Определены особенности влияния малых добавок (0,1-0,2)Zr и РЗМ (0,15Y, (0,1-0,2)Er, 0,15Yb, 0,15Gd) на микроструктуру и механические свойства сплава AK5M (Al-5Si-1,3Cu-0,5Mg) системы Al-Si [318-321].

2.1 Добавки циркония и эрбия или иттрия по 0,15% приводит к видимому измельчению зеренной структуры сплава АК5М со 150-750 мкм до примерно 200 мкм. Повышение содержания циркония и эрбия до 0,2% каждого приводит к появлению нежелательных первичных кристаллов $Al_3(Zr,Er)$, что ограничивает эффективный диапазон РЗМ интервалом от 0,15 до 0,2% каждого.

2.2 Литая микроструктура состоит из алюминиевого твердого раствора (Al), эвтектики ((Al)+Si), включений фаз $\theta(Al_2Cu)$ и Q ($Al_5Cu_2Mg_8Si_6$). Цирконий при кристаллизации полностью входит в твердый раствор (кроме сплава с 0,2Zr), а РЗМ распределены между нерастворимыми фазами кристаллизационного происхождения и твердым раствором (0,1-0,15%РЗМ). В сплавах с эрбием АК5МЦрЭ01, АК5МЦрЭ015 и АК5МЦрЭ02 образуется сложная фаза (Al,Si,Cu,Mg,Er), в сплаве с иттрием АК5МЦрИ – фазы Al_8Cu_4Y и предположительно $Al_{11}Cu_2Y_2Si_2$, в сплаве с иттербием АК5МЦрИт – фаза Al_2Si_2Yb , в сплаве с гадолинием АК5МЦрГ – предположительно фаза $Al_{15}Cu_2Si_2Gd$.

2.3 В процессе гомогенизации перед закалкой при 495°C происходит фрагментация и сфероидизация кремния до среднего размера $2\pm 0,5$ мкм и растворение неравновесного избытка фаз θ и Q в результате которого концентрация Cu и Mg в твердом растворе увеличивается. Параллельно протекает распад твердого раствора с образованием дисперсоидов $Al_3(РЗМ,Zr)$, которые должны улучшить прочностные свойства при комнатной и повышенной температурах.

2.4 Добавки Zr и РЗМ в оптимальном количестве по 0,15% не оказывают существенного эффекта на кинетику старения, но существенно повышают (на 30-60 МПа) предел текучести на сжатие сплава АК5М при комнатной температуре (до 282-300 МПа) и при 200°C (до 202-240 МПа) за счет дисперсоидов, образованных Zr и РЗМ.

2.5 После гомогенизации, горячей и холодной прокатки, рекристаллизации и закалки и старения в сплавах с Zr и РЗМ формируется мелкозернистая структура (8-12 мкм) с высоким уровнем прочностных свойств ($\sigma_{0,2}=271-296$ МПа, $\sigma_B=337-387$ МПа) и пластичности (11-14,7%).

2.6 Отжиг листов сплава АК5МЦрЭ01 после прокатки при 210°C позволяет сочетать высокий для деформируемых силуминов предел текучести (273 МПа) и электропроводность (48,2%IACS), которые возможно использовать как проводники.

ГЛАВА 5. НОВЫЕ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫЕ СПЛАВЫ AL-CU-PЗМ

Результаты данной главы полностью представлены в 20 научных статьях [336-355] и защищены 2 патентами РФ [356, 357]. В условиях завода АО «Спецлит» получена опытная партия леталей «рабочее колесо компрессора» нового сплава системы Al-Cu-PЗМ.

На основе данных о тройных диаграммах Al-Cu-PЗМ (PЗМ=Y,Er,Yb,Gd) [197-204] выбраны базовые тройные композиции Al-Cu-PЗМ с атомным соотношением Cu/PЗМ=4/1. Сплавы на данном квазибинарном разрезе имеют высокую температуру солидуса и узкий интервал кристаллизации. Затем определено влияние примесей Fe и Si на фазовый состав и свойства сплавов. После тройные сплавы последовательно легировали Zr, Zr и Mn, и комплексно Mg, Mn, Zr в присутствие примесей Fe и Si. На каждом этапе проведено детальное исследование эволюции микроструктуры и фазового состава в процессе термической и термомеханической обработки на свойства новых сплавов. Исследовано деформационное поведение новых комплексно легированных сплавов. PЗМ (Y,Er,Yb,Gd) впервые использованы не только как малые добавки модификаторы зерна и дисперсоидообразующие элементы, но и как основные легирующие элементы несущие еще одну роль эвтектикообразующих совместно с медью [336-355].

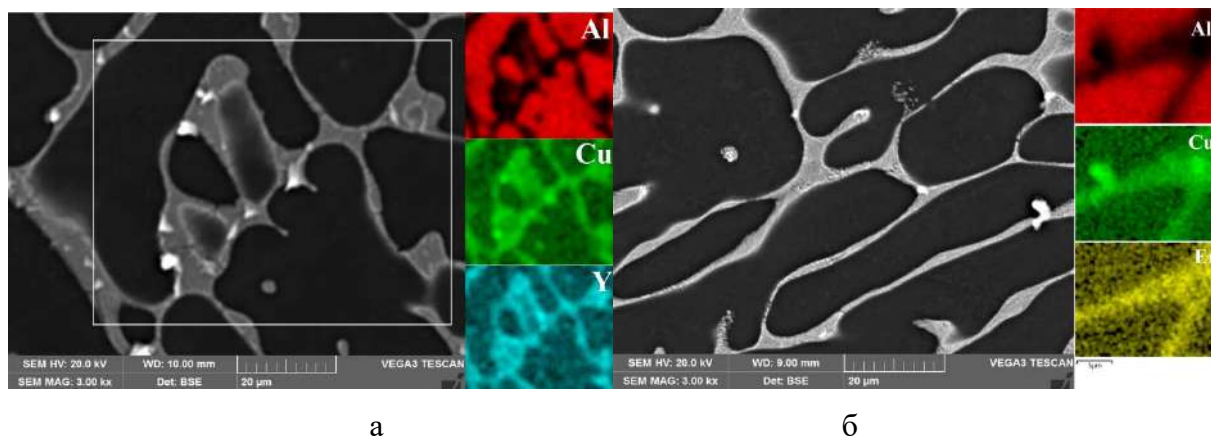
5.1 Анализ структуры и свойств тройных сплавов Al-Cu-PЗМ

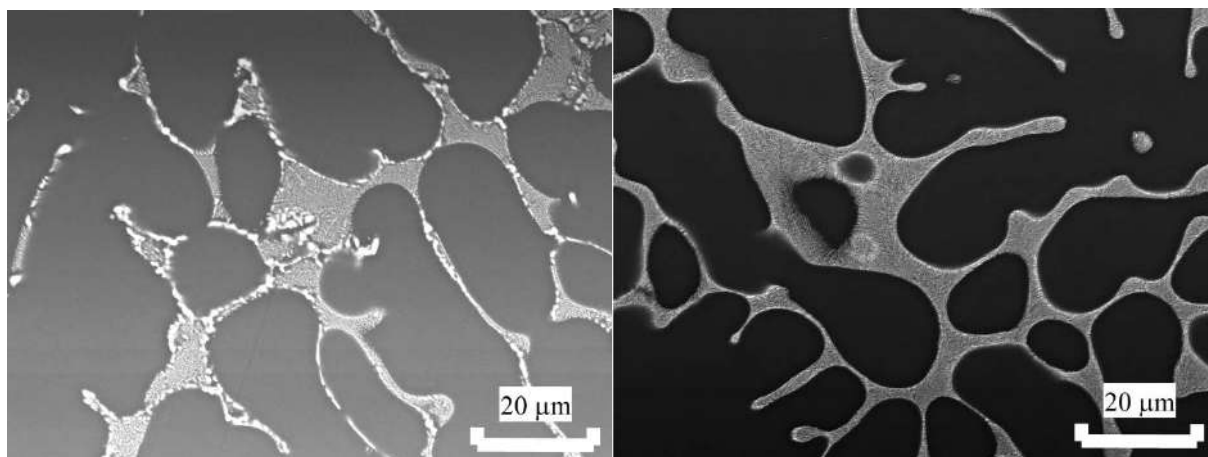
На примере системы Al-Cu-Y рассмотрим особенности сплавов на квазибинарном сечении Al-Al₈Cu₄PЗМ [197,198]. В соответствие с изотермическим разрезом при 547°C и политермическим разрезом Al-Al_{61.5}Cu_{30.8}Y_{7.7} в равновесии с (Al) могут присутствовать фазы θ (Al₂Cu), Al₃Y, τ_1 (Al₈Cu₄Y) и τ_6 (Al,Cu)₁₁Y₃). Фазы образуются по следующим реакциям: Liquid $\rightarrow$ τ_1 (Al₈Cu₄Y) + θ (Al₂Cu) + Al (547°C), Liquid + τ_6 (Al,Cu)₁₁Y₃ $\rightarrow$ Al + τ_1 (Al₈Cu₄Y) (582°C), Liquid + η (AlCu) $\rightarrow$ τ_1 (Al₈Cu₄Y) + θ (Al₂Cu) (595°C), and Liquid + Al₃Y $\rightarrow$ τ_6 (Al,Cu)₁₁Y₃ + Al (599°C). Перитектическая реакция Liquid + τ_6 (Al,Cu)₁₁Y₃ $\rightarrow$ Al + τ_1 (Al₈Cu₄Y) протекает при температуре 612°C. В результате интервал кристаллизации сплавов с атомным соотношением Cu/PЗМ=4/1 составляет менее 50°C. За базовую композицию выбран сплав с 2ат.%Cu и 0,5ат.%Y с интервалом кристаллизации 38°C [336]. В соответствие с этим сплавом по тому же принципу выбраны составы остальных композиций Al-Cu-PЗМ [336-339]. Склонность данного сплава к образованию трещин кристаллизационного происхождения или к горячеломкости

находится на уровне эвтектических силуминов. Иными словами узкий интервал кристаллизации обеспечивает отличные литейные свойства [336].

На первом этапе исследований поучено 4 основных сплава составов Al-4,7Cu-1,6Y (Al-Cu-Y) [336], Al-4,0Cu-2,7Er (Al-Cu-Er) [337], Al-4,4Cu-2,5Yb (Al-Cu-Yb) [339], Al-4,5Cu-2,5Gd (Al-Cu-Gd) [339] и два дополнительных сплава с большим содержанием Cu и РЗМ Al-6,5Cu-2,3Y (Al-Cu-Y-2) и Al-6,0Cu-4,05Er (Al-Cu-Er-2) [338]. Два дополнительных сплава будут использованы далее для анализа влияния примесей железа и кремния вместе со сплавами Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd.

Микроструктура слитков сплавов Al-Cu-Y, Al-Cu-Er, Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd представлена на рисунке 5.1. Структура представлена дендритами (Al) и дисперсной эвтектикой с толщиной интерметаллидной фазы менее 200 нм и отдельными включениями более светлых частиц. Дисперсная эвтектика обогащена Cu и РЗМ (рисунок 5.1а,б). Согласно данным рентгенофазового анализа (рисунок 5.2а) основные фазы во всех сплавах – это (Al) и $A_8Cu_4PЗМ$ (PЗМ= Y,Er,Yb,Gd). Помимо двух основных фаз в структуре присутствуют отдельные частицы, которые были идентифицированы по данным микрорентгеноспектрального анализа в СЭМ и анализа малых пиков на рентгенограммах (рисунок 5.2б). В сплаве Al-Cu-Y согласно рентгену присутствуют еще фазы $\eta(AlCu)$, $\tau_6(Al,Cu)_{11}Y_3$, $\theta(Al_2Cu)$ (рисунок 5.2б). Точечный анализ показывает наличие частиц фаз богатых только медью $\eta(AlCu)$ и/или $\theta(Al_2Cu)$ и более богатых иттрием $\tau_6(Al,Cu)_{11}Y_3$. Согласно правилам фазовых равновесий в тройном сплаве может быть максимум три фазы. Скорее всего, фазы $\eta(AlCu)$ и $\theta(Al_2Cu)$ являются неравновесными. В сплаве Al-Cu-Er выявлено наличие фазы Al_3Er и малое количество медистых фаз. В сплаве Al-Cu-Yb более светлые частицы соответствуют фазе Al_3Yb или $(Al,Cu)_{17}Yb_2$. В сплаве Al-Cu-Gd выделяется только дисперсная эвтектика (Al)+ A_8Cu_4Gd . Фазовый состав сплавов Al-Cu-Y-2 и Al-Cu-Er-2 не отличается от менее легированных, они содержат большую долю эвтектики [336-339].

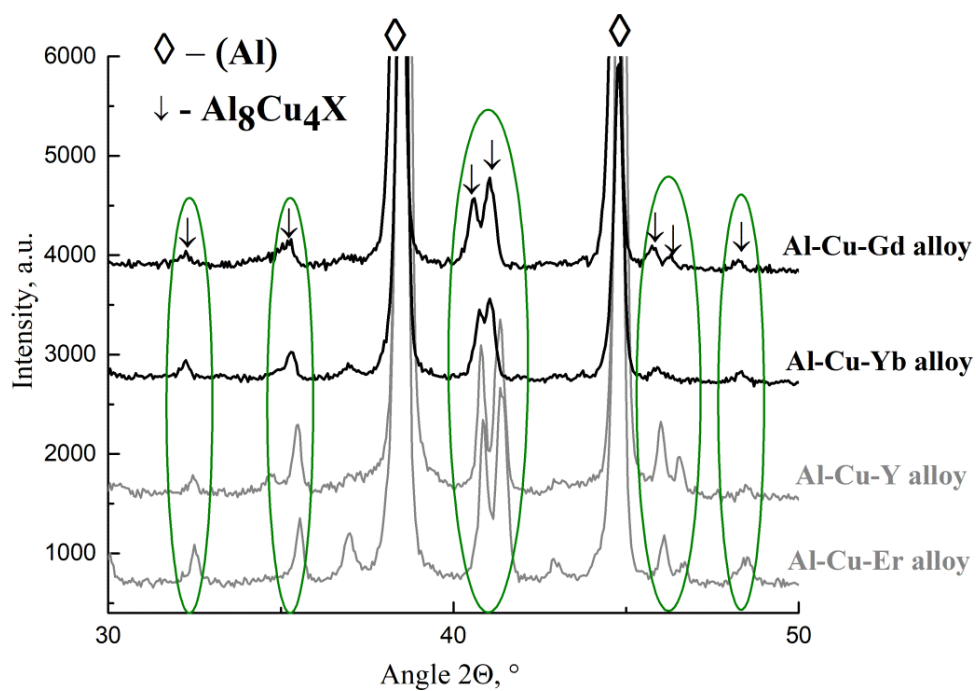




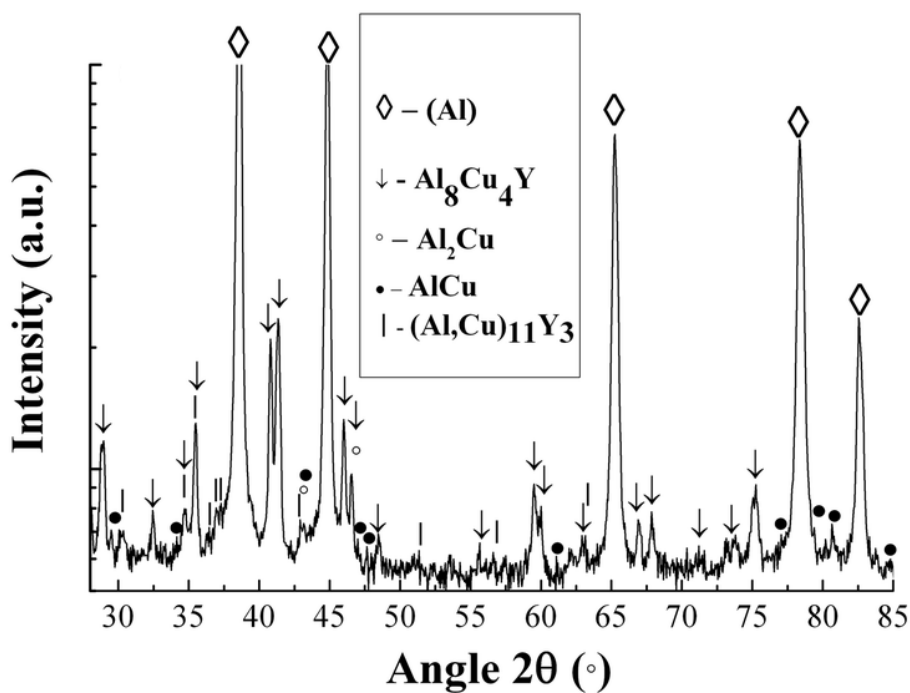
В

Г

Рисунок 5.1. Микроструктура слитков сплавов Al-Cu-Y (а), Al-Cu-Er (б), Al-Cu-Yb (в) и Al-Cu-Gd (г) [336, 337, 339]



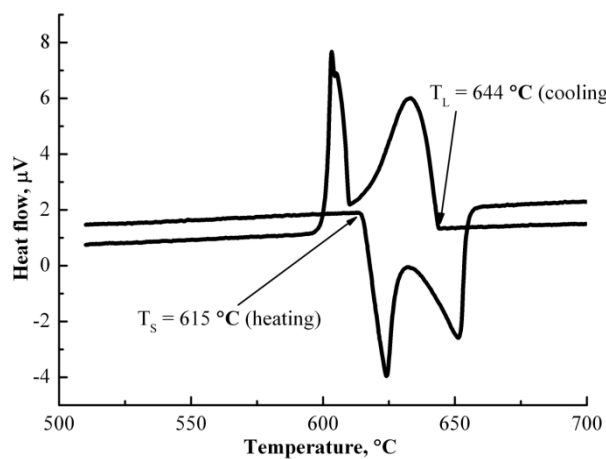
а



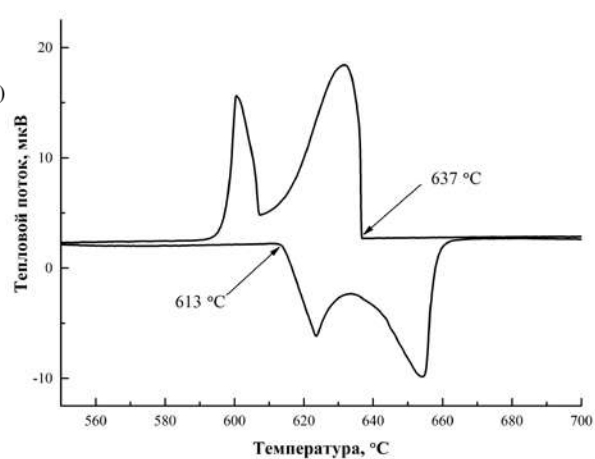
б

Рисунок 5.2. Рентгенограммы сплавов Al-Cu-Y (а,б), Al-Cu-Er, Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd [336, 339]

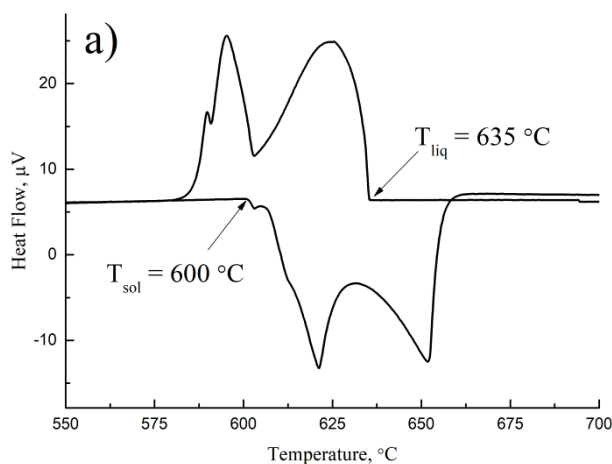
По данным ДСК температура ликвидуса сплавов находится в интервале 635-647°C, а солидуса – 600-615°C. При этом только в сплаве Al-Cu-Yb есть низкотемпературный пик (600°C). В соответствие с солидусом и возможным наличием неравновесного не выявленного пика в сплаве Al-Cu-Y для сплавов Al-Cu-Y, Al-Cu-Er, Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd выбраны температуры гомогенизации 590, 605, 590 и 605°C соответственно. Слитки всех сплавов гомогенизировали в течение 1, 3, 6 и 24 (для сплавов Al-Cu-Y, Al-Cu-Er) часов. В процессе гомогенизации происходит растворение неравновесного избытка фаз кристаллизационного происхождения, фрагментация, сфероидизация и коагуляция частиц фаз кристаллизационного происхождения. По результатам исследования изменения состава твердого раствора и размера интерметаллидов определено оптимальное время гомогенизации для всех сплавов 3 часа. В течение этого времени твердый раствор насыщается медью и его состав стабилизируется на 1,8%, 2,2%, 1,7% и 1,7% в сплавах Al-Cu-Y, Al-Cu-Er, Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd соответственно. В литом состоянии в твердом растворе было 1.1-1.3%Cu. Размер интерметаллидов после 3 часов составляет примерно 1-4 мкм для всех композиций (рисунок 5.4) и существенно не изменяется с увеличением времени до 6 и 24 часов [336-339].



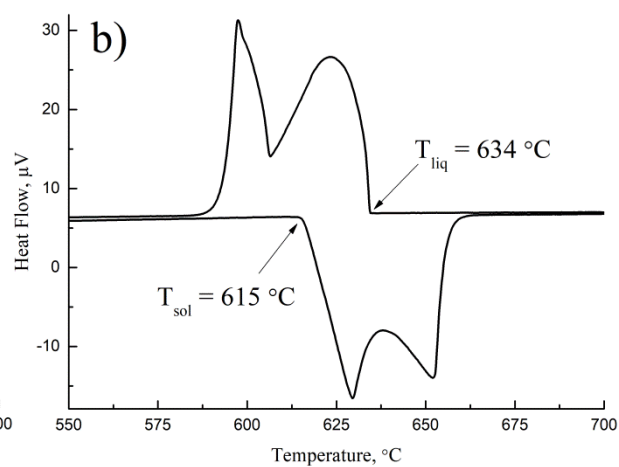
a



б

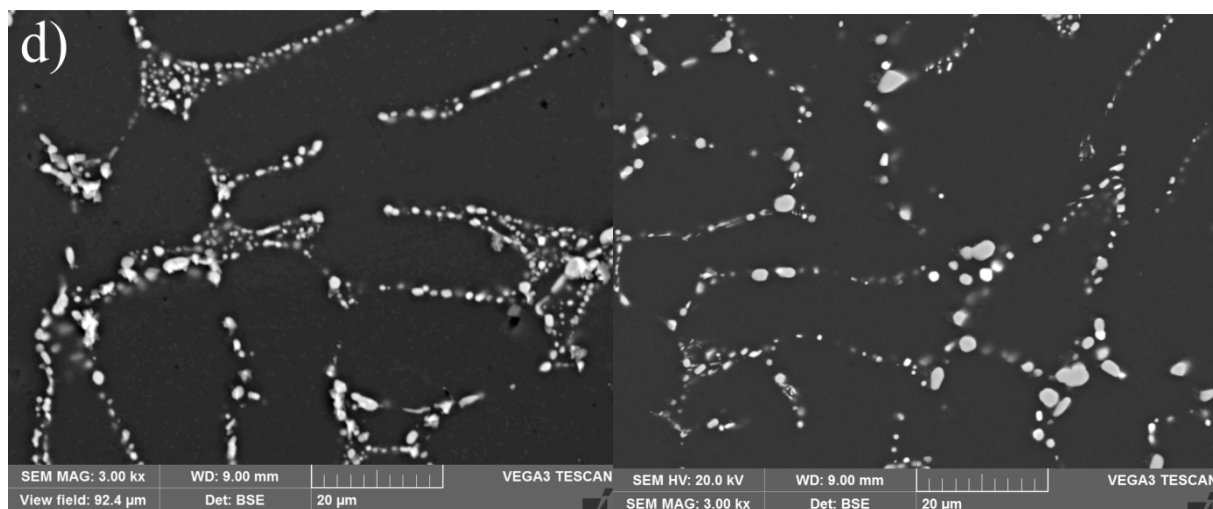


в



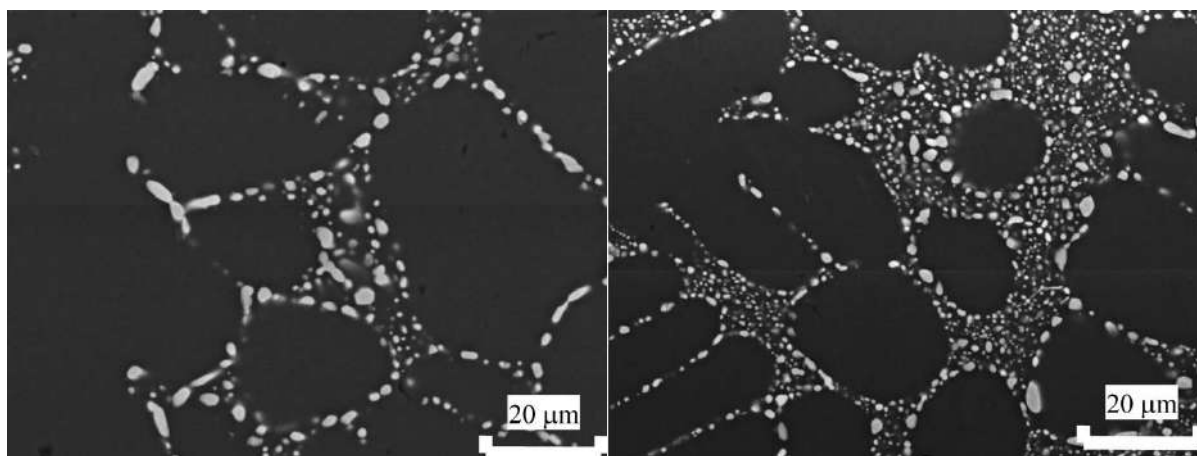
г

Рисунок 5.3. ДСК кривые Al-Cu-Y (а), Al-Cu-Er (б), Al-Cu-Yb (в) и Al-Cu-Gd (г) [336, 337, 339]



a

б



а

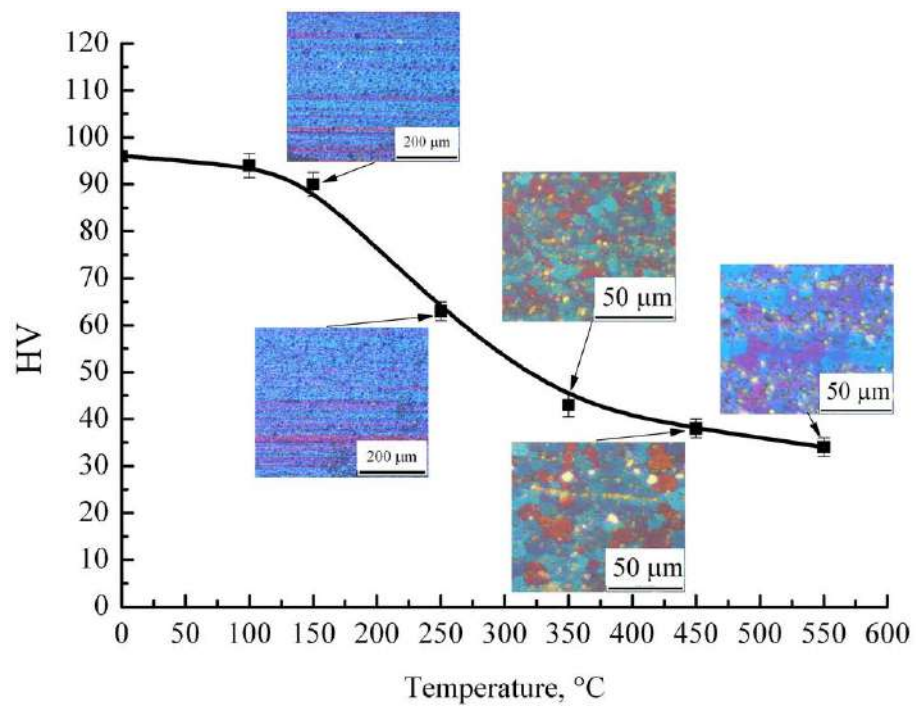
б

Рисунок 5.4. Микроструктура сплавов Al-Cu-Y (а), Al-Cu-Er (б), Al-Cu-Yb (в) и Al-Cu-Gd (г) после 3 часов гомогенизации [336, 337, 339]

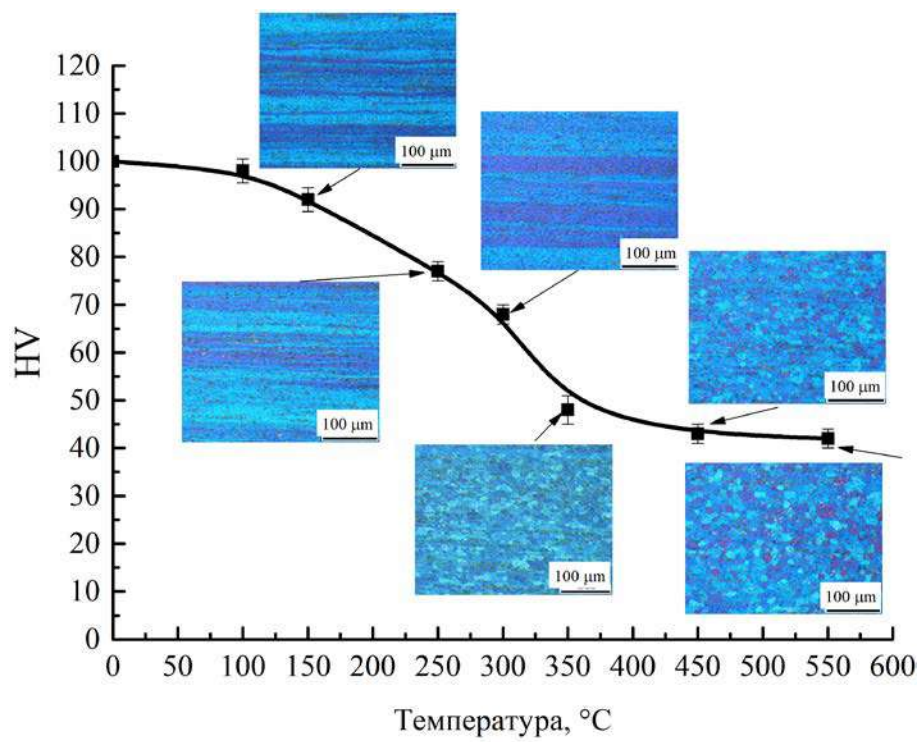
Старение сплавов Al-Cu-Y, Al-Cu-Er, Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd при температурах 150-250°C не показывает значимого упрочнения, что связано с малым содержанием меди в растворе после гомогенизации перед закалкой [336-339].

После 3 часов гомогенизации слитки сплавов толщиной 20 мм прокатаны в горячую при 450°C до толщины 10 мм и затем до 1 мм листов при комнатной температуре. После прокатки твердость листов составляет примерно 100 HV (рисунок 5.5). Характер зависимости твердости от температуры одночасового отжига листов для всех сплавов одинаков. Полная рекристаллизация при 350°C сопровождается снижением твердости до примерно 40HV при размере зерна 6-8 мкм. С увеличением температуры до 550°C зерно вырастает до 10-15 мкм. Однородно распределенные после прокатки интерметаллиды размером 1-4 мкм являются эффективными центрами зарождения рекристаллизованных зерен, что приводит к формированию однородной мелкозернистой структуры (рисунок 5.5) [336-339].

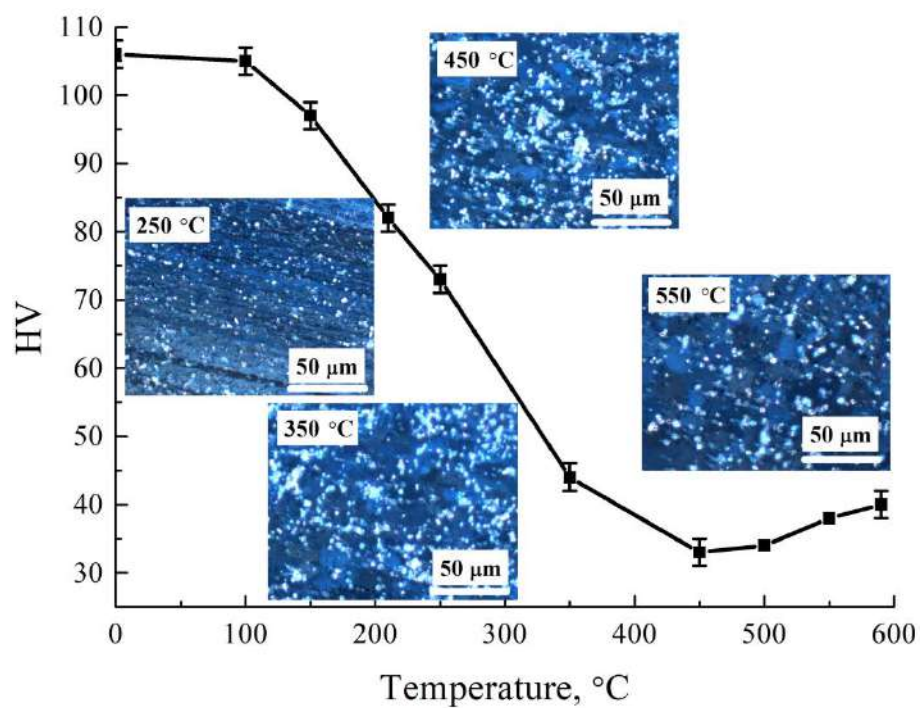
После прокатки листы сплавов отжигали при низких температурах 150-250°C в течение разного времени (рисунок 5.6). При температурах 150 и 180°C твердость существенно не снижается и составляет 70-90HV. Снижение твердости, обусловленное возвратом и полигонизацией, должно обеспечить сплавам хорошую пластичность [336-339].



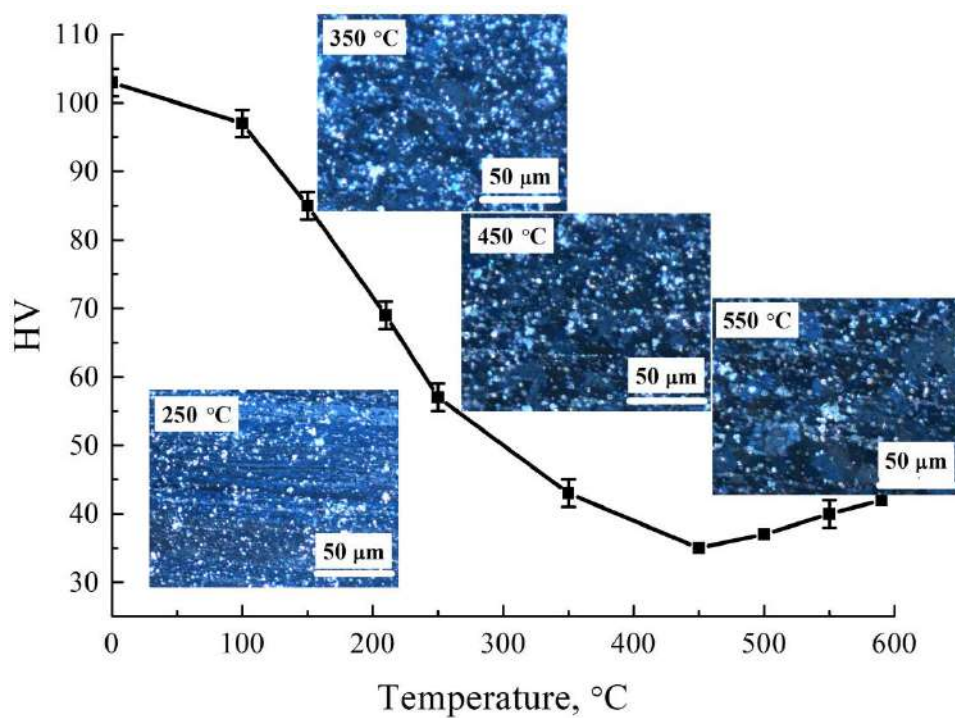
a



б



В



Г

Рисунок 5.5. Зависимости твердости от температуры одночасового отжига листов сплавов
Микроструктура слитков сплавов Al-Cu-Y (а), Al-Cu-Er (б), Al-Cu-Yb (в) и Al-Cu-Gd (г) и
зеренная структура [336, 337, 339]

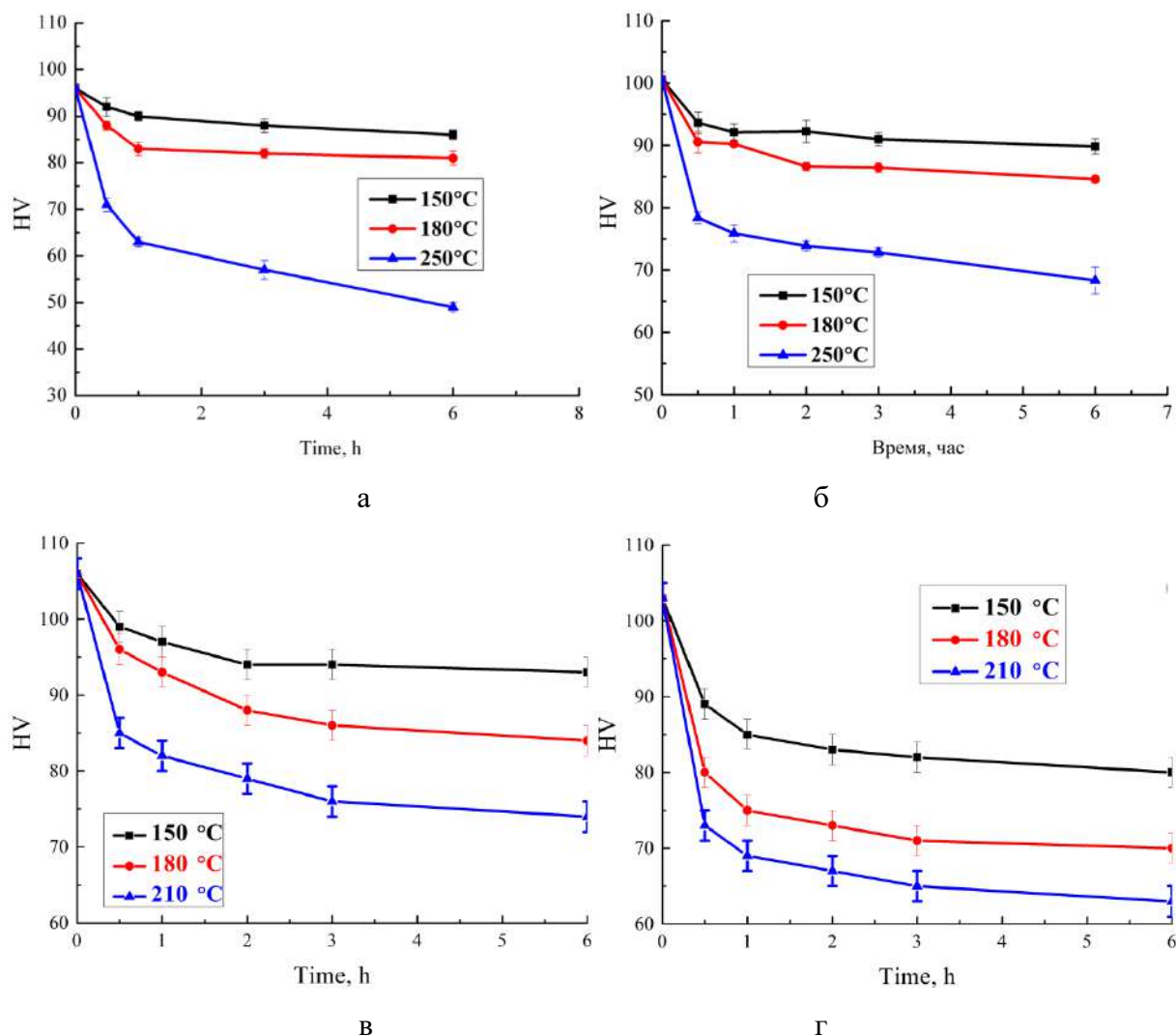


Рисунок 5.6. Зависимости твердости от времени отжига листов сплавов Al-Cu-Y (а), Al-Cu-Er (б), Al-Cu-Yb (в) и Al-Cu-Gd (г) [336, 337, 339]

В таблице 5.1 представлены результаты испытаний на растяжение в деформированном и отожженном состояниях. Низкотемпературный отжиг обеспечивает сплавам Al-Cu-Y, Al-Cu-Er, Al-Cu-Yb хорошее сочетание предела текучести (270-290 МПа) и пластичности (3,1-6,6%) [336, 337, 339]. Сплавы Al-Cu-Y-2 и Al-Cu-Er-2 при тех же показателях прочностных свойств имеют почти в два раза меньшую пластичность из-за большей доли интерметаллидов [338].

Таблица 5.1. Характеристики механических свойств после испытаний на растяжение в деформированном и отожженном состояниях [336, 337, 339]

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Al-Cu-Y			
Деформированное	298±2	326±3	3,1±0,2
Отжиг 100 °С, 1 час	276±1	310±2	4,4±0,1
Отжиг 100 °С, 3 часа	273±1	305±1	6,6±0,3
Отжиг 150 °С, 1 час	254±2	285±2	6,0±0,5
Отжиг 150 °С, 3 часа	248±2	278±1	5,8±0,6
Отжиг 250 °С, 0,5 часа	198±1	210±2	10,6±0,2
Al-Cu-Er			
Деформированное	285±3	318±1	4,5±0,2
Отжиг 100 °С, 1 час	280±2	312±2	5,7±0,5
Отжиг 100 °С, 3 часа	276±2	312±1	6,1±0,1
Отжиг 150 °С, 1 час	262±1	296±2	5,5±0,3
Отжиг 150 °С, 3 часа	260±1	291±2	5,8±0,4
Отжиг 250 °С, 0,5 часа	220±2	240±1	6,0±0,2
Al-Cu-Yb			
Деформированное	303±2	327±2	3,2±0,8
Отжиг 100 °С, 1 час	292±3	319±3	3,1±0,8
Отжиг 100 °С, 3 часа	292±4	318±4	4,5±0,3
Отжиг 150 °С, 1 час	280±1	303±1	2,6±0,3
Отжиг 150 °С, 3 часа	272±2	294±3	5,6±0,2
Отжиг 250 °С, 0,5 часа	216±2	229±1	6±2
Al-Cu-Gd			
Деформированное	290±1	315±2	2,1±0,1
Отжиг 100 °С, 1 час	266±2	285±3	3,4±1,2
Отжиг 100 °С, 3 часа	254±3	278±4	4,2±0,6
Отжиг 150 °С, 1 час	237±2	253±1	5,5±0,5
Отжиг 150 °С, 3 часа	227±2	244±2	4,0±1,0
Отжиг 250 °С, 0,5 часа	175±4	182±3	16,0±1,2

5.2 Анализ влияния примесей Fe и Si на структуру и свойства сплавов Al-Cu-PЗМ

Сплавы Al-Cu-Y-2, Al-Cu-Er-2, Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd выплавлены на алюминии технической чистоты А7 с содержанием примесей железа и кремния примерно по 0,15% каждой. Далее будет показано влияние примесей на фазовый состав и свойства новых композиций Al-Cu-Y-Fe-Si, Al-Cu-Er-Fe-Si, Al-Cu-Yb-Fe-Si и Al-Cu-Gd-Fe-Si.

Микроструктура сплава Al-Cu-Y-Fe-Si представлена алюминиевой матрицей, дисперсной эвтектикой и отдельными светлыми включениями (рисунок 5.7а). По результатам рентгенофазового анализа (серая линия для сплава Al-Cu-Y, черная линия для сплава Al-Cu-Y-Fe-Si на рисунке 5.7а) выявлено наличие фаз Al_8Cu_4Y , $(Al,Cu)_{11}Y_3$, Al_2Cu и $AlCu$, что хорошо соответствует ранее проведенным исследованиям на сплавах без

примесей. Так же отмечено наличие пиков, которые, вероятно, соответствуют фазе, образованной примесями [340].

В литой микроструктуре сплава Al-Cu-Er-Fe-Si помимо алюминиевой матрицы в структуре выявлена дисперсная эвтектика (рисунок 5.7). По результатам рентгенофазового анализа (рисунок 5.8б) выявлено наличие пиков соответствующих алюминию, фазам $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$, Al_3Er и несколько не идентифицированных пиков, которые, вероятно, соответствуют тройной фазе (Al,Er,Si) [341].

Микроструктура слитка Al-Cu-Yb-Fe-Si представлена алюминиевым твердым раствором (Al), дисперсная эвтектикой и отдельными более светлыми и серыми включениями (Рисунок 5.7в). Концентрация меди в (Al) согласно результатам точечного анализа в СЭМ составляет 1,6%, а содержание иттербия и кремния до 0,2% каждого. Дисперсная эвтектика состоит из (Al) и фазы, обогащенной медью и иттербием, в которой также отмечено наличие железа до 1% и кремния до 0,7%. На рисунке 5.7в на картах распределения легирующих элементов между фазами отмечены области, в которых концентрация кремния и железа повышена, соответствующие участки структуры с отдельными светлыми включениями. Серые частицы (левый верхний угол карт распределения) обогащены только медью. Основной эвтектической фазой в сплаве является фаза $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Yb}$ как и в сплаве без примесей. Но при этом в частицах данной фазы растворяется железо, не изменяя ее решетки. На рентгенограмме выявлены основные пики данной фазы на углах углов $32-32,5^\circ$, $35,5^\circ$, $40-41^\circ$ и 46° (серая рентгенограмма для сплава Al-Cu-Yb-Fe-Si на рисунке .8в). Для сравнения в сплаве без примесей отмечены те же пики (черная рентгенограмма на рисунке 5.8в). Более светлые включения в микроструктуре могут соответствовать фазе $\text{Al}_3\text{Yb}/(\text{Al,Cu})_{17}\text{Yb}_2$, пик на рентгенограмме при 37° . А пики на углах 31° , $33,5^\circ$, 37° , 46° , $47,5^\circ$, которых нет в сплаве без примесей, скорее всего, соответствуют фазе с примесью кремния (Al,Yb,Cu,Si), которая идентифицирована как $\text{Al}_{80}\text{Yb}_6\text{Cu}_6\text{Si}_8$. [342].

Микроструктура слитка сплава Al-Cu-Gd-Fe-Si представлена алюминиевым твердым раствором (Al), дисперсной эвтектикой и отдельными более светлыми включениями фазы кристаллизационного происхождения (Рисунок 5.7г). Средняя концентрация меди в (Al) составляет 1,4%, гадолиния – 0,2% и кремния - 0,1%. Дисперсная эвтектика состоит из (Al) и фазы, обогащенной медью и гадолинием, в которой также определено около 1%Fe. Основной эвтектической фазой является фаза $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Gd}$, как и в сплаве без примесей. На рентгенограмме определены пики этой фазы в интервале углов $40-41^\circ$ (серая кривая для сплава Al-Cu-Gd-Fe-Si нарисунке 5.8г). Для сравнения на рисунке 5.8г (черная кривая) также приведена рентгенограмма сплава без

примесей того же состава. Более светлые включения в микроструктуре обогащены медью, гадолинием и кремнием. На рентгенограмме сплава с примесями выявлены пики, которых не было в сплаве Al-Cu-Gd на углах 31° , $33,5^\circ$ и $36,8^\circ$, там же где и пики фазы (AlYbCuSi). Данные пики соответствуют фазе образованной примесью кремния (Al,Gd,Cu,Si), которая идентифицирована как $\text{Al}_{80}\text{Gd}_6\text{Cu}_6\text{Si}_8$ [343].

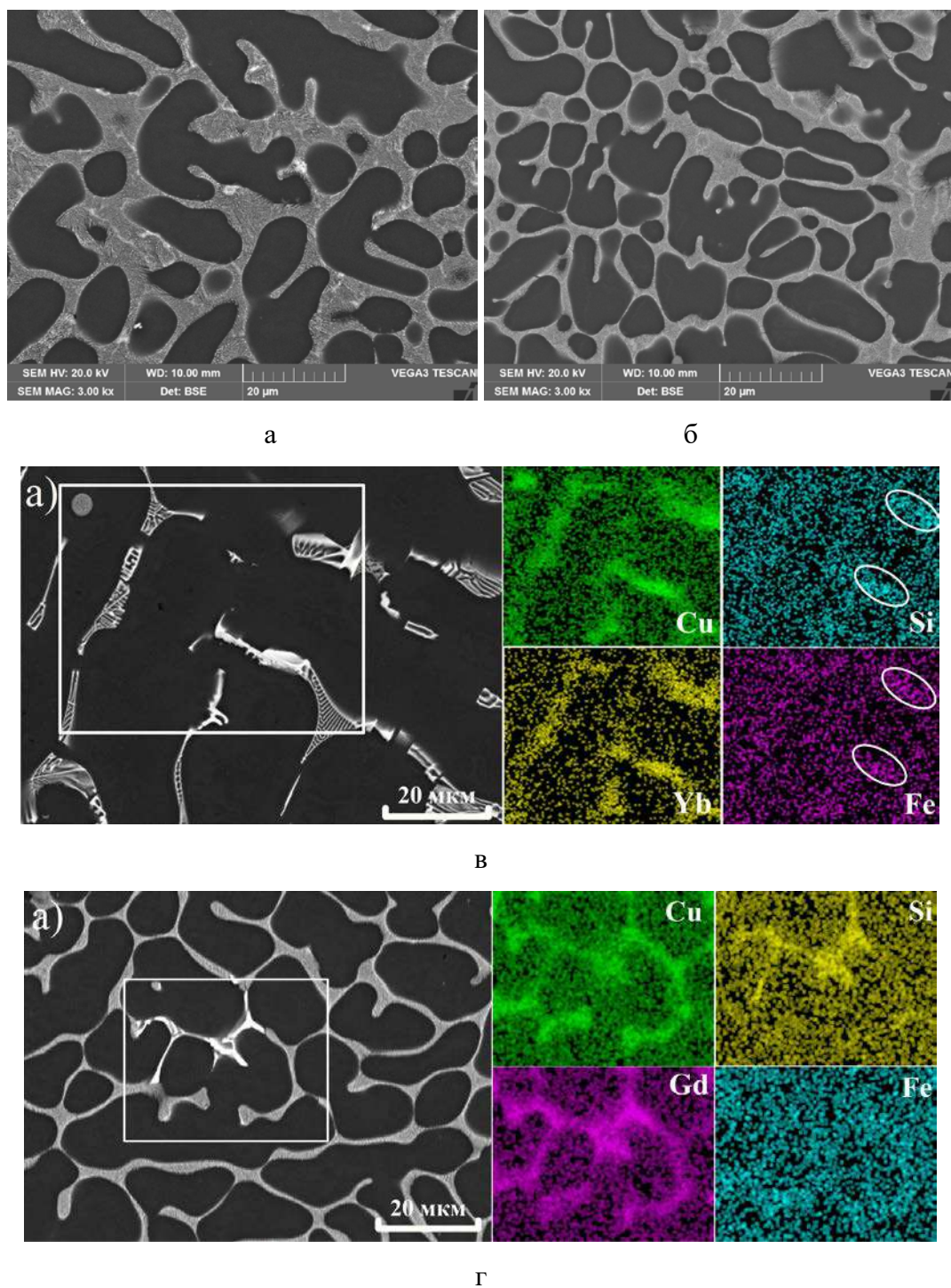
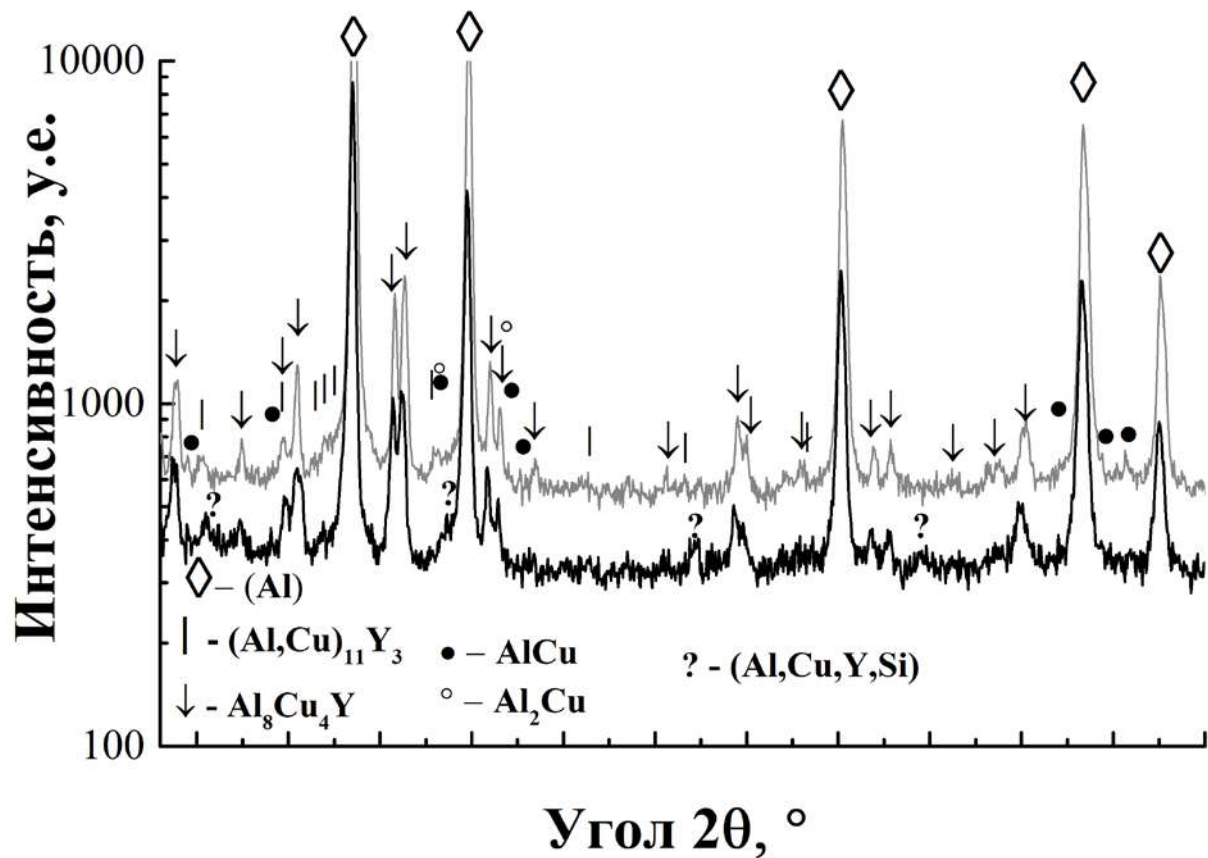
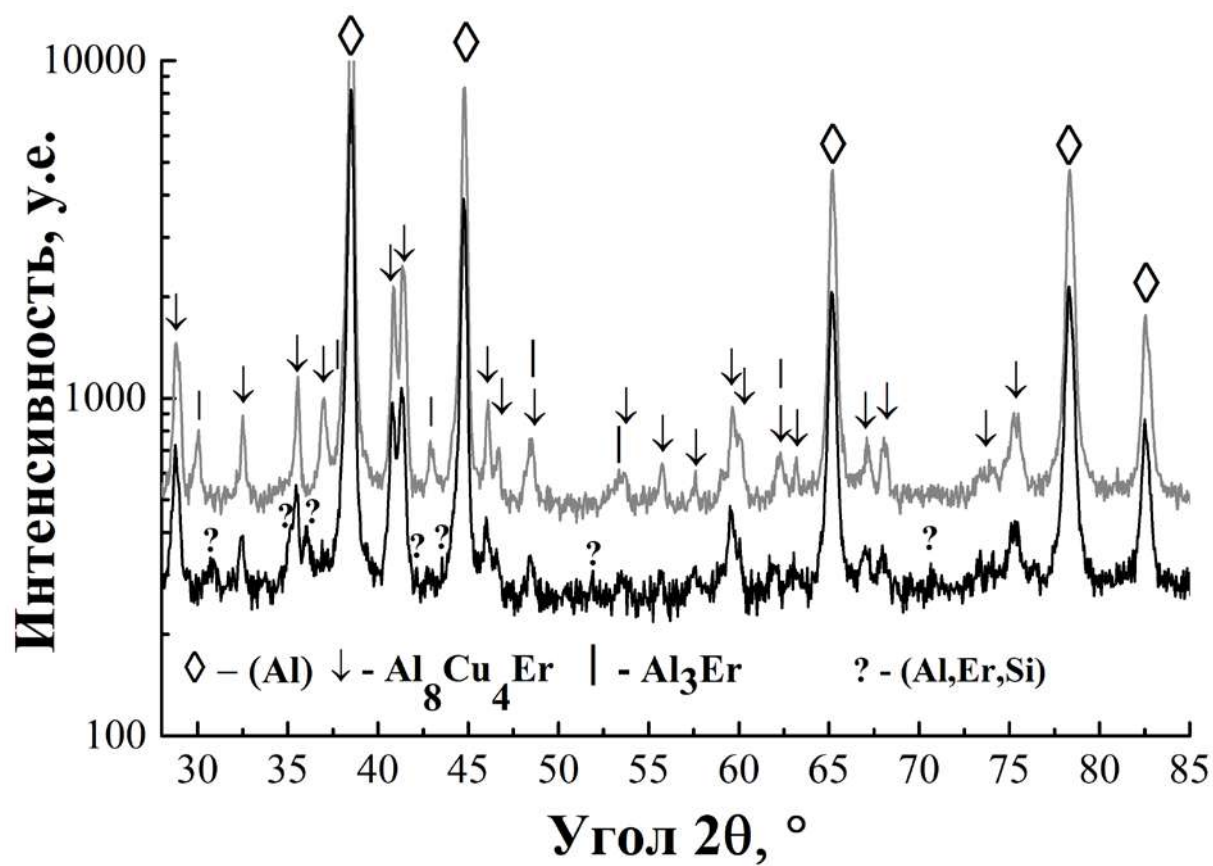


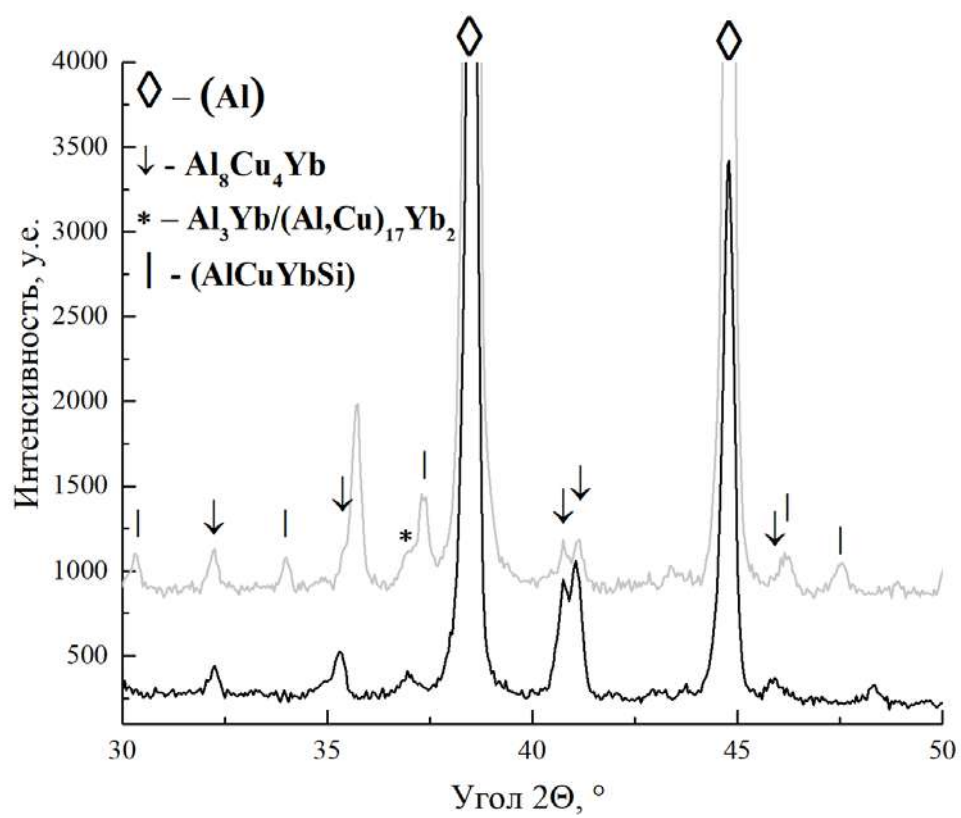
Рисунок 5.7. Микроструктура слитков сплавов Al-Cu-Y-Fe-Si (а), Al-Cu-Er-Fe-Si (б), Al-Cu-Yb-Fe-Si (в) и Al-Cu-Gd-Fe-Si (г) [340-343]



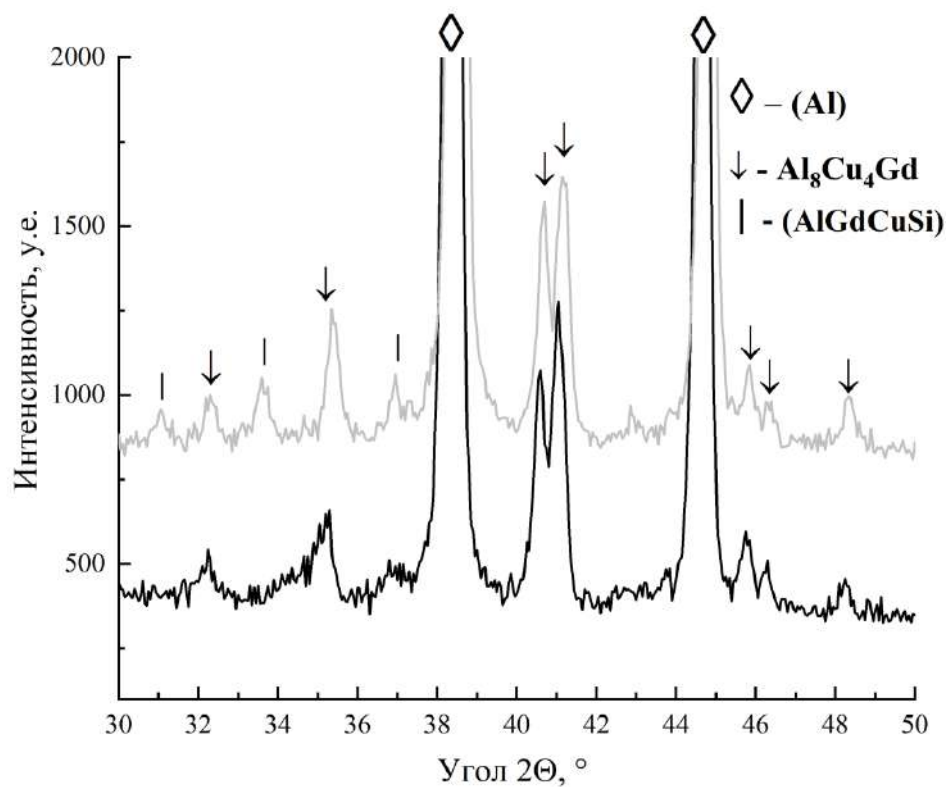
a



б



в



г

Рисунок 5.8. Рентгенограммы сплавов Al-Cu-Y-Fe-Si (а), Al-Cu-Er-Fe-Si (б), Al-Cu-Yb-Fe-Si (в) и Al-Cu-Gd-Fe-Si (г) [340-343]

Сплавы с примесями Al-Cu-Y-Fe-Si, Al-Cu-Er-Fe-Si, Al-Cu-Yb-Fe-Si и Al-Cu-Gd-Fe-Si гомогенизировали при тех же температурах, что и без примесей, 590, 605, 590 и 605°C соответственно в течение 3 часов. В процессе гомогенизации протекают процессы растворения неравновесных фаз и фрагментации, сфероидизации и коагуляции равновесных интерметаллидов.

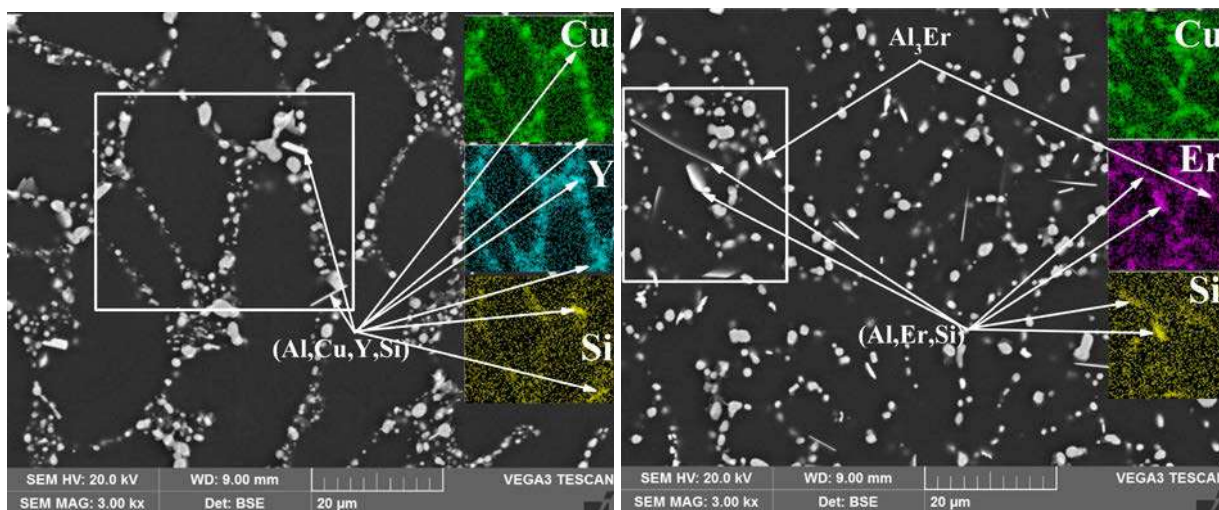
В процессе гомогенизации сплава Al-Cu-Y-Fe-Si происходит фрагментация и сфероидизация иттрий-содержащих фаз и частичное растворение неравновесного избытка медь-содержащих фаз, при этом концентрация меди в твердом растворе увеличивается с 1,7 до 2,1%. На фоне фрагментированной компактной эвтектики выделяются вытянутые иглообразные включения фаз, содержащих иттрий, медь и кремний (карты распределения элементов в выделенной области на рисунке 5.9а). Согласно точечному анализу в СЭМ иглообразные включения содержат в масс%: 29Y, 18Cu и 8Si, что в пересчете на атомные доли представляет фазу с соотношением Cu/Y/Si близким к 1. Примерная эмпирическая формула соединения может быть записана как $Al_{11}Cu_2Y_2Si_2$. Размер частиц находится в интервале 0,2-1 мкм в толщину и 1-4 мкм в длину при объемной доле не более 0,6%. Примесь железа растворяется в фазах Al_8Cu_4Y и $(Al,Cu)_{11}Y_3$ при концентрации около 1%, не изменяя их морфологии. Размер фаз кристаллизационного происхождения в процессе гомогенизации увеличивается до 2-2,5 мкм после 1 часа отжига и практически не изменяется с увеличением времени до 3 часов (рисунок 5.9а). При этом доля частиц кристаллизационного происхождения размером менее 1 мкм составляет более 80% [340].

В процессе гомогенизации сплава Al-Cu-Er-Fe-Si происходит фрагментация и сфероидизация фаз Al_8Cu_4Er и Al_3Er и в структуре выявляются вытянутые иглообразные включения фаз длиной до 15 мкм, обогащенных эрбием и кремнием (карты распределения элементов в выделенной области на рисунке 5.9б). Данные выделения выявить в литой структуре не удалось на фоне сплошной эвтектики. Согласно литературным данным в тройной системе Al-Er-Si в алюминиевом углу диаграммы возможно образование двух тройных соединений $Al_3Er_2Si_2$ и $Al_{2,8}ErSi_{0,2}$ [293]. По результатам точечного анализа иглообразных выделений атомное соотношение эрбия и кремния в них близко к 1, что говорит о возможности соответствия этих фаз соединению $Al_3Er_2Si_2$. Железо-содержащих фаз в структуре не выявлено. Железо растворяется в фазах Al_8Cu_4Er и Al_3Er в количестве до 1%, не изменяя их морфологии. В структуре так же отмечено присутствие фазы Al_2Cu , растворение неравновесного избытка которой наряду с фазой AlCu, приводит к увеличению концентрации меди в алюминиевом твердом растворе с 1,8% в литом состоянии до 2,2% после 1 и 3 часов гомогенизации. При этом размер фаз

кристаллизационного происхождения увеличивается до максимум 3 мкм после 1 часа отжига и практически не изменяется с увеличением времени до 3 часов (рисунок 5.9б) [341].

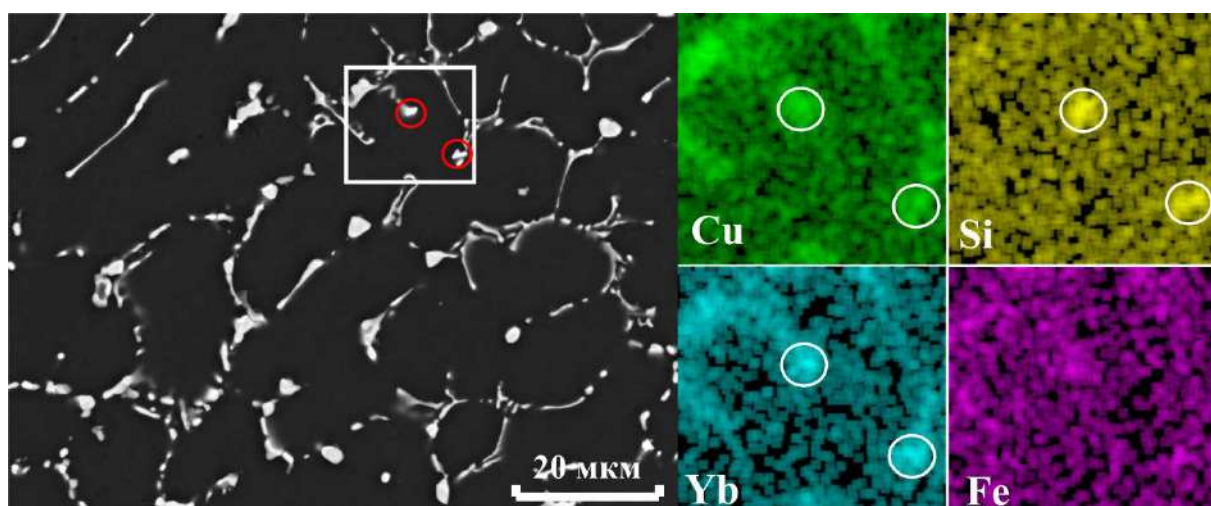
После 3 часов гомогенизации сплава Al-Cu-Yb-Fe-Si (Рисунок 5.9в) микроструктура стабилизируется, размер частиц избыточных фаз составляет 1-2 мкм, а содержание меди в твердом растворе достигает максимума в 2,1%. При этом в процессе гомогенизации в микроструктуре выделяются отдельные частицы размером 1-1,5 мкм, обогащенные медью, иттербием и кремнием. Химический анализ в СЭМ показывает наличие в них 20-30%Yb, 10-15%Cu и 5-6%Si, что при пересчете в атомные доли позволяет записать формулу фазы как $\text{Al}_{80}\text{Yb}_6\text{Cu}_6\text{Si}_8$. С учетом особенностей точечного анализа в СЭМ содержание основных элементов в фазе занижено, так как анализ охватывает матрицу, окружающую частицу. При этом данный факт не окажет существенного влияния на определенное соотношение Yb/Cu/Si в фазе [342].

После 1 часа гомогенизации сплава Al-Cu-Gd-Fe-Si размер частиц избыточных фаз составляет около 1 мкм, увеличение времени до 3 часов приводит к незначительному росту до 1,5 мкм (рисунок 5.9г). При этом частицы фазы $\text{Al}_{80}\text{Gd}_6\text{Cu}_6\text{Si}_8$ также приобретают компактную сферическую форму (Рисунок 5.9г). Шестичасовая гомогенизация при 600°C приводит к еще большему росту частиц, но при этом состав алюминиевого твердого раствора уже не изменяется. После 1 часа содержание меди составляет 1,5%, а после 3 часов выдержки достигает максимума в 1,7% [343].

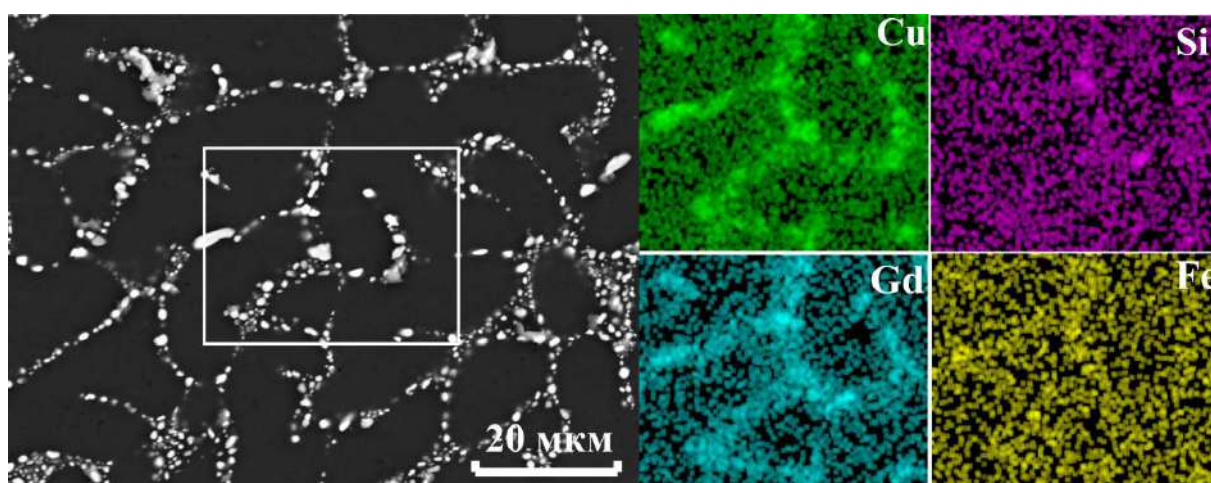


а

б



В



Г

Рисунок 5.9. Микроструктура сплавов Al-Cu-Y-Fe-Si (а), Al-Cu-Er-Fe-Si (б), Al-Cu-Yb-Fe-Si (в) и Al-Cu-Gd-Fe-Si (г) после 3 часов гомогенизации [340-343]

После гомогенизации слитки сплавов с примесями прокатаны по тому же режиму, что и без примесей. В процессе прокатки происходит частичное дробление иглообразных выделений, и в целом они не отличаются большой длиной. Основные эвтектические фазы $Al_8Cu_4PЗМ$, имея компактную близкую к сферической морфологию, однородно распределяются в матрице (рисунок 5.10) [340-343].

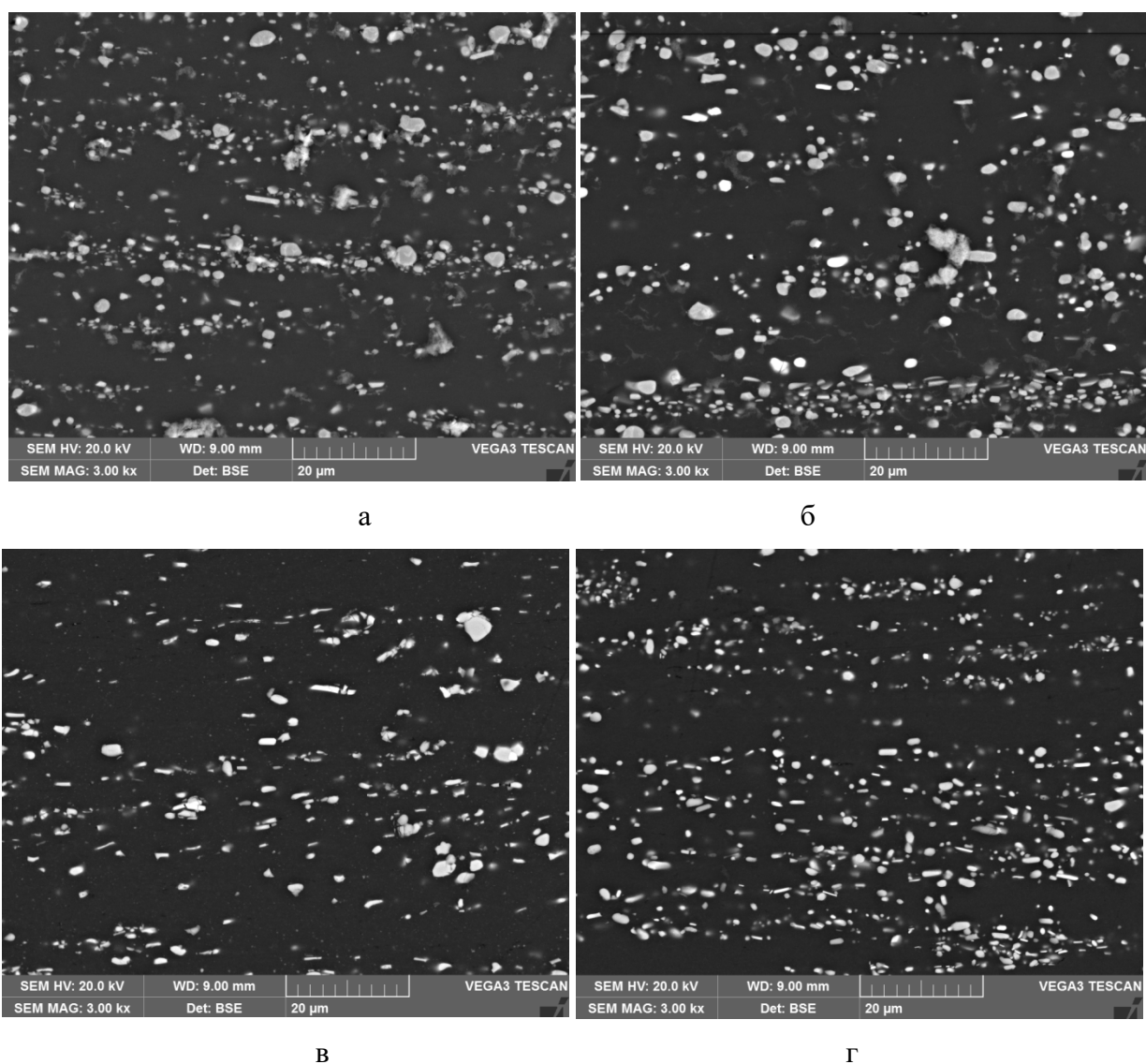


Рисунок 5.10. Микроструктура сплавов Al-Cu-Y-Fe-Si (а), Al-Cu-Er-Fe-Si (б), Al-Cu-Yb-Fe-Si (в) и Al-Cu-Gd-Fe-Si (г) после 3 часов гомогенизации и прокатки [340-343]

На рисунке 5.11 представлена эволюция твердости в процессе 1-часового отжига в температурном интервале 100-550 °С. При низких температурах отжига (до 300 °С) сплав сохраняет нерекристаллизованную структуру и имеет несколько более высокую твердость чем тот же сплав без примесей железа и кремния (рисунок 5.11а,б), что обусловлено наличием большего количества достаточно дисперсных интерметаллидных частиц в структуре. При этом с увеличением температуры отжига снижается разница в твердости между рассматриваемыми композициями, а при увеличении температуры до 550 °С происходит рекристаллизация и твердость сплавов выравнивается. В соответствие с этим примеси железа и кремния не оказывают влияния на процессы рекристаллизации [340-343].

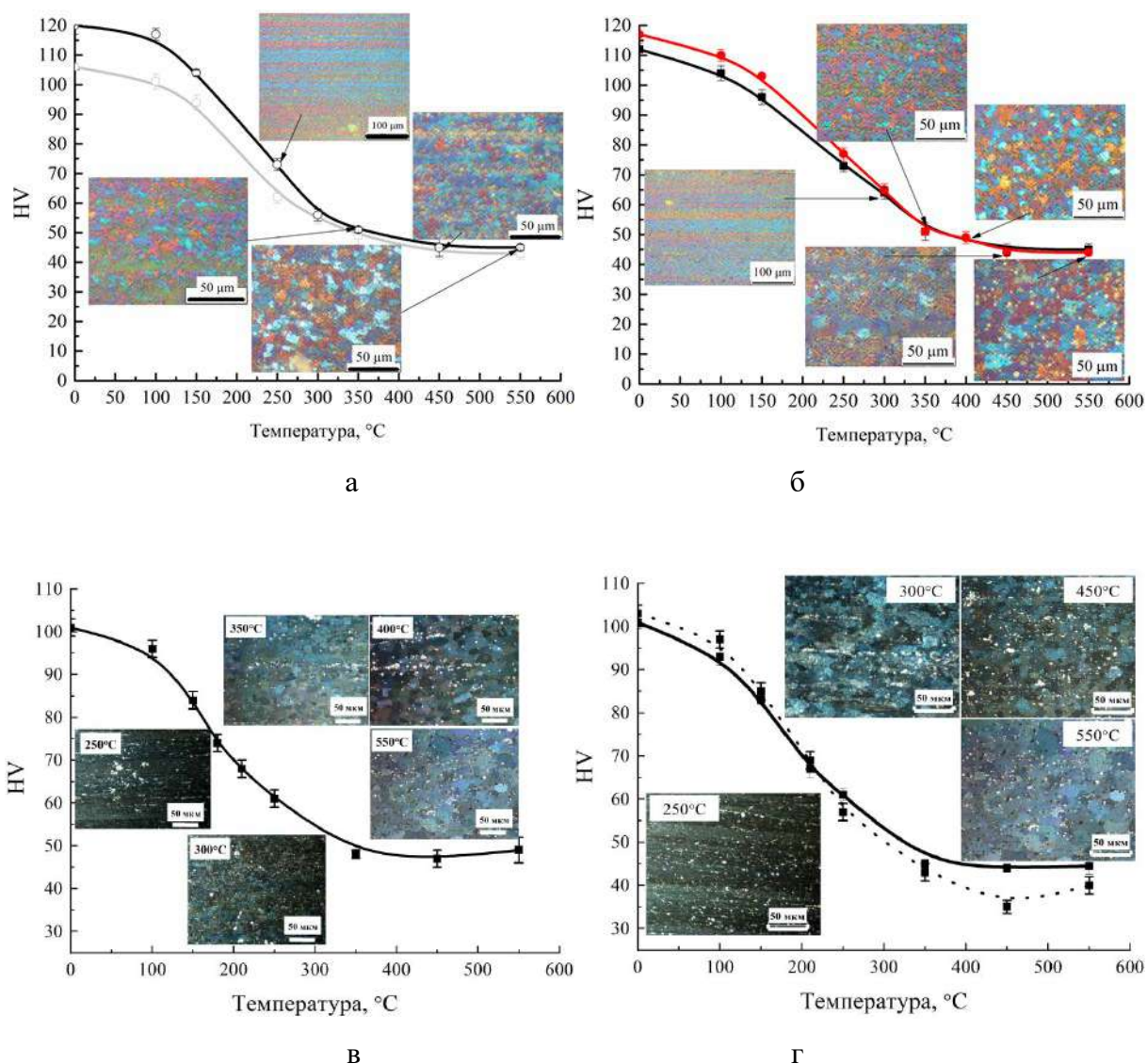


Рисунок 5.11. Зависимости твердости от температуры одночасового отжига листов сплавов Микроструктура слитков сплавов Al-Cu-Y-Fe-Si (а), Al-Cu-Er-Fe-Si (б), Al-Cu-Yb-Fe-Si (в) и Al-Cu-Gd-Fe-Si (г) в сравнение со сплавами без примесей и зеренная структура [340-343]

На рисунке 5.12 представлена эволюция твердости в зависимости от времени (0,5-6 часов) при температурах 150, 180 и 210 (или 250) °C. Примеси не оказывают влияния на кинетику разупрочнения сплавов Al-Cu-PЗМ [340-343].

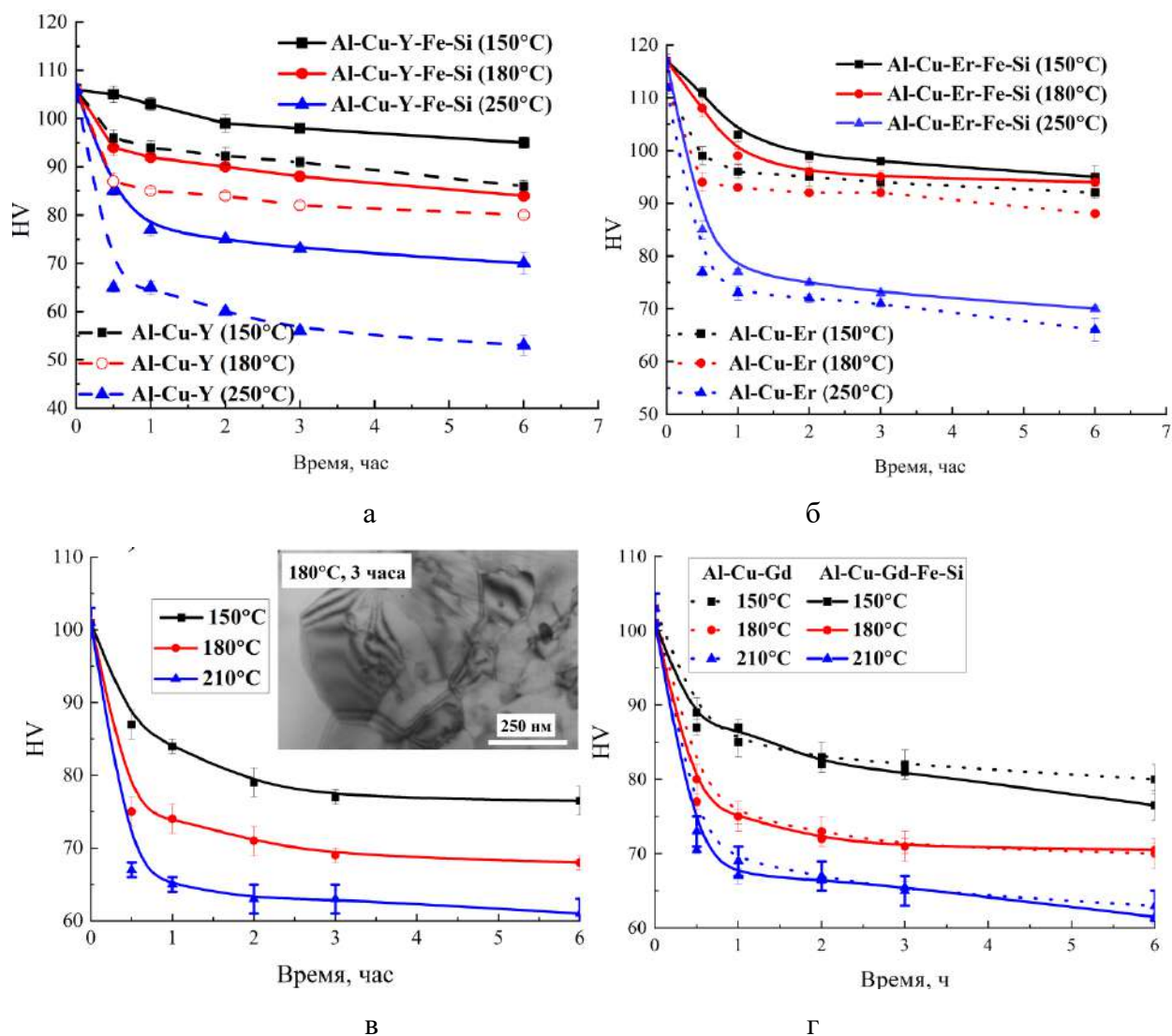


Рисунок 5.12. Зависимости твердости от времени отжига листов сплавов Al-Cu-Y-Fe-Si (а), Al-Cu-Er-Fe-Si (б), Al-Cu-Yb-Fe-Si (в) и Al-Cu-Gd-Fe-Si (г) в сравнение со сплавами без примесей (для сплава Al-Cu-Yb вставка субструктуры ПЭМ) [340-343]

В таблице 5.2 представлены результаты испытаний на одноосное растяжение сплавов с примесями в сравнение со сплавами без примесей. После отжига при 100 и 150°C листов сплава Al-Cu-Y-Fe-Si достигнут следующий уровень прочностных характеристик: условный предел текучести составляет 284-325 МПа, условный предел прочности 304-369 МПа, что на 20-30 МПа больше, чем в сплаве без примесей. Однако сплавы в целом имеют весьма низкую пластичность из-за нерекристаллизованной структуры и наличия большой объемной доли интерметаллидов в структуре. Повышения пластичности до уровня более 10% удастся достигнуть после отжига при 250 °C, но при этом достаточно сильно снижается предел текучести. По изменению условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$) сплава Al-Cu-Er-Fe-Si в зависимости от температуры отжига можно

выявить ту же закономерность – с повышением температуры прочностные свойства сплавов выравниваются и после отжига при 250 °С они практически одинаковы (таблица 5.2). При этом после отжига при 100 и 150 °С сплав Al-Cu-Er-Fe-Si демонстрирует хороший уровень прочностных характеристик: условный предел текучести составляет 277-310 МПа, условный предел прочности 308-350 МПа, что на 10-30 МПа больше, чем в сплаве без примесей. **В целом наличие постоянных примесей железа и кремния для алюминия не оказывает негативного влияния на характеристики механических свойств исследованных сплавов.**

Таблица 5.2. Характеристики механических свойств после испытаний на растяжение в деформированном и отожженном состояниях [338, 340-343]

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Al-Cu-Y-Fe-Si / Al-Cu-Y-2			
Деформированное	354±3 / 294±1	391±1 / 333±2	2,6±0,5 / 3,6±0,2
Отжиг 100 °С, 1 час	325±1 / 277±1	369±2 / 319±1	3,2±0,2 / 1,6±0,1
Отжиг 100 °С, 3 часа	313±3 / 277±3	359±1 / 313±1	4,0±0,1 / 3,0±0,8
Отжиг 150 °С, 1 час	290±2 / 257±2	318±3 / 284±1	3,5±0,3 / 2,8±0,9
Отжиг 150 °С, 3 часа	284±3 / 254±1	304±2 / 273±1	3,1±0,6 / 2,2±0,4
Отжиг 250 °С, 0,5 часа	227±3 / 198±3	230±2 / 203±1	10,3±0,7 /
Al-Cu-Er-Fe-Si / Al-Cu-Er-2			
Деформированное	335±2 / 298±2	368±4 / 335±4	2,3±0,3 / 3,5±0,3
Отжиг 100 °С, 1 час	310±1 / 282±1	350±2 / 318±2	4,3±0,8 / 3,1±0,7
Отжиг 100 °С, 3 часа	306±3 / 278±3	343±1 / 312±1	3,4±0,4 / 2,8±0,4
Отжиг 150 °С, 1 час	284±2 / 273±2	316±2 / 302±2	2,4±0,3 / 2,8±0,9
Отжиг 150 °С, 3 часа	277±2 / 267±2	308±3 / 289±3	3,3±0,7 / 2,8±0,7
Отжиг 250 °С, 0,5 часа	229±4 / 225±1	244±4 / 234±2	6,3±0,2 / 3,1±1,2
Al-Cu-Yb-Fe-Si			
Деформированное	290±5	320±6	2,0±0,2
Отжиг 100 °С, 1 час	273±2	302±4	3,6±0,4
Отжиг 150 °С, 1 час	238±1	262±1	4,2±0,4
Al-Cu-Gd-Fe-Si / Al-Cu-Gd			
Деформированное	287±5 / 290±1	315±5 / 315±2	4,8±0,1 / 2,1±0,1
Отжиг 100 °С, 1 час	276±1 / 266±2	302±2 / 285±3	5,2±0,2 / 3±1
Отжиг 100 °С, 3 часа	261±3 / 254±3	294±1 / 278±4	5,8±0,4 / 4,2±0,6
Отжиг 150 °С, 1 час	236±2 / 237±2	261±2 / 253±1	5,4±0,2 / 5,5±0,5
Отжиг 150 °С, 3 часа	233±2 / 227±1	253±2 / 244±2	5,4±0,2 / 4±1
Отжиг 250 °С, 0,5 часа	198±1 / 175±4	200±1 / 182±3	13,0±0,5 / 16±1,2

5.3 Анализ влияния Zr на структуру и свойства сплавов Al-Cu-PЗМ

Сплавы Al-Cu-Y-Zr, Al-Cu-Er-Zr, Al-Cu-Yb-Zr и Al-Cu-Gd-Zr выплавлены на чистом алюминии А99. Далее будет показано влияние 0,3%Zr на фазовый состав и

свойства новых композиций. Цирконий при кристаллизации полностью входит в (Al) не образуя фаз кристаллизационного происхождения. В (Al) так же растворяется около 0,2-0,3% остальных РЗМ. В результате цирконий не оказывает влияния на фазовый состав слитков (рисунок 5.13) [344-347].

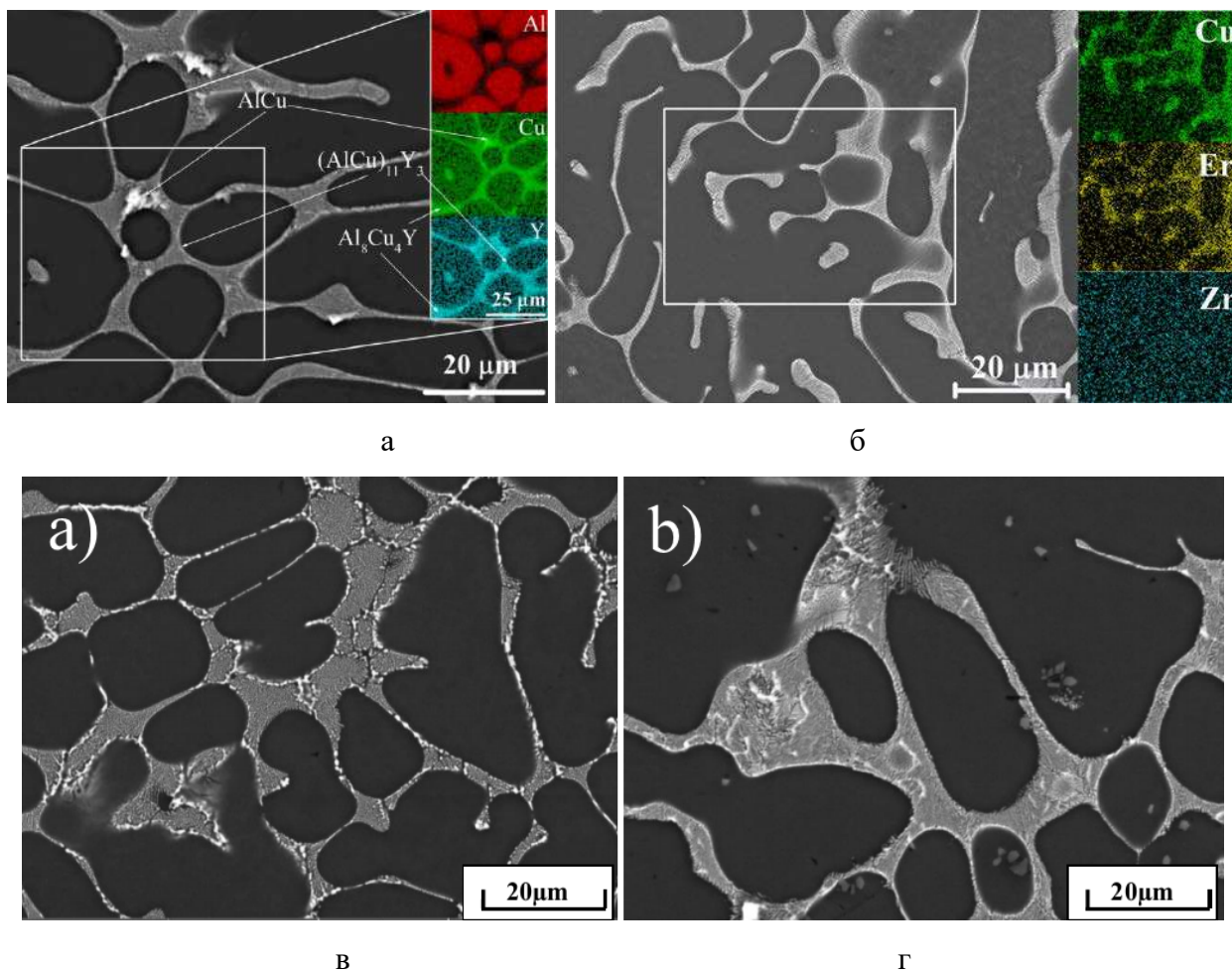
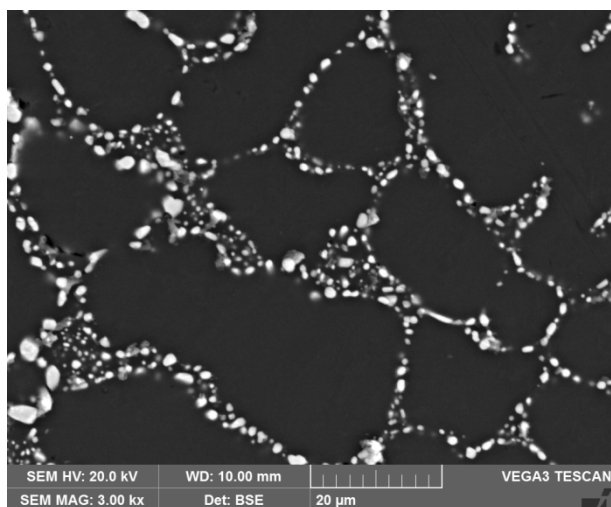


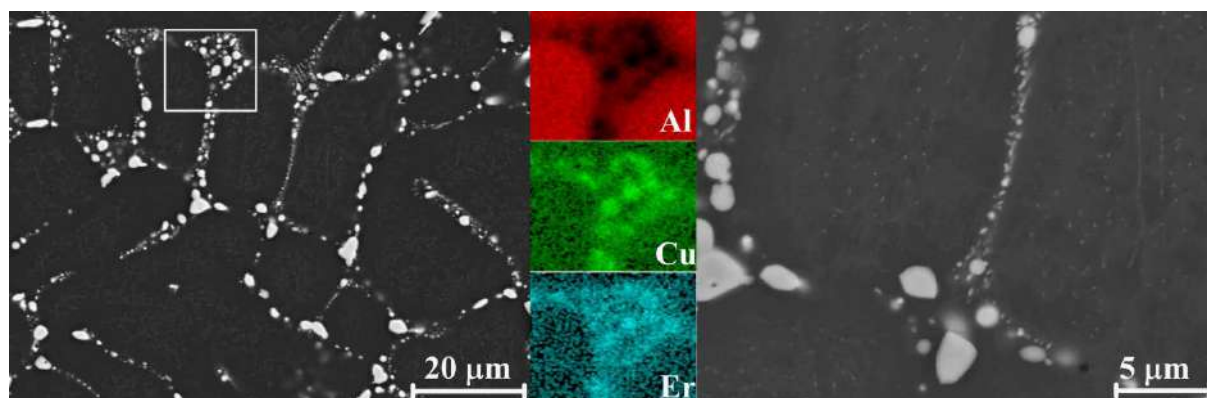
Рисунок 5.13. Микроструктура слитков сплавов Al-Cu-Y-Zr (a), Al-Cu-Er-Zr (б), Al-Cu-Yb-Zr (в) и Al-Cu-Gd-Zr (г) [344-347]

Сплавы с цирконием Al-Cu-Y-Zr, Al-Cu-Er-Zr, Al-Cu-Yb-Zr и Al-Cu-Gd-Zr гомогенизировали при 590, 605, 590 и 600°C соответственно в течение 3 (сплавы с Y и Er) или 6 (сплавы с Yb и Gd) часов. В процессе гомогенизации протекают процессы растворения неравновесных фаз и фрагментации, сфероидизации и коагуляции равновесных интерметаллидов. Гомогенизация проходит точно также как и в сплавах без циркония. Однако параллельно с гомогенизацией начинает протекать гетерогенизация с образованием дисперсоидов Zr и РЗМ. При больших увеличениях в СЭМ (рисунок 5.14б) на примере сплава Al-Cu-Er-Zr уже хорошо видны светлые включения в матрице твердого

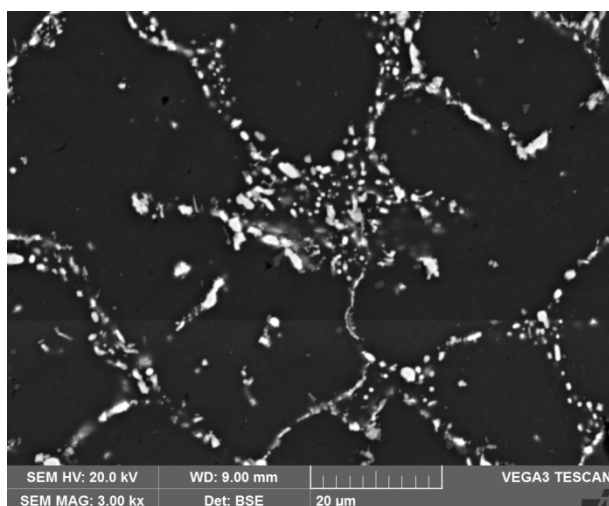
раствора с четко выделенные зонами свободными от выделений вблизи эвтектических частиц [344-347].



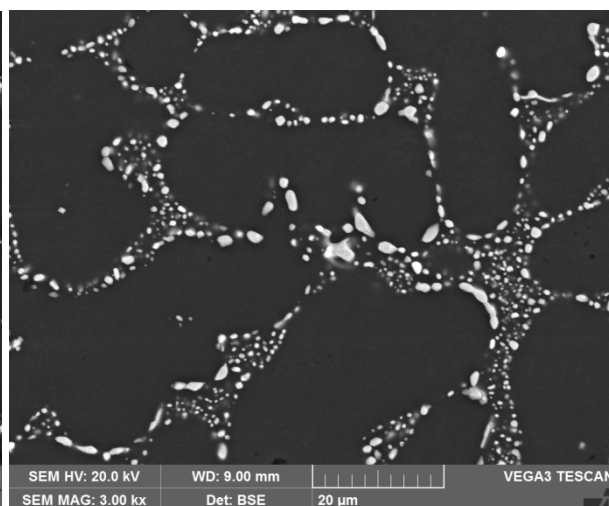
а



б



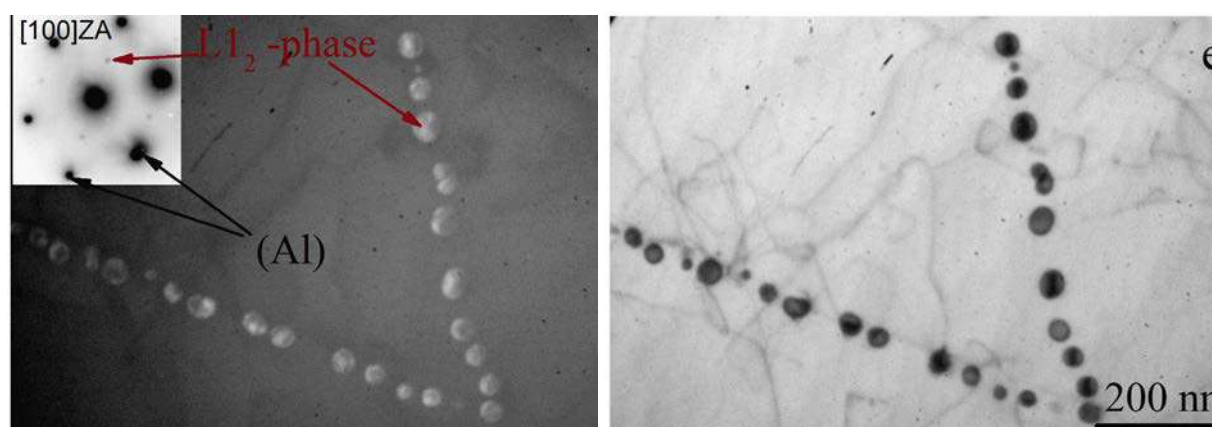
в



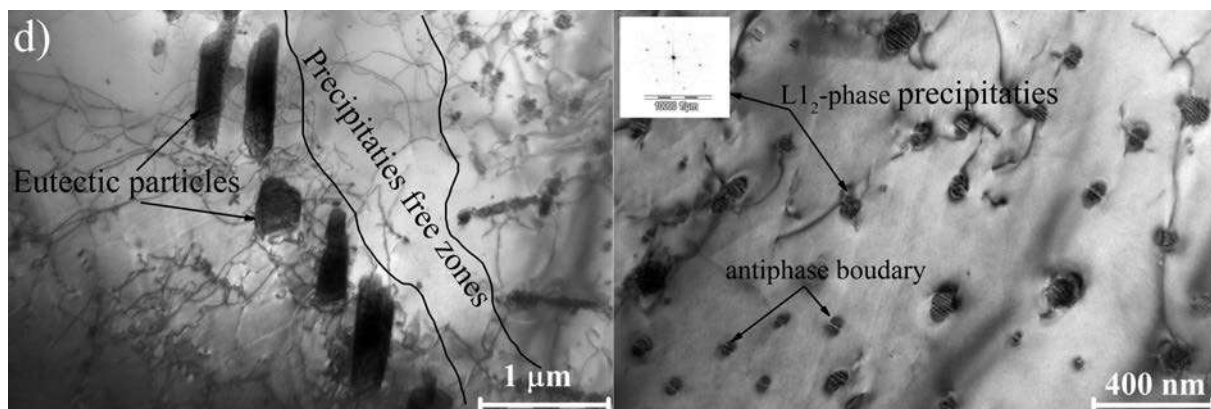
г

Рисунок 5.14. Микроструктура сплавов Al-Cu-Y-Zr (а), Al-Cu-Er-Zr (б), Al-Cu-Yb-Zr (в) и Al-Cu-Gd-Zr (г) после 3 часов гомогенизации [344-347]

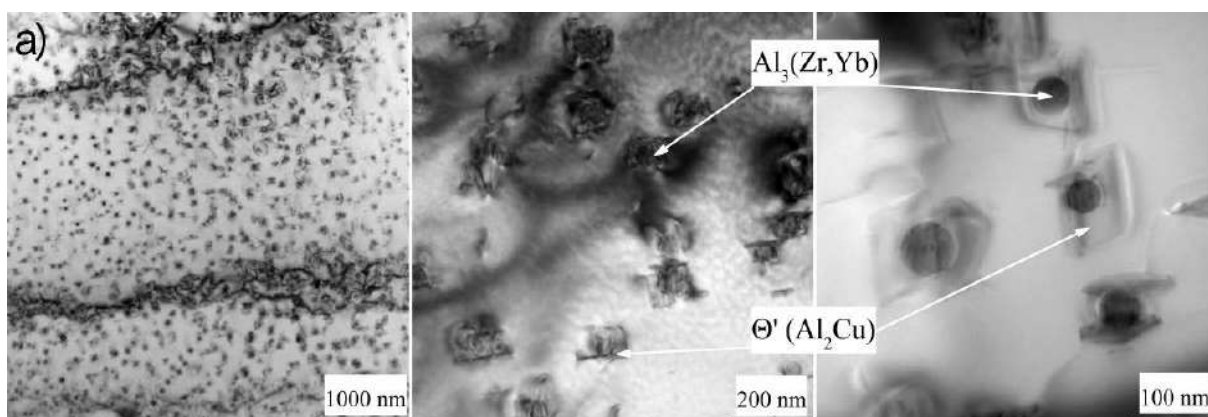
После гомогенизации образцы сплавов исследовали в ПЭМ. Сплавы Al-Cu-Yb-Zr и Al-Cu-Gd-Zr были дополнительно состарены. Эффект от старения все еще не велик из-за малого содержания меди в растворе после гомогенизации. В сплаве Al-Cu-Y-Zr отмечено образование $L1_2$ -дисперсоидов (вставка электронограммы) размером 19 ± 7 нм (рисунок 5.15а). Исходя из состава твердого раствора, дисперсоиды должны соответствовать фазе $Al_3(Y,Zr)$. Дисперсоиды расположены преимущественно в строчках, что говорит о преобладании гетерогенного механизма зарождения. При этом в некоторых дисперсоидах отмечено наличие структурного дефекта, называемого антифазной границей или эффектом кофейного зерна. Данный эффект сигнализирует о начале трансформации решетки $L1_2 \rightarrow D0_{23}$. Исходя из столь высокой температуры процесса, протекание превращения является предопределённым во времени. В сплаве Al-Cu-Er-Zr гомогенизацию проводили при еще более высокой температуре, что привело к образованию дисперсоидов $Al_3(Er,Zr)$ все еще с $L1_2$ -структурой (рисунок 5.15б). Однако средний размер дисперсоидов почти в два раза больше и составляет 37 ± 12 нм. Более продолжительная гомогенизация сплавов Al-Cu-Yb-Zr и Al-Cu-Gd-Zr привела к образованию дисперсоидов $Al_3(Yb,Zr)$ и $Al_3(Gd,Zr)$ еще большего размера 42-50 нм в диаметре (рисунок 5.15в,г). В дополнение на границе раздела матрицы и дисперсоидов образовались продукты старения дискообразной формы соответствующие $\theta'(Al_2Cu)$ фазе (рисунок 5.15в,г). Диаметр дисков составляет 80-180 нм при толщине 3-5 нм. Дисперсоиды $Al_3(Er,Zr)$, $Al_3(Yb,Zr)$ и $Al_3(Gd,Zr)$ расположены в матрице преимущественно гомогенно. Продукты старения практически не встречаются в свободной от дисперсоидов матрице, они как бы являются продолжением дисперсоидов и в результате не вносят существенного вклада в упрочнение [344-347].



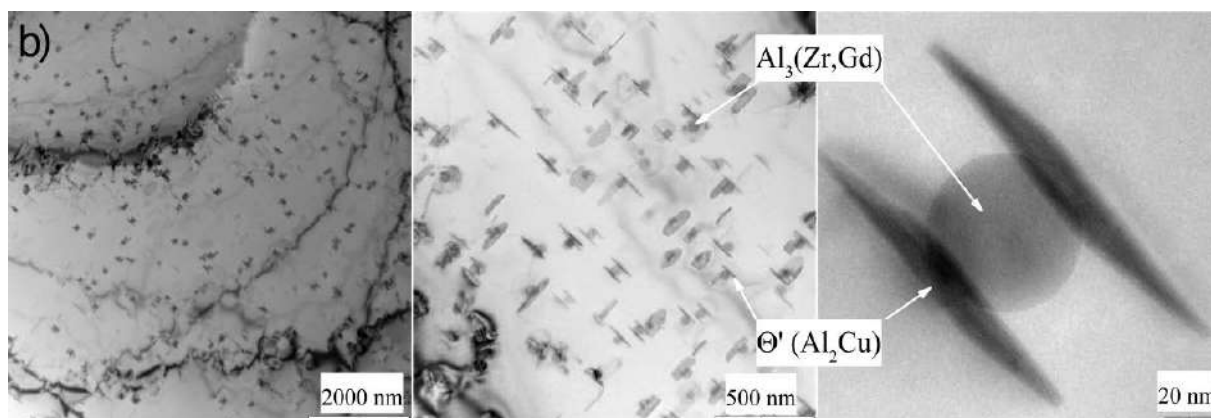
а



б



в



г

Рисунок 5.15. Тонкая структура сплавов Al-Cu-Y-Zr (а – темное и светлое поле), Al-Cu-Er-Zr (б), Al-Cu-Yb-Zr (в) и Al-Cu-Gd-Zr (г) после 3 или 6 часов гомогенизации и старения для сплавов Al-Cu-Yb-Zr и Al-Cu-Gd-Zr [344-347]

На рисунке 5.16 представлена эволюция твердости в процессе 1-часового отжига в температурном интервале 100-550 °С. При низких температурах отжига (до 250-300 °С) сплавы сохраняют нерекристаллизованную структуру и имеют большую твердость, чем сплавы без циркония (рисунок 5.16), что обусловлено наличием большего количества дисперсоидов L1₂-Al₃(PЗМ,Zr). В рассмотренном масштабе цирконий не оказал влияния

на температуру начала рекристаллизации: рекристаллизованные зерна присутствуют во всех сплавах после отжига при 350 °С, а после отжига при 250 °С структура не содержит новых зерен. На примере сплава Al-Cu-Er-Zr интервал температуры начала рекристаллизации сужен до 300-350°С [340-343].

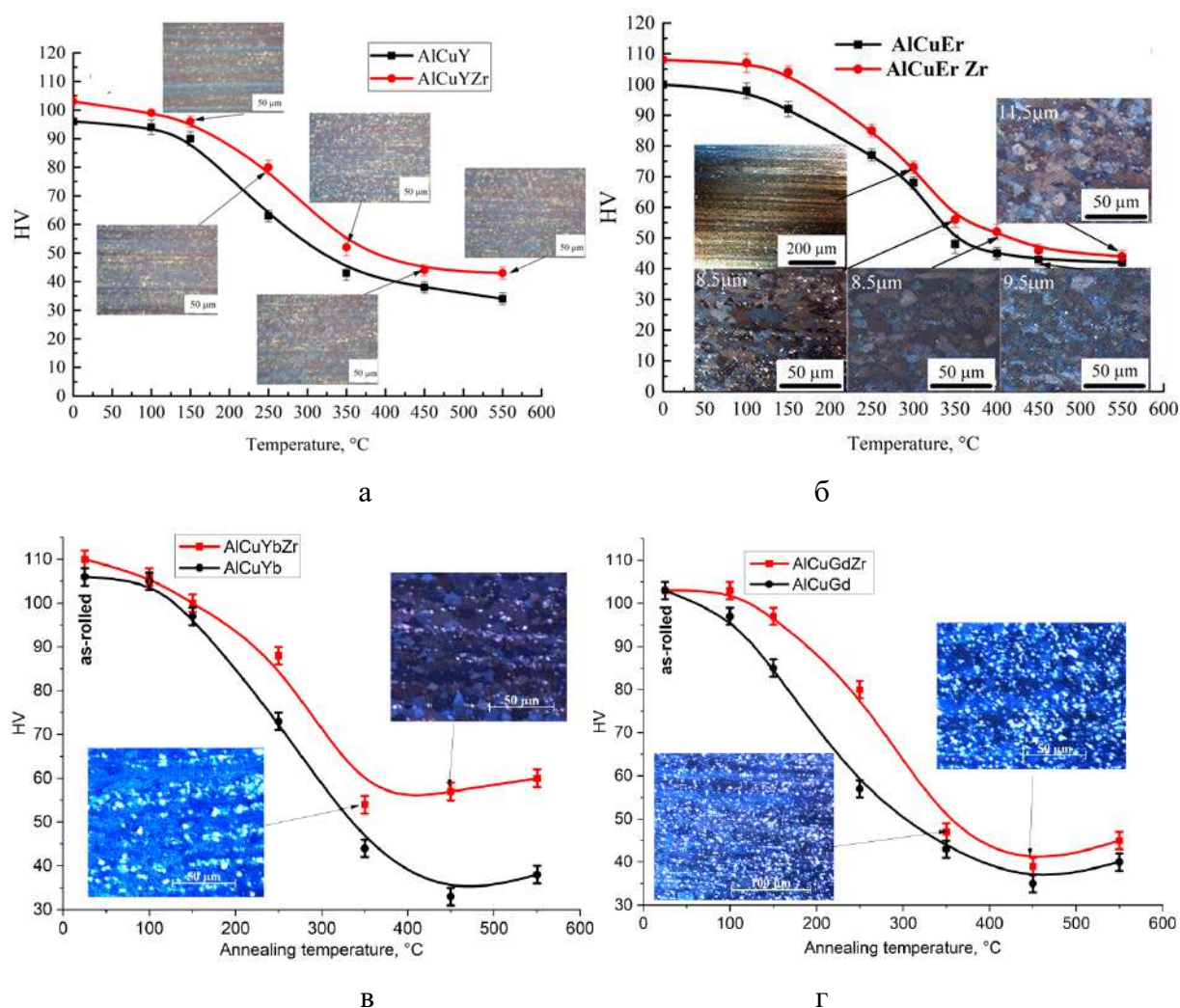


Рисунок 5.16. Зависимости твердости от температуры одночасового отжига листов сплавов Микроструктура слитков сплавов Al-Cu-Y-Zr (а), Al-Cu-Er-Zr (б), Al-Cu-Yb-Zr (в) и Al-Cu-Gd-Zr (г) в сравнение со сплавами без циркония и зеренная структура [344-347]

В таблице 5.3 представлены результаты испытаний на одноосное растяжение сплавов с цирконием. Низкотемпературный отжиг сохраняет в сплавах нерекристаллизованную структуру и, в совокупности, с наличием микронных частиц эвтектики и нано дисперсоидов сплавы имеют не высокую пластичность 2,5-6,6%. Уровень прочностных свойств при этом выше, чем в сплавах без циркония и составляет 255-303 МПа по пределу текучести и 284-328 МПа по пределу прочности (таблица 5.3) [344-347].

Таблица 5.3. Характеристики механических свойств после испытаний на растяжение в деформированном и отожженном состояниях [344-347]

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Al-Cu-Y-Zr			
Деформированное	303±2	328±3	5,0±0,3
Отжиг 100 °С, 1 час	292±3	320±5	5,3±0,2
Отжиг 100 °С, 3 часа	287±1	317±3	4,8±0,6
Отжиг 150 °С, 1 час	270±4	302±1	4,8±0,7
Отжиг 150 °С, 3 часа	270±3	299±3	6,3±0,3
Al-Cu-Er-Zr			
Деформированное	298±5	327±2	3,5±0,8
Отжиг 100 °С, 1 час	296±4	325±3	5,7±0,3
Отжиг 100 °С, 3 часа	291±2	322±1	5,1±0,4
Отжиг 150 °С, 1 час	273±1	304±2	5,9±0,5
Отжиг 150 °С, 3 часа	274±4	306±4	6,6±0,4
Al-Cu-Yb-Zr			
Деформированное	288±2	325±2	2,5±0,5
Отжиг 100 °С, 1 час	276±3	312±3	3,1±0,4
Отжиг 150 °С, 1 час	265±1	295±1	4,1±1,3
Al-Cu-Gd-Zr			
Деформированное	279±1	309±3	4,8±0,4
Отжиг 100 °С, 1 час	268±2	302±2	4,1±1,0
Отжиг 150 °С, 1 час	255±2	284±3	3,8±0,5

5.4 Анализ влияния Zr и Mn на структуру и свойства сплавов Al-Cu-PЗМ

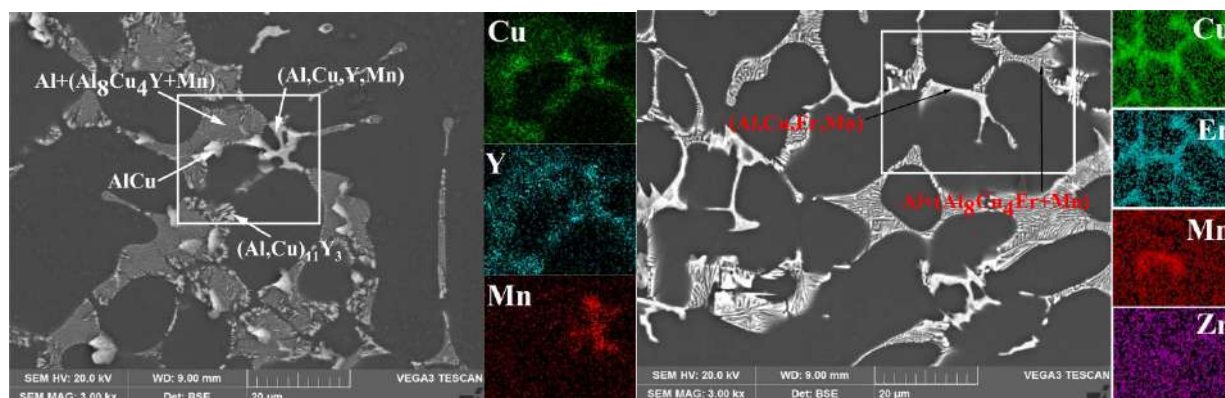
Сплавы Al-Cu-Y-Mn-Zr (Al-5,5Cu-2,0Y-0,8Mn-0,3Zr), Al-Cu-Er-Mn-Zr (Al-5,0Cu-3,2Er-0,9Mn-0,3Zr), Al-Cu-Yb-Mn-Zr (Al-4,2Cu-2,2Yb-0,8Mn-0,4Zr) и Al-Cu-Gd-Mn-Zr (Al-4,2Cu-2,2Gd-0,8Mn-0,4Zr) выплавлены на чистом алюминии А99. Далее будет показано влияние 0,8%Mn на фазовый состав и свойства новых композиций. Марганец в алюминиевых сплавах многофункционален, он эффективный дисперсоидообразующий и твердорастворный упрочнитель, устраняет вредное влияние примеси железа, образуя компактную фазу кристаллизационного происхождения $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$. В исследованных сплавах марганцу была отведена роль дисперсоидообразующего упрочнителя, но, как будет показано далее, он в некоторых случаях выполнил еще одну [348-350].

На рисунке 5.17а представлена микроструктура и фазовый состав сплава Al-Cu-Y-Mn-Zr в литом состоянии. В литой структуре (согласно СЭМ и рентгенограмме) помимо алюминиевого твердого раствора (Al) присутствует дисперсная эвтектика ((Al)+ Al_8Cu_4Y), фазы $(Al,Cu)_{11}Y_3$ и AlCu, расположенные на границах дендритных ячеек (Al) (рисунки 5.17а, 5.18а). Так же согласно результатам рентгеновского анализа в сплаве присутствует

небольшое количество фазы Al_2Cu (рисунке 5.18а). По результатам точечного анализа в СЭМ марганец обнаружен и в составе эвтектики с фазой $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}$, а на рентгенограмме практически не видны основные парные пики от нее между двумя первыми пиками от Al. На основании распределения легирующих элементов между фазами (белый прямоугольник рисунке 5.18а) в сплаве выявлена четверная фаза, обогащенная медью, марганцем и иттрием, а на рентгенограмме (рисунок 5,18а) присутствует несколько неидентифицированных пиков обозначенных знаком «?». Точечный анализ в СЭМ показывает, что атомное соотношение Cu/Mn/Y в этой фазе равно 4/2/1. Химическое соединение $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Y}$ может соответствовать найденной четверной фазе. Морфология четверной фазы напоминает «китайский шрифт», свойственный эвтектической фазе $\text{Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$. Примерно 1,6%Cu, 0,7%Mn, 0,3%Zr и 0,1-0,2%Y растворено в (Al) после кристаллизации. Согласно данным ДСК анализа температура солидуса сплава составляет 613°C [348].

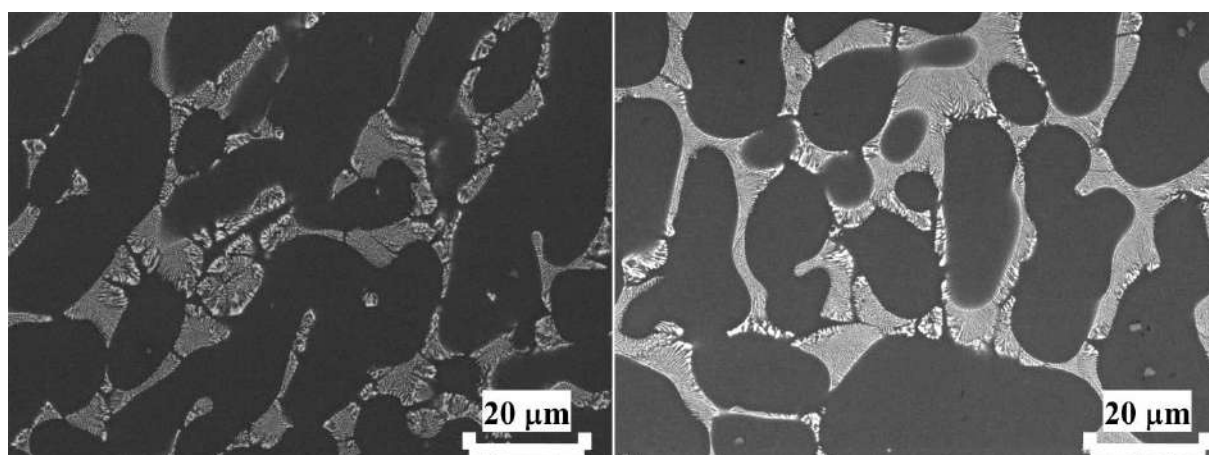
В литой структуре сплава Al-Cu-Er-Mn-Zr (согласно СЭМ и рентгенограмме) помимо алюминиевого твердого раствора (Al) присутствует дисперсная эвтектика ((Al)+ $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$) и фаза Al_3Er (рисунки 5.17б, 5.18б). Марганец также присутствует в составе эвтектики и образует отдельные частицы фазы $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Er}$ того же состава, что и в сплаве Al-Cu-Y-Mn-Zr только с эрбием. На рентгенограмме на тех же углах есть ряд не идентифицированных пиков, соответствующих данной фазе (рисунок 5.18б). Примерно 1,6%Cu, 0,9%Mn, 0,3%Zr и 0,2-0,3%Er растворено в (Al) после кристаллизации по данным СЭМ [349].

В литой структуре сплавов Al-Cu-Yb-Mn-Zr и Al-Cu-Gd-Mn-Zr не обнаружено отдельных частиц фазы $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{PЗМ}$ (рисунок 5.17в,г), также как и пиков фаз $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Yb}$ или $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Gd}$ (рисунок 5.17в,г) [346]. Рентгенограммы сплавов Al-Cu-Yb-Mn-Zr и Al-Cu-Gd-Mn-Zr с не идентифицируемыми пиками хорошо совпадают с подобными не идентифицированными пиками от фаз $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{PЗМ}$ в сплавах Al-Cu-Y-Mn-Zr и Al-Cu-Er-Mn-Zr, но высокая дисперсность эвтектики не дает точно определить состав интерметаллида в ней. Примерно 1,3-1,6%Cu, 0,5-0,6%Mn, 0,4%Zr и 0,2-0,3%PЗМ растворено в (Al) после кристаллизации по данным СЭМ [350]. В сплавах Al-Cu-Yb-Mn-Zr и Al-Cu-Gd-Mn-Zr твердый раствор содержит меньше марганца из-за образования новой эвтектики, которую можно записать в первом приближении $(\text{Al})+\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{PЗМ}$ (PЗМ=Yb,Gd).



а

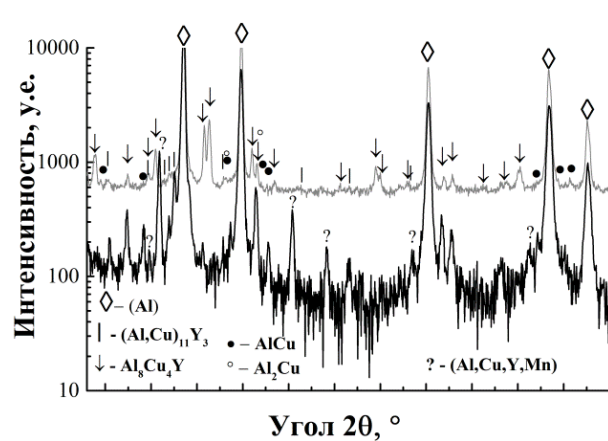
б



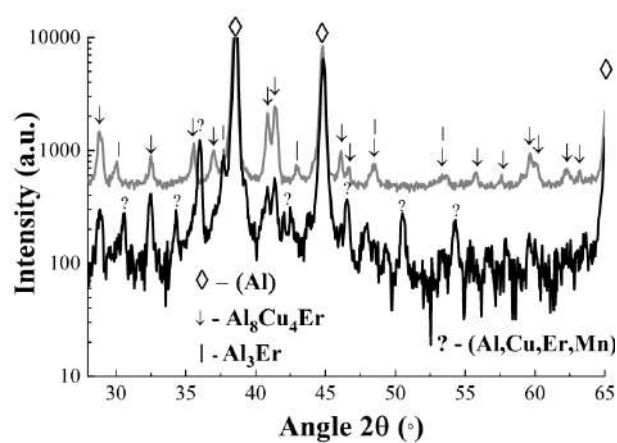
в

г

Рисунок 5.17. Микроструктура слитков сплавов Al-Cu-Y-Mn-Zr (а), Al-Cu-Er-Mn-Zr (б), Al-Cu-Yb-Mn-Zr (в) и Al-Cu-Gd-Mn-Zr (г) [348-350]



а



б

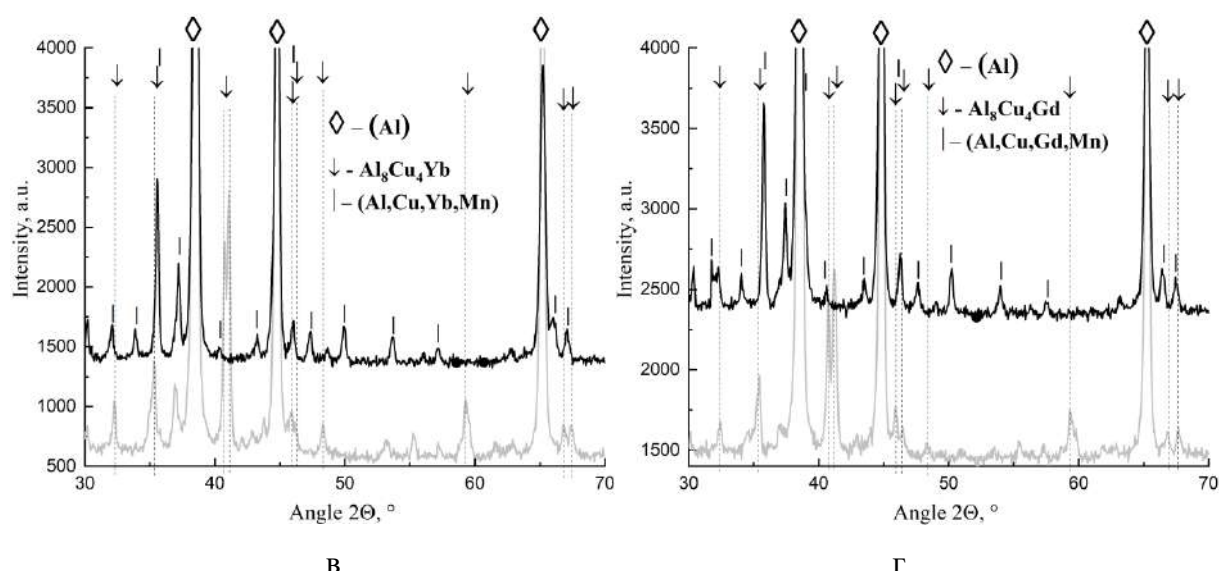


Рисунок 5.18. Рентгенограммы слитков сплавов Al-Cu-Y-Mn-Zr (а), Al-Cu-Er-Mn-Zr (б), Al-Cu-Yb-Mn-Zr (в) и Al-Cu-Gd-Mn-Zr (г) (серые линии – сплавы без марганца) [348-350]

Сплавы с марганцем и цирконием Al-Cu-Y-Mn-Zr, Al-Cu-Er-Mn-Zr, Al-Cu-Yb-Mn-Zr и Al-Cu-Gd-Mn-Zr гомогенизировали в течение 3 часов в соответствии с солидусом определенным по ДСК при 605, 605, 590 и 605°C соответственно. В процессе гомогенизации протекают процессы растворения неравновесных фаз и фрагментации, сфероидизации и коагуляции равновесных интерметаллидов (рисунок 5.19). Гомогенизация проходит точно также как и в сплавах без марганца, за исключением того, что разветвленные кристаллы фаз $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Y}$ и $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Er}$ практически не изменяют своей морфологии (рисунок 5.19а,б). Эвтектика (Al)+ $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{PЗМ}$ (PЗМ=Yb,Gd) фрагментируется и сфероидизируются в компактные частицы размером около 1,2-1,3 мкм (рисунок 5.19в,г). Точечный анализ в СЭМ этих частиц показывает наличие 11-20%Cu, 11-20%Yb/Gd и 1,5-2,5%Mn. Данный состав дает немного другое соотношение Cu, Yb/Gd и Mn, чем в фазе $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{PЗМ}$. Пересчет в атомные проценты позволяет записать фазы как $\text{Al}_{80-88}\text{Cu}_{8-12}\text{Yb}_{3-4}\text{Mn}$ and $\text{Al}_{78-86}\text{Cu}_{10-15}\text{Gd}_{3-5}\text{Mn}$. Однако данные рентгена по совпадающим пикам во всех композициях могут говорить о том, что это одна фаза, возможно с областью переменного состава. Параллельно с гомогенизацией начинает протекать гетерогенизация с образованием дисперсоидов Zr и PЗМ и марганцовистых дисперсоидов. [348-350].

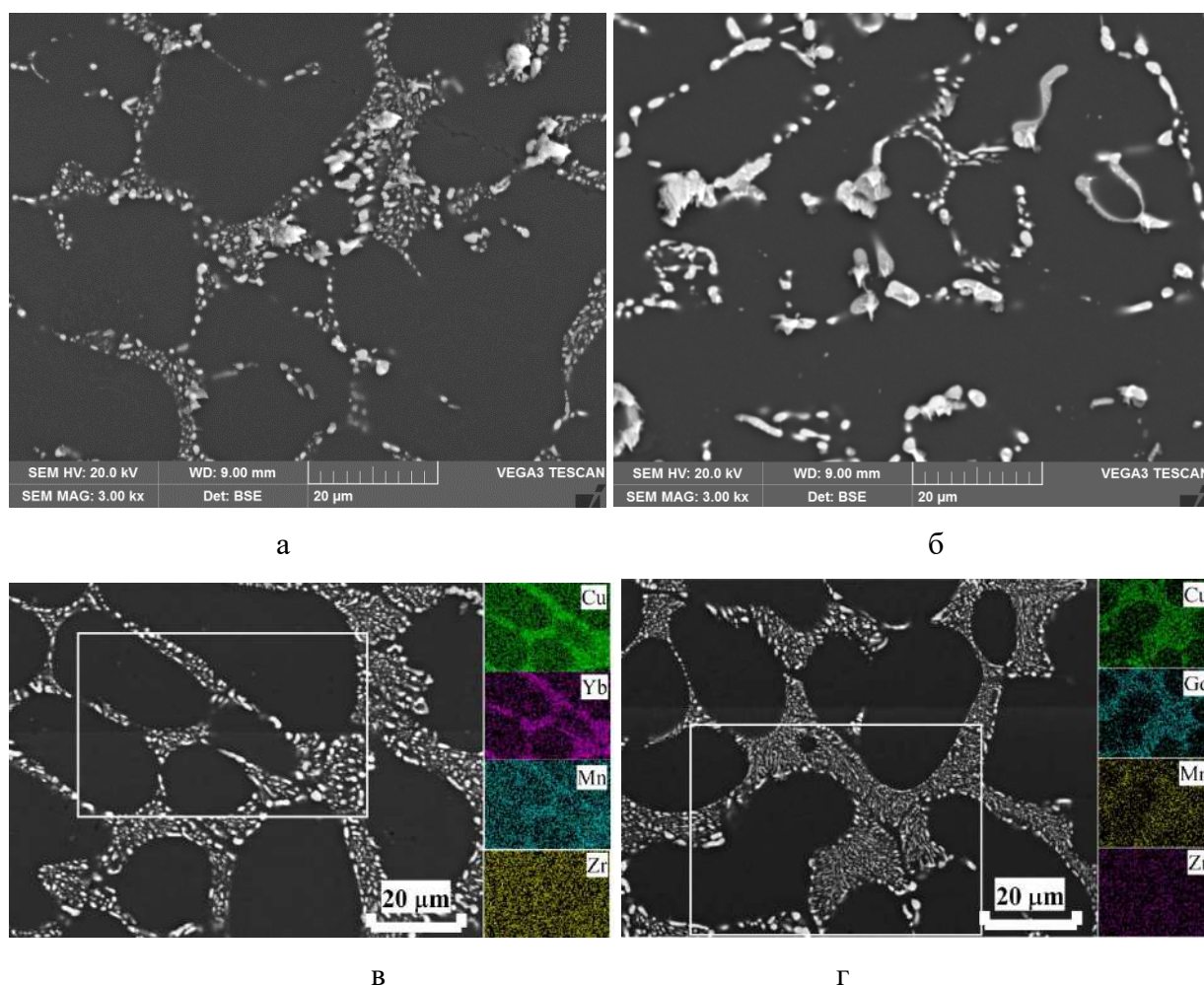
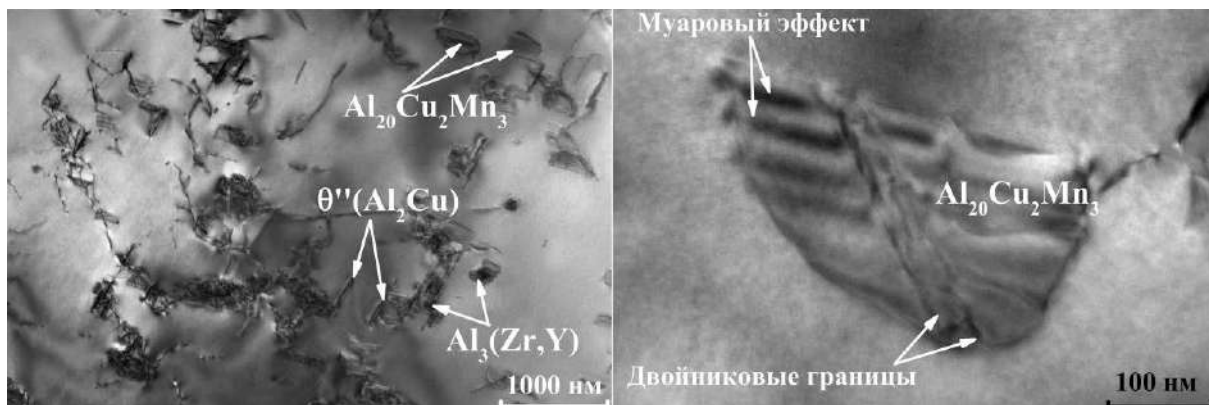
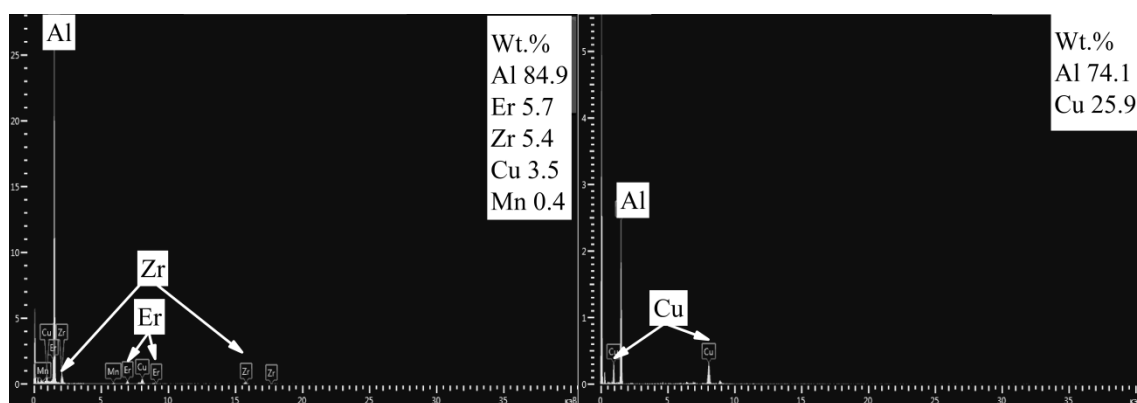
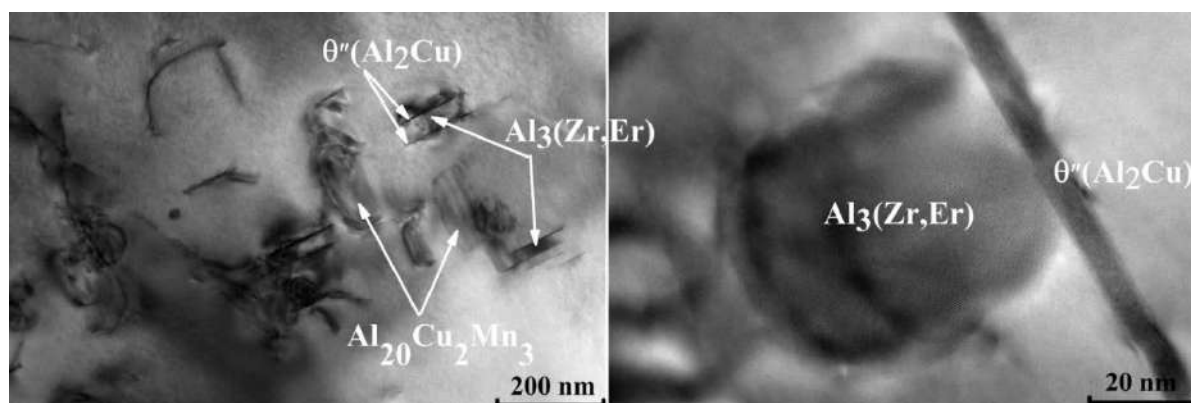


Рисунок 5.19. Микроструктура сплавов Al-Cu-Y-Mn-Zr (а), Al-Cu-Er-Mn-Zr (б), Al-Cu-Yb-Mn-Zr (в) и Al-Cu-Gd-Mn-Zr (г) после 3 часов гомогенизации [348-350]

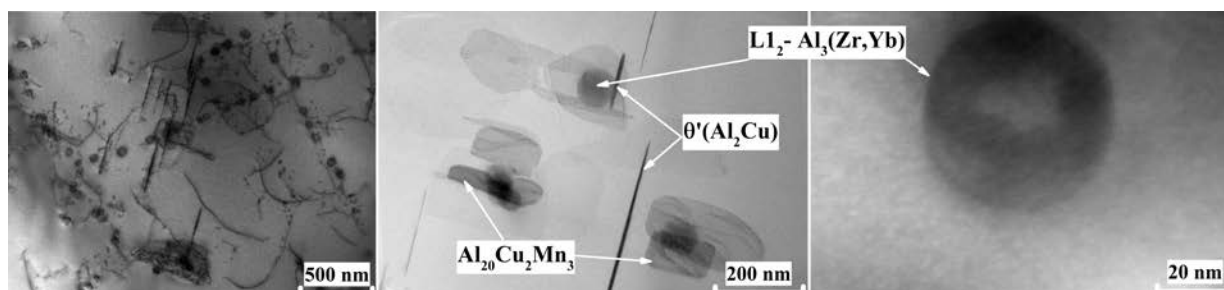
После гомогенизации, закалки и старения при 210°C образцы сплавов исследовали в ПЭМ. Старение все еще не дает сильного эффекта из-за малого содержания меди в твердом растворе. На рисунке 5.20 представлена тонкая структура исследованных сплавов в состаренном при 210°C после закалки состоянии. В структуре найдено 3 типа выделений. Выделения фаз $Al_{20}Cu_2Mn_3$ и $Al_3(P3M,Zr)$ образуются в процессе гомогенизации при температурах 590-605°C. Округлые выделения дисперсоидов фазы $Al_3(P3M,Zr)$ имеют размер 30-50 нм. Дисперсоиды фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$ имеет размер 150-250 нм в длину и 100-200 нм в ширину. Внутри выделений фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$ выявлены двойниковые границы и муаровый эффект (правое изображение на рисунке 5.20а), свойственный марганцовистым выделениям в алюминиевых сплавах. Дискообразные выделения метастабильной фазы $\theta'(Al_2Cu)$, образованные при старении, имеют диаметр 80-300 нм при толщине около 2-5 нм. Диски $\theta'(Al_2Cu)$ распределены как на границах с дисперсоидами, так и гомогенно в матрице сочень малой объемной долей [348-350].



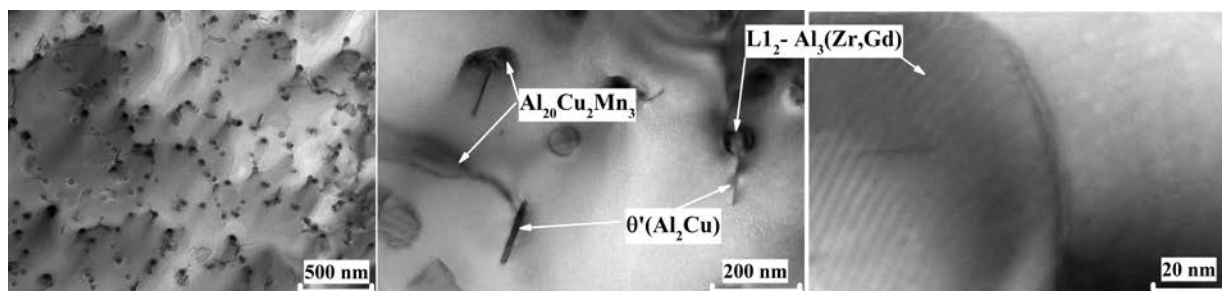
a



б



B



г

Рисунок 5.20. Тонкая структура сплавов Al-Cu-Y-Mn-Zr (а), Al-Cu-Er-Mn-Zr (б), Al-Cu-Yb-Mn-Zr (в) и Al-Cu-Gd-Mn-Zr (г) после 3 часов гомогенизации и старения (для сплава с Y 1 час) [348-350]

После гомогенизации слитки прокатаны до 1 мм листов по той же технологии, что и ранее тройные сплавы и сплавы с цирконием. В процессе отжига при низких температурах (до 250°C) в сплавах протекают два конкурирующих процесса. Процесс разупрочнения, связанный с уменьшением концентрации дефектов и полигонизацией, конкурирует с процессом упрочнения, обусловленным выделением метастабильной фазы $\theta''(\text{Al}_2\text{Cu})$ или старением. При температуре 150°C наблюдается небольшой пик твердости (рисунок 5.21а,б). В данном случае процесс старения превалирует над разупрочнением, которое в свою очередь сдерживают дисперсоиды фаз $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ и $\text{Al}_3(\text{PЗМ}, \text{Zr})$ и достаточно дисперсные частицы фаз кристаллизационного происхождения. С повышением температуры отжига до 210°C разупрочнение перекрывает эффект от старения (Рисунок 5.21а,б). На рисунке 5.21 для сравнения приведены аналогичные зависимости твердости от температуры отжига для сплавов без марганца. Можно отметить, что добавка марганца позволяет сохранить существенно более высокий уровень твердости в исследуемых сплавах при температурах отжига вплоть до 450-550°C. В дополнение превалирование старения и более высокая твердость свойственна только сплавам Al-Cu-Y-Mn-Zr и Al-Cu-Er-Mn-Zr (рисунок 5.21а,б) с большим содержанием марганца (0,8-0,9%) в растворе, т.е. большей долей дисперсоидов $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, чем сплавам Al-Cu-Yb-Mn-Zr и Al-Cu-Gd-Mn-Zr (рисунок 5.21в,г) с меньшим марганцем (0,5-0,6%). Рекристаллизация во всех сплавах начинается в интервале температур 350-400°C (рисунок 5.22). После часа отжига при 350°C структура всех сплавов не рекристаллизованная (рисунок 5.22а,в,д,ж). При 400°C наблюдается практически полностью рекристаллизованная структура (рисунок 5.22б,г,е,з), для сравнения в сплаве Al-Cu-Y-Zr без добавки марганца после отжига при 350°C структура была полностью рекристаллизованная [348-350].

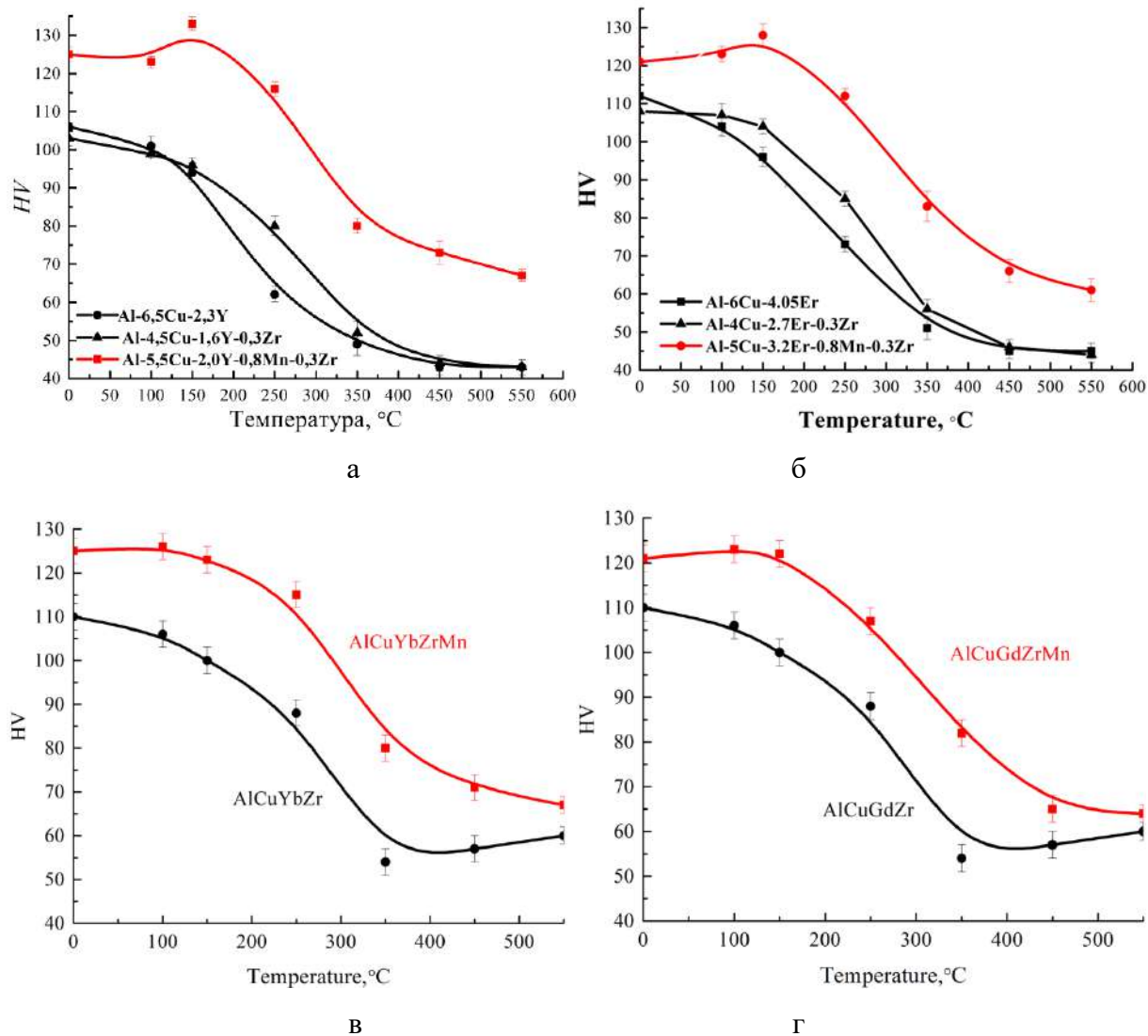
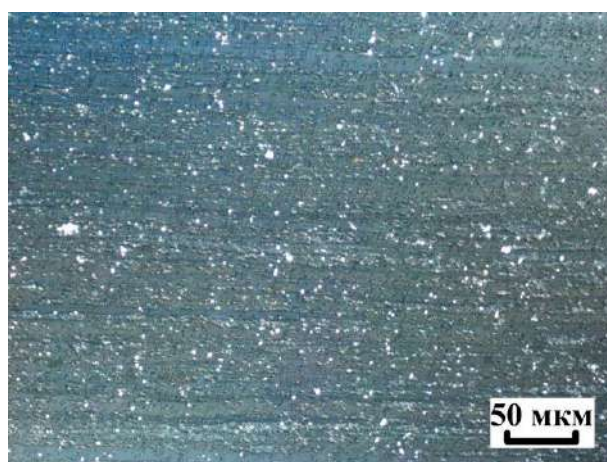


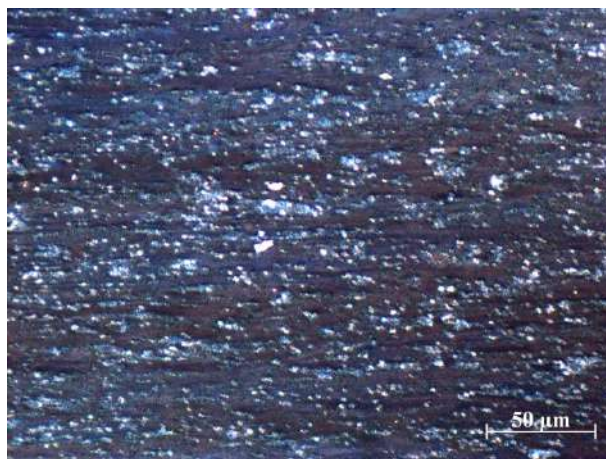
Рисунок 5.21. Зависимости твердости от температуры одночасового отжига листов сплавов Микроструктура слитков сплавов Al-Cu-Y-Mn-Zr (а), Al-Cu-Er-Mn-Zr (б), Al-Cu-Yb-Mn-Zr (в) и Al-Cu-Gd-Mn-Zr (г) в сравнение со сплавами без марганца [348-350]



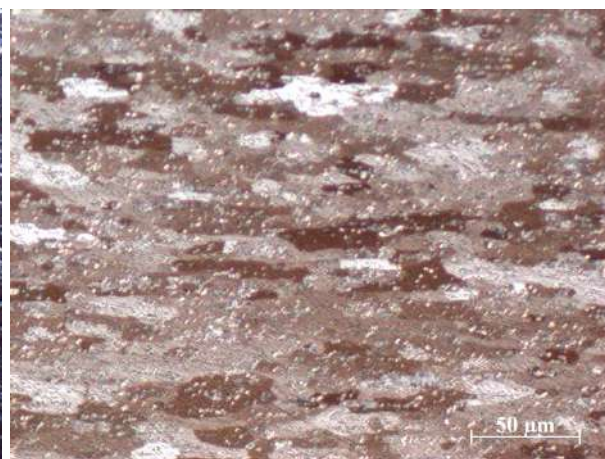
а



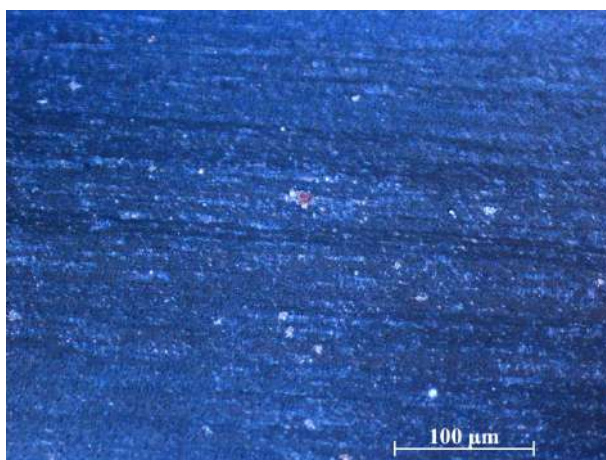
б



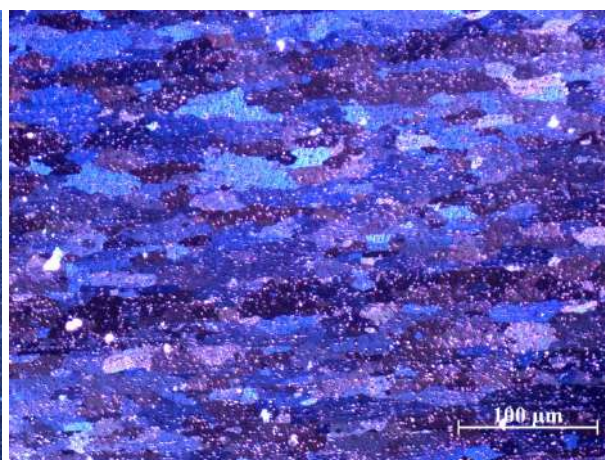
В



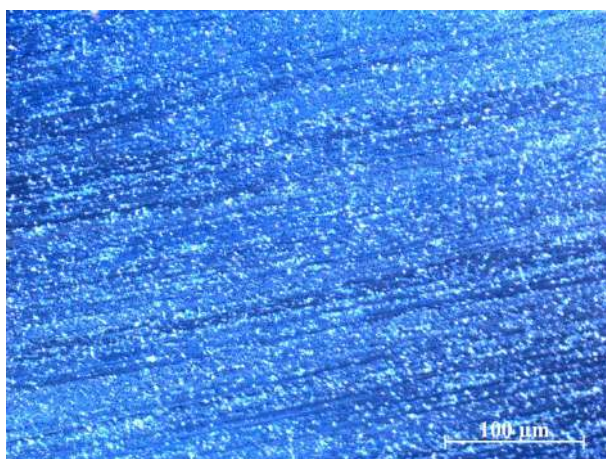
Г



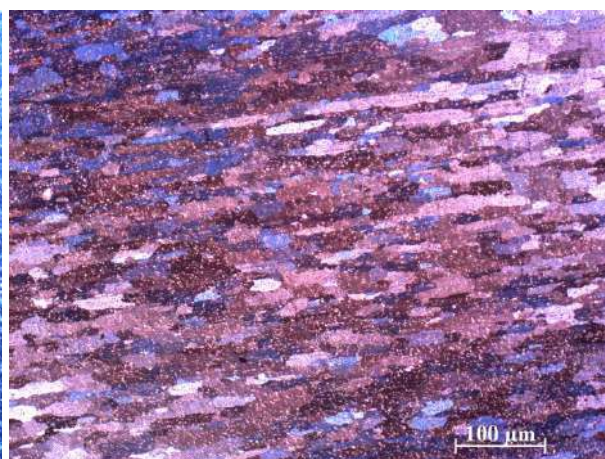
Д



е



Ж



З

Рисунок 5.22. Зеренная структура после одночасового отжига листов сплавов Al-Cu-Y-Mn-Zr (а,б), Al-Cu-Er-Mn-Zr (в,г), Al-Cu-Yb-Mn-Zr (д,е) и Al-Cu-Gd-Mn-Zr (ж,з) при 350 (а,в,д,ж) и 400°C (б,г,е,з) [348-350]

В таблице 5.4 представлены результаты испытаний на одноосное растяжение сплавов с цирконием. В деформированном состоянии предел текучести составляет **316-**

346 МПа при удлинении 2,2-3,2%. В процессе отжига при 100-180°C происходит незначительное снижение $\sigma_{0,2}$ на 10-20 МПа, удлинение при этом возрастает максимум до 5,5%. При увеличении температуры отжига до 210°C предел текучести снижается до **290-313 МПа**. При этом стоит отметить, что при времени отжига до 10 ч $\sigma_{0,2}$ практически не изменяется, оставаясь на уровне, полученном после одночасового отжига. Для сравнения согласно ГОСТ 21631-76 в листах из сплава **Д16** системы Al-Cu-Mg предел текучести составляет **230-360 МПа**, а в отожженных **магналиях** условный предел текучести составляет **260-409 МПа** (Глава 2). Исследованные сплавы уступают по пластичности ввиду большой доли интерметаллидов в структуре, которые дают перспективу повышения жаропрочности [348-350].

Таблица 5.4. Характеристики механических свойств после испытаний на растяжение в деформированном и отожженном состояниях [348-350]

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Al-Cu-Y-Mn-Zr			
Деформированное	346±2	378±3	2,4±0,1
Отжиг при 150°C, 2 ч	330±4	374±4	3,9±0,1
Отжиг при 150°C, 6 ч	334±1	374±1	3,6±0,5
Отжиг при 150°C, 10 ч	333±2	375±1	5,5±0,3
Отжиг при 180°C, 3 ч	310±10	357±8	5,2±0,3
Отжиг при 180°C, 6 ч	321±2	365±1	4,4±0,8
Отжиг при 180°C, 10 ч	317±3	362±1	4,9±0,3
Отжиг при 210°C, 1 ч	313±1	361±2	5,1±0,5
Отжиг при 210°C, 6 ч	308±2	354±1	4,0±0,3
Отжиг при 210°C, 10 ч	311±2	354±1	5,5±0,5
Al-Cu-Er-Mn-Zr			
Деформированное	344±2	372±3	2,2±0,1
Отжиг при 150°C, 2 ч	322±4	360±10	3,2±0,8
Отжиг при 150°C, 6 ч	320±2	365±5	3,6±0,6
Отжиг при 150°C, 10 ч	332±8	370±6	4,0±0,5
Отжиг при 180°C, 1 ч	307±8	345±10	3,6±0,4
Отжиг при 180°C, 6 ч	302±2	333±1	3,0±0,8
Отжиг при 180°C, 10 ч	312±3	353±5	3,2±0,4
Отжиг при 210°C, 1 ч	298±4	340±8	4,6±0,4
Отжиг при 210°C, 6 ч	290±8	330±10	4,3±0,1
Отжиг при 210°C, 10 ч	292±4	328±4	3,9±0,4
Al-Cu-Yb-Mn-Zr			
Деформированное	333±2	376±2	3,2±0,5
Отжиг при 100°C, 1 ч	340±10	350±10	2,0±1,0
Отжиг при 150°C, 1 ч	322±2	372±3	3,8±0,6
Отжиг при 180°C, 1 ч	317±5	367±2	2,7±0,3
Отжиг при 210°C, 1 ч	298±4	352±3	3,5±0,6
Отжиг при 250°C, 0,5 ч	295±10	338±6	1,9±0,4
Отжиг при 300°C, 10 мин	282±8	323±2	4,0±0,8

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Al-Cu-Gd-Mn-Zr			
Деформированное	316±8	361±2	2,4±0,4
Отжиг при 100°C, 1 ч	322±1	350±10	2,5±0,8
Отжиг при 150°C, 1 ч	320±8	362±3	3,0±0,6
Отжиг при 180°C, 1 ч	306±6	354±6	2,2±0,2
Отжиг при 210°C, 1 ч	294±1	343±2	3,2±0,6
Отжиг при 250°C, 0,5 ч	288±2	329±1	5,2±0,2
Отжиг при 300°C, 10 мин	267±2	297±2	4,8±0,2

5.5 Новые литейные сплавы Al-Cu-PЗМ-Mg-Mn-Zr

Сплавы Al-Cu-PЗМ-Mn-Zr, к составам которых пришли последовательным легированием демонстрируют высокий уровень прочностных свойств, но являются фактически термически не упрочняемыми. Основной путь повысить эффективность старения это легирование магнием. Именно на этом основном заключающем моменте, на пути последовательного легирования завершается разработка новых сплавов Al-Cu-PЗМ-Mn-Zr. В сплавы Al-Cu-PЗМ-Mn-Zr введен примерно 1%Mg для повышения эффекта от старения, а также произведено модифицирование зерна добавкой 0,15%Ti. Сплавы Al-Cu-Y-Mg (Al-5,6Cu-2,0Y-1Mg-0,8Mn-0,3Zr-0,15Ti-0,15Fe-0,15Si), Al-Cu-Er-Mg (Al-5,4Cu-3,0Er-1,1Mg-0,9Mn-0,3Zr-0,15Ti-0,15Fe-0,15Si), Al-Cu-Yb-Mg (Al-4,1Cu-2,0Yb-1Mg-0,8Mn-0,3Zr-0,15Ti-0,15Fe-0,15Si) и Al-Cu-Gd-Mg (Al-4,5Cu-2,7Gd-1,1Mg-0,8Mn-0,3Zr-0,15Ti-0,15Fe-0,15Si) выплавлены на алюминии марки А7 и лигатур Al-51,7Cu, Al-10Y, Al-8Er, Al-10Mn, Al-10Yb, Al-10Gd, Al-5Zr, Al-5Ti-1В и магния марки Мг90 при температуре 810-830°C. Сплавы с иттрием и эрбием разработаны с достаточно широким диапазоном по содержанию Cu и PЗМ для обеспечения лучших литейных свойств за счет большей доли эвтектики в литейных сплавах на верхней границе (рассматриваются в данном пункте), и на нижнем уровне сплавы с лучшей технологичностью при прокатке – следующий пункт данной главы. Сплавы с иттербием и эрбием узкого состава по легирующим добавкам являются одновременно и литейными и деформируемыми.

Рисунок 5.23 иллюстрирует зеренную структуру слитков новых сплавов Al-Cu-Mg-PЗМ-Mn-Zr. Модифицированные титаном сплавы имеют более мелкозернистую структуру в сравнение со сплавами без добавок. К примеру, в сплаве Al-Cu-Y-Zr размер зерна составляет примерно 190 мкм, а в сплаве Al-Cu-Y-Mg - 40 мкм. В сплаве же с эрбием Al-Cu-Er-Mg размер зерна еще меньше и составляет 25 мкм, что подтверждает эффективную

модифицирующую способность добавки. Размер зерна в слитках сплавов с Yb или Gd составил 60 ± 12 и 100 ± 15 мкм соответственно [351, 352].

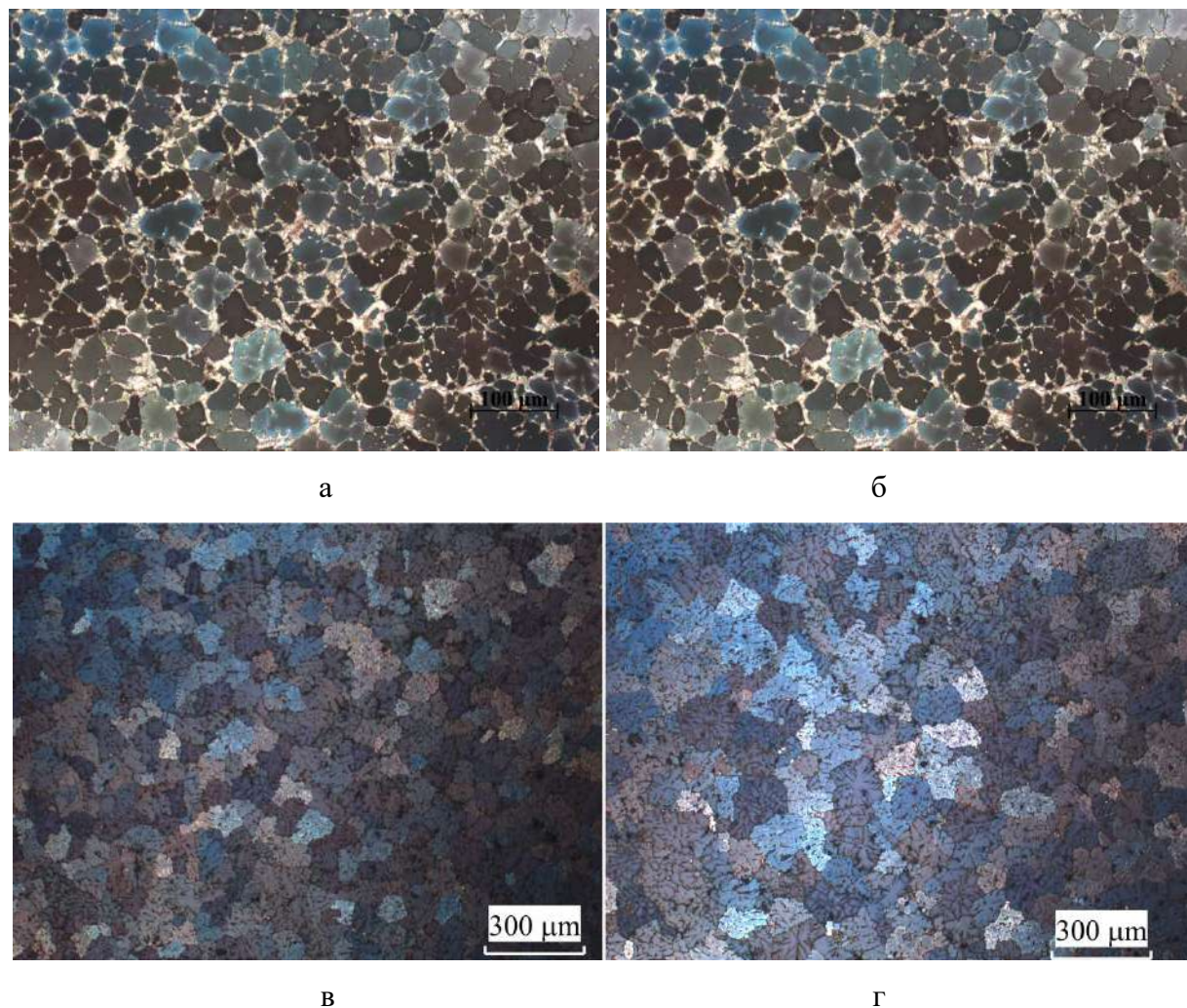


Рисунок 5.23. Зеренная структура слитков сплавов Al-Cu-Y-Mg (а), Al-Cu-Er-Mg (б), Al-Cu-Yb-Mg (в) и Al-Cu-Gd-Mg (г) [351, 352]

Согласно анализу фазового состава в СЭМ (рисунок 5.24) и рентгенограммам (рисунок 5.25) в слитках сплавов с Y или Er присутствуют фазы Al_8Cu_4Y , $(Al,Cu)_{11}Y_3$, $AlCu$, Al_8Cu_4Er и Al_3Er , а также четверные фазы (Al,Cu,Y,Mn) и (Al,Cu,Er,Mn) идентифицированные как $Al_{25}Cu_4Mn_2Er$ и $Al_{25}Cu_4Mn_2Y$. В сплавах с Yb или Gd отмечены те же фазы, что и в сплавах без магния - $Al_{80-88}Cu_{8-12}Yb_{3-4}Mn$ and $Al_{78-86}Cu_{10-15}Gd_{3-5}Mn$. Железо растворяется в фазах кристаллизационного происхождения (карты распределения легирующих элементов на рисунке 5.24). Кремний с магнием образуют фазу, которая по морфологии и контрасту соответствует Mg_2Si . Ввиду большого количества фаз в сплаве, малой доли Mg_2Si в структуре, выявить ее пики на рентгенограмме не удалось. Помимо образования фазы Mg_2Si магний не оказал влияния на фазовый состав сплавов с Y или Er.

В сплавах с Yb или Gd кремний привел к образованию отдельных частиц фаз $\text{Al}_{80}\text{Yb}_5\text{Cu}_6\text{Si}_8$ и $\text{Al}_{80}\text{Gd}_5\text{Cu}_8\text{Si}_5$. На рисунке 5.25 приведены для сравнения рентгенограммы сплавов без магния [351, 352].

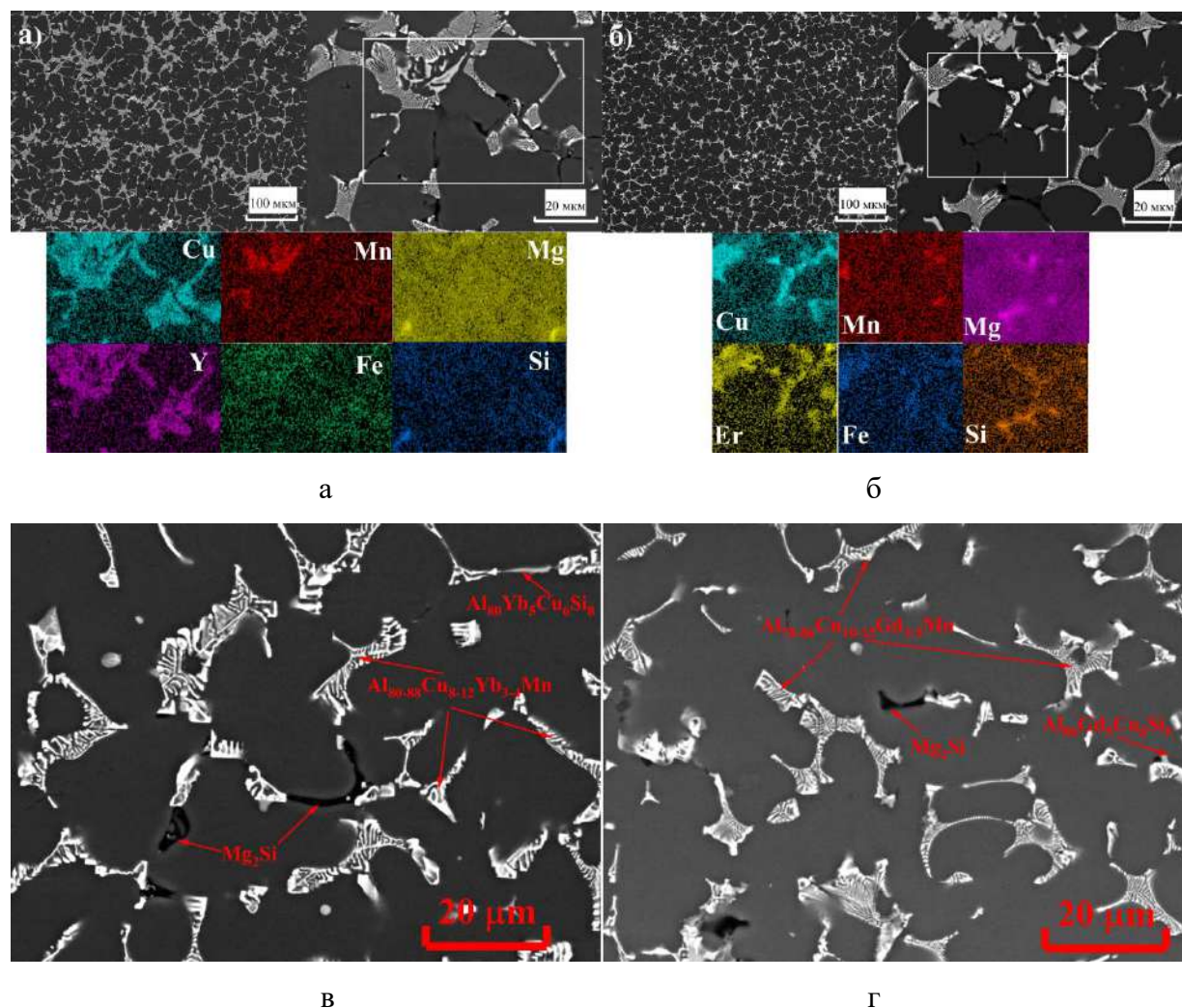
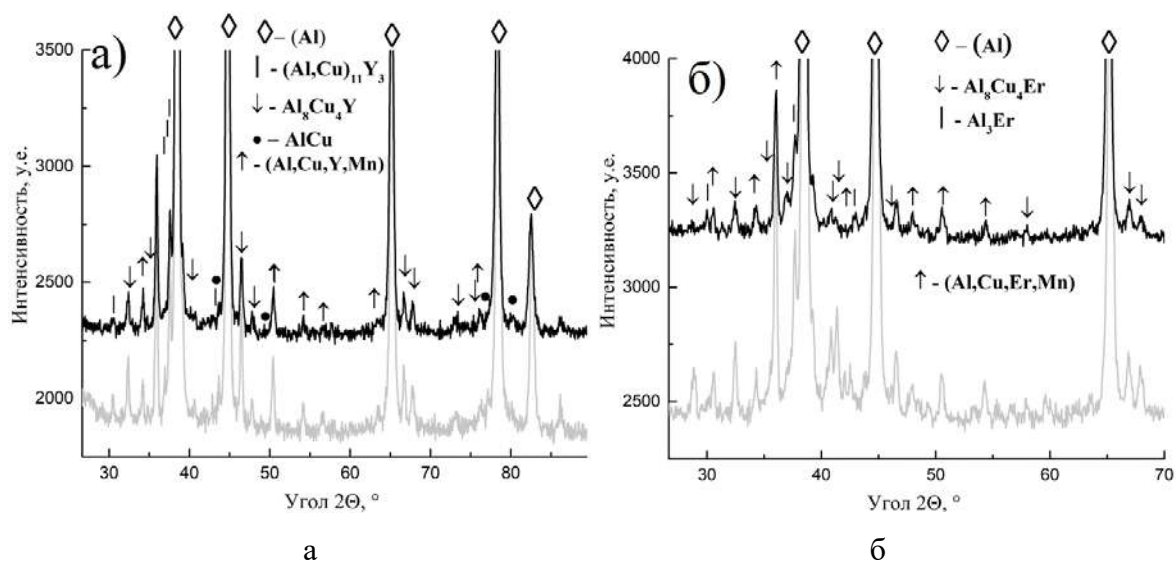


Рисунок 5.24. Микроструктура слитков сплавов Al-Cu-Y-Mg (а), Al-Cu-Er-Mg (б), Al-Cu-Yb-Mg (в) и Al-Cu-Gd-Mg (г) [351, 352]



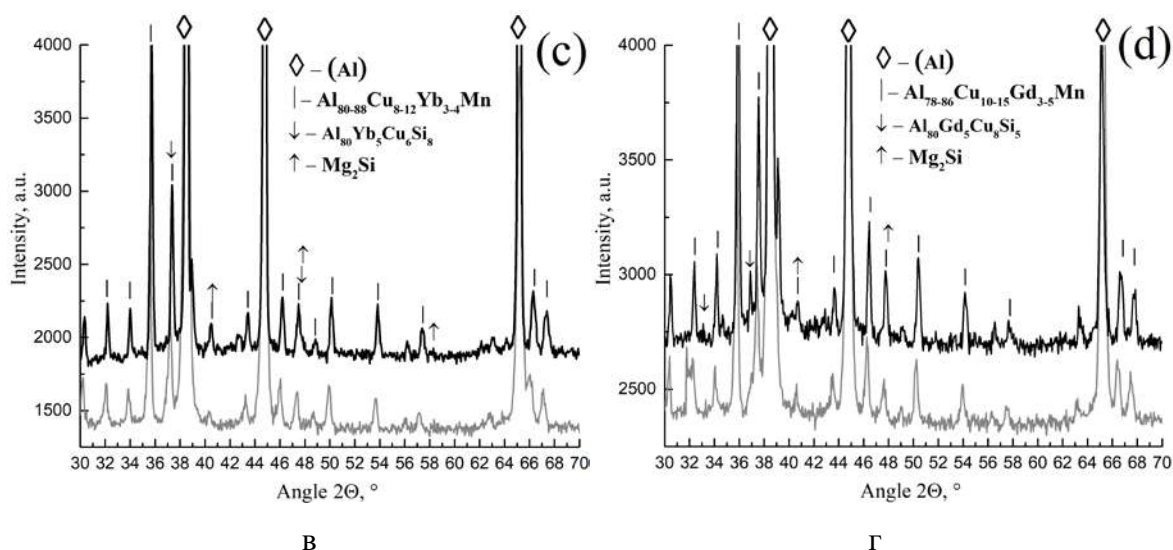


Рисунок 5.25. Рентгенограммы слитков сплавов Al-Cu-Y-Mg (а), Al-Cu-Er-Mg (б), Al-Cu-Yb-Mg (в) и Al-Cu-Gd-Mg (г) (серые линии – сплавы без магния и примесей) [351, 352]

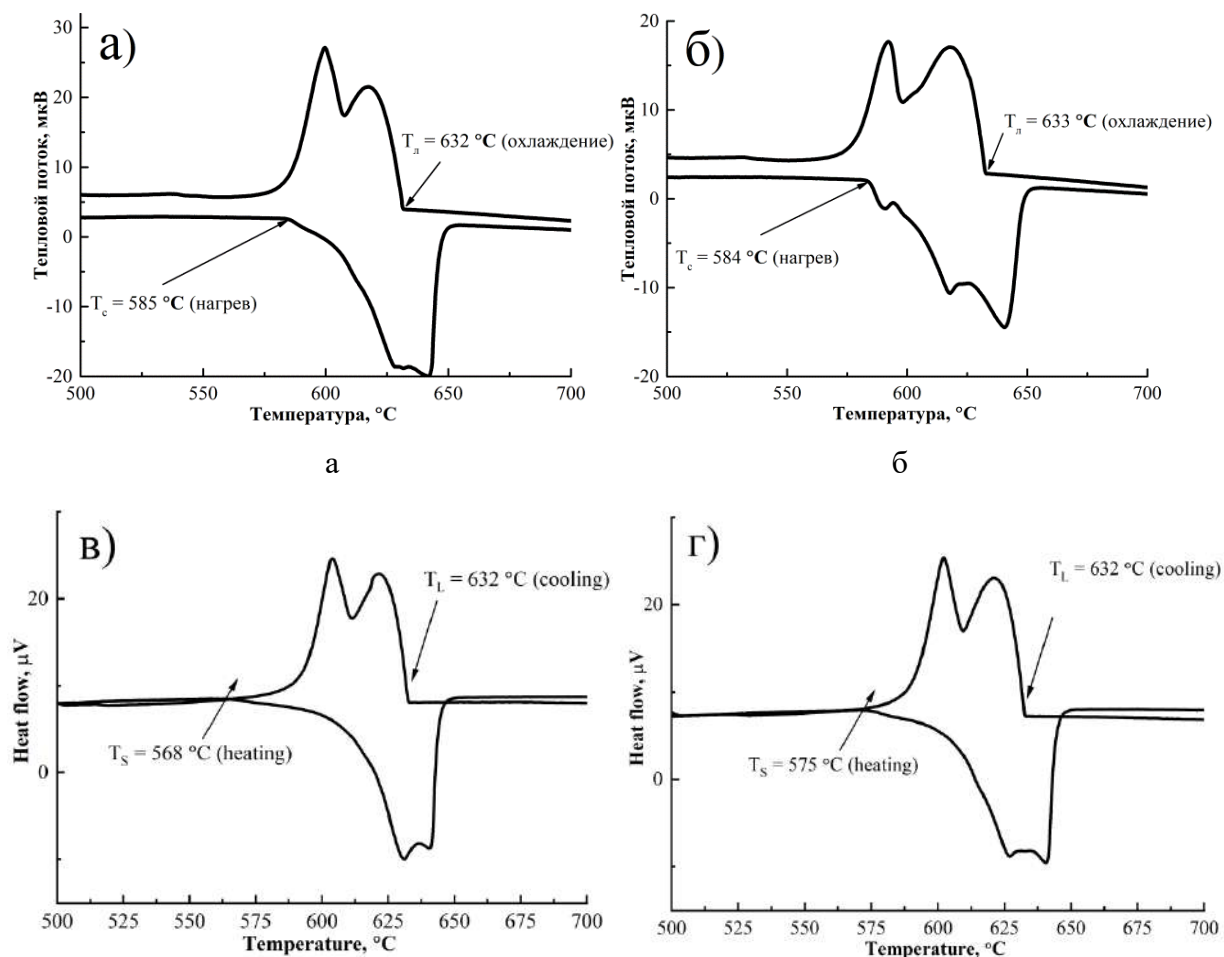


Рисунок 5.26. ДСК кривые слитков сплавов Al-Cu-Y-Mg (а), Al-Cu-Er-Mg (б), Al-Cu-Yb-Mg (в) и Al-Cu-Gd-Mg (г) [351, 352]

Сплавы с магнием Al-Cu-Y-Mg, Al-Cu-Er-Mg, Al-Cu-Yb-Mg и Al-Cu-Gd-Mg гомогенизировали в соответствии с солидусом определенным по ДСК (рисунок 5.26) при 575, 575, 555 и 565°C соответственно в течение 3 часов. В процессе гомогенизации протекают процессы растворения неравновесных фаз и фрагментации, сфероидизации и коагуляции равновесных интерметаллидов (рисунок 5.27). Гомогенизация проходит точно также как и в сплавах без магния Эвтектические частицы фрагментируется и сфероидизируются в компактные частицы размером около 1,5 мкм (рисунок 5.27). Параллельно с гомогенизацией начинает протекать гетерогенизация с образованием дисперсоидов Zr и РЗМ и марганцовистых дисперсоидов [351,352].

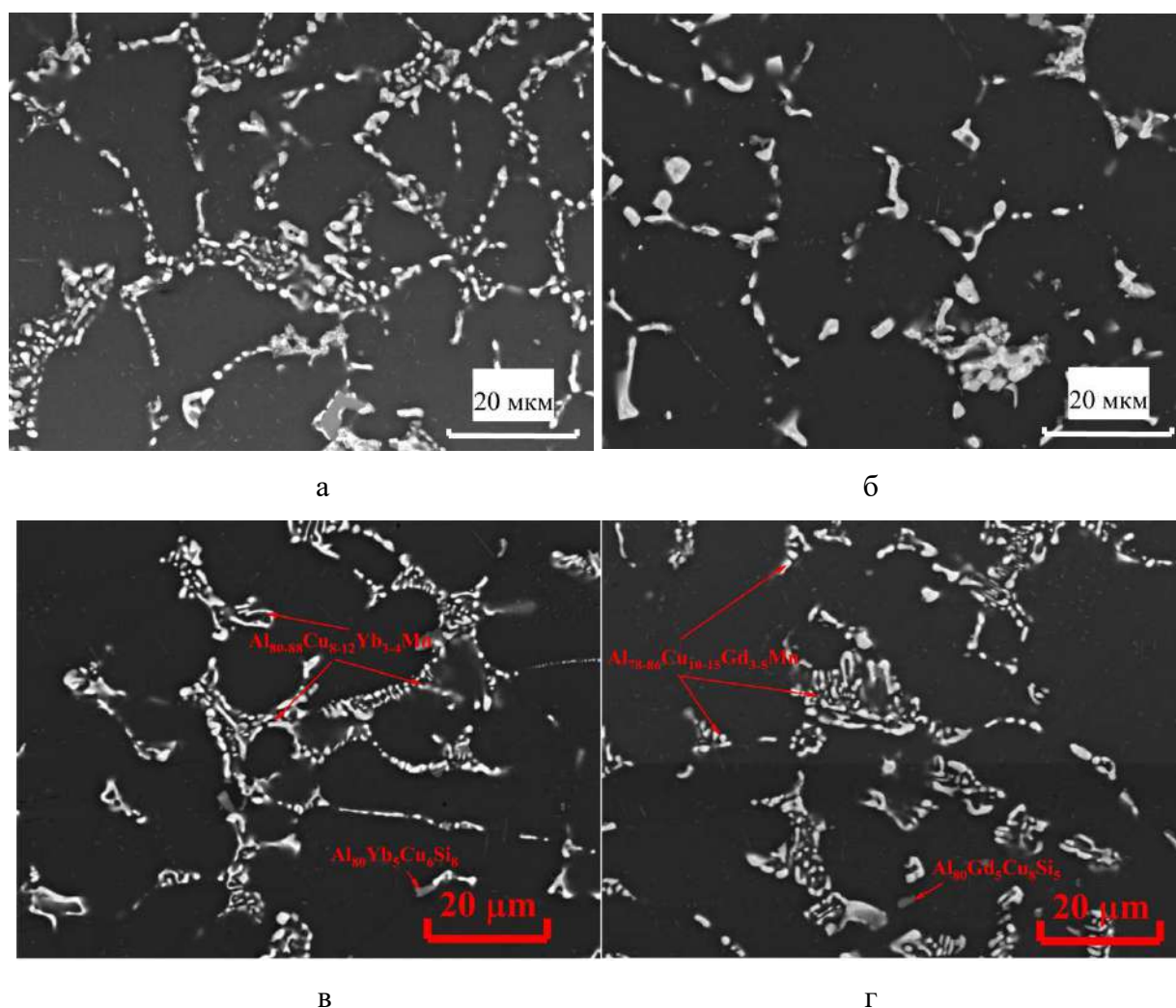


Рисунок 5.27. Микроструктура сплавов Al-Cu-Y-Mg (а), Al-Cu-Er-Mg (б), Al-Cu-Yb-Mg (в) и Al-Cu-Gd-Mg (г) после 3 часов гомогенизации [351, 352]

После гомогенизации, закалки и старения при 210°C образцы сплавов Al-Cu-Yb-Mg и Al-Cu-Gd-Mg исследовали в ПЭМ. Исходя их экспериментально определенного содержания Zr, Yb, Gd, Mn при гомогенизации должно выделиться примерно 0,7%

дисперсоидов $\text{Al}_3(\text{PЗМ}, \text{Zr})$ и 0,4% фазы $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ в соответствие с термодинамическими расчетами. С учетом экспериментально определенного состава твердого раствора после гомогенизации и закалки (таблица 5.5) в процессе старения при 210°C должно образоваться примерно 4% фазы S согласно термодинамическим расчетам. Твердый раствор в исследуемых сплавах по меди и магнию близок к твердому раствору в жаропрочном деформируемом сплаве АК4-1, упрочнение при старении в котором происходит за счет метастабильных выделений фазы S. В структуре сплавов Al-Cu-Yb-Mg и Al-Cu-Gd-Mg найдено 3 типа выделений. Выделения фаз $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ и $\text{Al}_3(\text{PЗМ}, \text{Zr})$ образуются в процессе гомогенизации при температурах $555\text{--}565^\circ\text{C}$. Средний размер $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Yb}, \text{Zr})$ и $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Gd}, \text{Zr})$ дисперсоидов составил 28 ± 6 нм и 32 ± 4 нм соответственно (рисунок 5.28). Дисперсоиды фазы $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ имеют более компактную форму и меньший размер 100-200 нм, чем в сплавах Al-Cu-PЗМ-Mn-Zr (рисунок 5.20), гомогенизированных при большей температуре. Дискообразные выделения метастабильной фазы $\text{S}'(\text{Al}_2\text{CuMg})$, образованные при старении, имеют диаметр менее 100-200 нм при толщине около 1,5 нм. $\text{S}'(\text{Al}_2\text{CuMg})$ и гомогенно распределены в матрице, что обеспечивает существенное упрочнение при старении (рисунок 5.29) [351, 352].

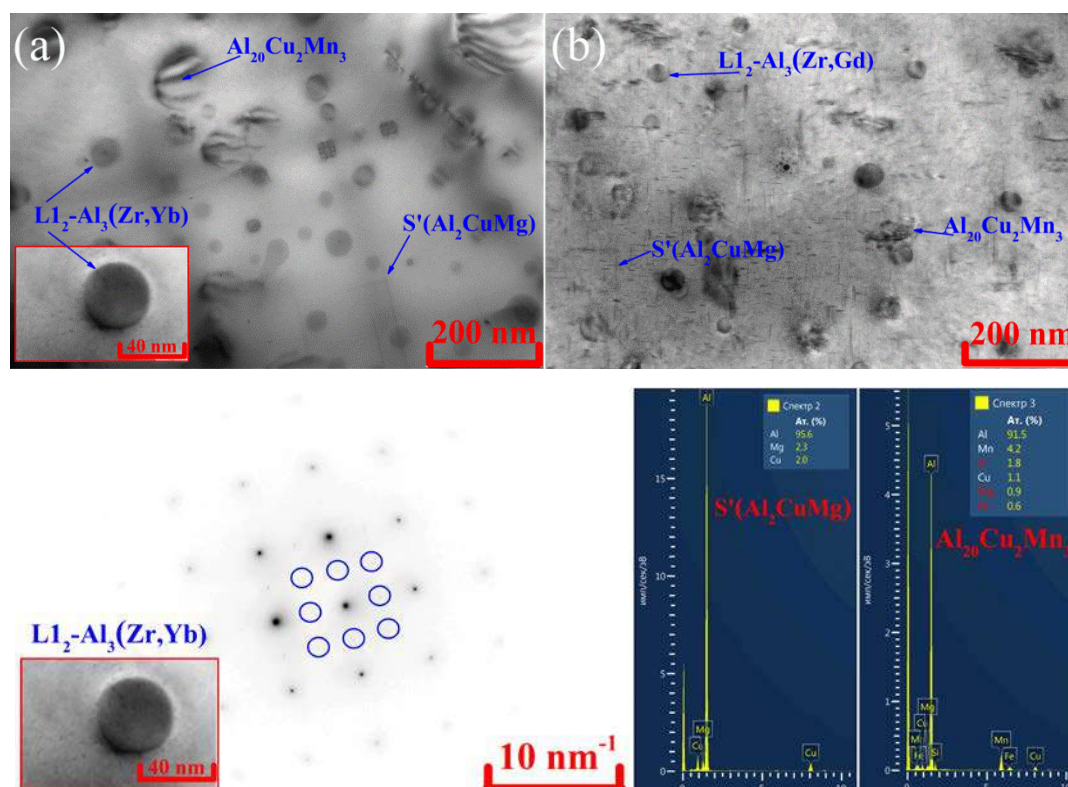


Рисунок 5.28. Тонкая структура сплавов Al-Cu-Yb-Mn-Zr (a) и Al-Cu-Gd-Mn-Zr (b) после 3 часов гомогенизации и старения (электронограмма с $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Yb}, \text{Zr})$ и спектры с S' and $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$) [352]

Таблица 5.5. Состав твердого раствора после 3 часов гомогенизации [351,352]

Сплав	Al	Cu	Mg	PЗМ	Zr	Mn
Al-Cu-Y-Mg	осн.	2,1-2,2	1,0-1,1	0,2-0,3	0,4	0,8
Al-Cu-Er-Mg	осн.	2,1-2,2	1,0-1,1	0,2-0,3	0,4	0,8
Al-Cu-Yb-Mg	осн.	2,5-2,6	1,0-1,1	0,1-0,3	0,3-0,5	0,6-0,8
Al-Cu-Gd-Mg	осн.	2,0-2,2	1,1-1,2	0,1-0,3	0,4	0,6-0,8

После трех часов гомогенизации сплавы закалены и состарены при 150, 180 и 210°C. Зависимости твердости от времени старения представлены на рисунке 5.29. Вне зависимости от температуры старения сплавы Al-Cu-Y-Mg и Al-Cu-Er-Mg показывают существенный упрочняющий эффект – твердость увеличивается с 80-85HV до 120-133HV (рисунок 5.29а,б). Несколько больший упрочняющий эффект происходит после старения при 210°C, особенно в сплавах Al-Cu-Yb-Mg и Al-Cu-Gd-Mg, в которых твердость увеличивается с 86-92 HV до 136-137 HV (рисунок 5.29в,г). Упрочнение в процессе старения происходит за счет выделения метастабильных выделений фазы S (Al_2CuMg) [351,352].

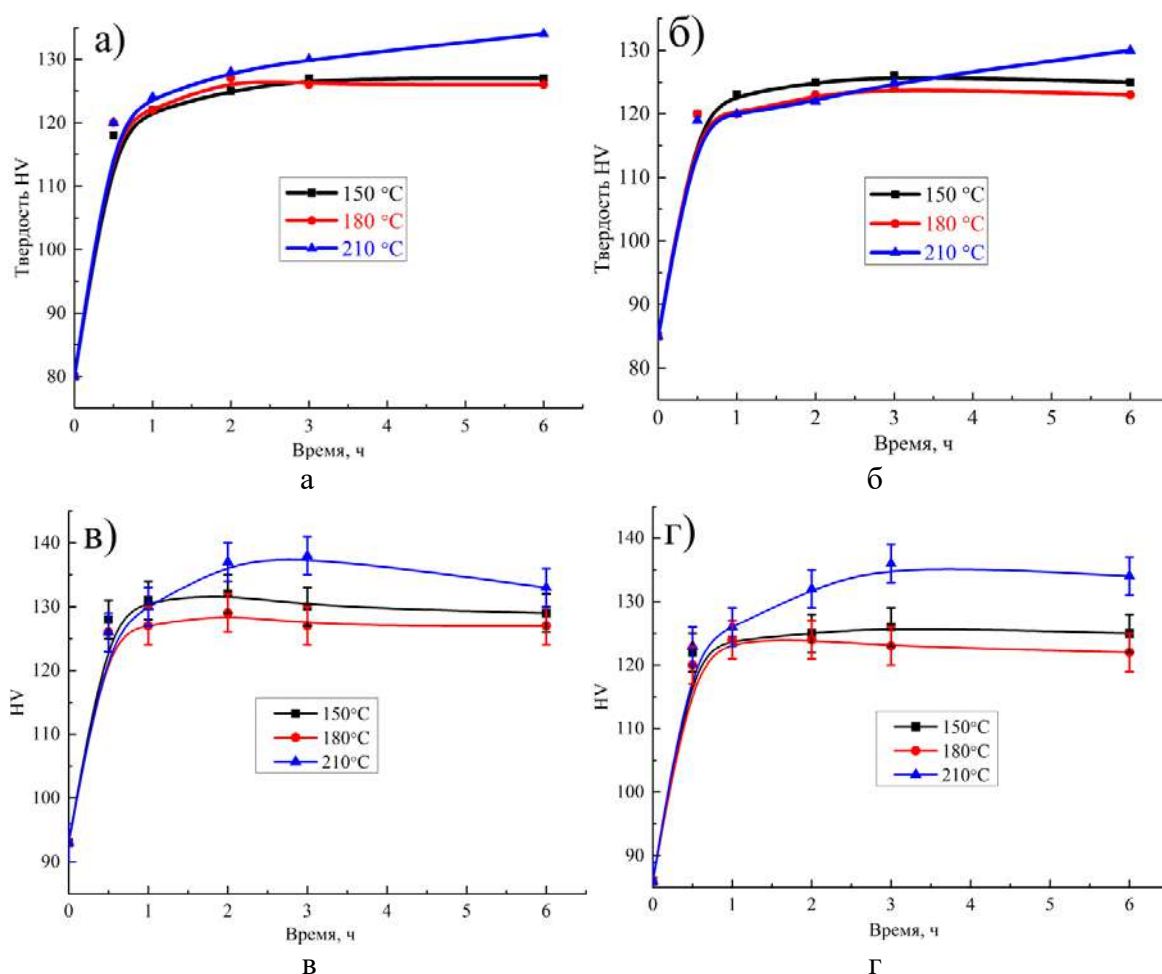


Рисунок 5.29. Зависимости твердости от времени старения сплавов Al-Cu-Y-Mg (а), Al-Cu-Er-Mg (б), Al-Cu-Yb-Mg (в) и Al-Cu-Gd-Mg (г) после 3 часов гомогенизации и закалки

[351,352]

После старения, обеспечивающего максимальную твердость, при 210°C в течение 6 (для сплавов с Y или Er) и 3 (для сплавов с Yb или Gd) часов были определены характеристики механических свойств по результатам испытаний на растяжение (таблица 5.6) при комнатной и повышенных температурах. Предел текучести и предел прочности на растяжение при комнатной температуре составили 298-306 МПа и 299-338 МПа при удлинении 0,2-0,6%. При повышении температуры испытания до 200 и 250°C предел текучести снижается до 228-258 и 206-235 МПа, а удлинение возрастает до 0,4-3 и 4-5,5% соответственно. Для сравнения стандартный литейный алюминиевый сплав АМ5 при комнатной температуре имеет примерно такой же предел прочности 314-333 МПа, большее относительное удлинение 2-8% и существенно меньший показатель горячеломкости (ПГ) по карандашной пробе - более 16 мм [165, 176, 351, 352]. ПГ исследуемых сплавов по карандашной пробе составляет 12-14 мм. При заливке в кокиль при комнатной температуре трещины обнаруживали на диаметрах рабочей части 10 и 12 мм, при заливке в кокиль предварительно подогретый до 250°C – только на образцах диаметром 10 мм. Близкий уровень литейных свойств имеют медистые силумины [165, 176]. Интервал кристаллизации исследуемых сплавов составляет примерно 50-60°C (ДСК кривые на рисунке 5.26). Добавка магния снижает температуру солидуса до 568-585°C, что примерно на 40°C ниже чем в сплавах без него. Плотность сплавов составляет 2,82-2,89 г/см³ [351, 352].

Предел длительной прочности $\sigma_{100}^{250^\circ\text{C}}$ составляет 111-118 МПа. Для сравнения для сплава 201.0 на основе системы Al-Cu-Mg предел 100-часовой прочности при 260°C составляет всего 95 МПа [167]. Высокую жаропрочность обеспечивают достаточно легированный твердый раствор, упрочненный S' фазой, наличие упрочняющих нано дисперсоидов фаз Al₃(PЗМ,Zr), Al₂₀Cu₂Mn₃ и фаз кристаллизационного происхождения микронного размера.

Таблица 5.6. Характеристики механических свойств по результатам испытаний на растяжение [351, 352]

Сплав	20°C			200°C			250°C		
	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Al-Cu-Y-Mg	306±1	322±2	0,4±0,1	250±8	280±20	3±1	215±5	244±3	5,5±1,5
Al-Cu-Er-Mg	303±2	319±4	0,4±0,1	246±8	280±20	3±1	209±4	235±5	4±2
Al-Cu-Yb-Mg	312±3	338±1	0,6±0,1	258±10	270±2	0,4±0,2	206±6	219±6	1,4±0,1
Al-Cu-Gd-Mg	298±4	299±4	0,2±0,1	228±10	234±11	0,4±0,1	235±10	270±5	4,7±0,2

Оценить вклад различных структурных составляющих в комплекснолегированных сплавах можно по уравнениям 2.9-2.15 (Глава 2). Результаты расчета вкладов различных структурных составляющих обобщены в таблице 5.7. Характеристики структуры

определены по результатам экспериментальных исследований и термодинамическим расчетам. Для сплавов Al-Cu-Y-Mg и Al-Cu-Er-Mg параметры дисперсоидов и продуктов старения выбраны, как и в сплаве Al-Cu-Gd-Mg, поскольку гомогенизацию проводили при близкой температуре, а измеренный состав твердого раствора также одинаков (таблица 5.5). Согласно расчетам предел текучести сплавов занижен, что, скорее всего, связано с использованием расчетных данных об объемной доле дисперсоидов и продуктов старения. При этом продукты старения вносят предсказуемо наибольший вклад в предел текучести 138,6-153,9 МПа, следом идет вклад от $Al_3(P3M, Zr)$ дисперсоидов в 54,4-60,2 МПа, затем примерно одинаковый вклад от дислокаций и границ зерен примерно по 20 МПа. Расчетная объемная доля дисперсоидов $Al_{20}Cu_2Mn_3$ весьма мала, поэтому вклад от них близок к вкладу от частиц фаз кристаллизационного происхождения и составляет примерно 10 МПа. В дополнение не был учтен вклад от растворенных атомов марганца в (Al) [351, 352].

Таблица 5.7. Расчетные вклады структурных составляющих в предел текучести сплавов

Уравнение	Параметры структуры	Al-Cu-Y-Mg	Al-Cu-Er-Mg	Al-Cu-Yb-Mg	Al-Cu-Gd-Mg
(2,11)	$\sigma_0 = 10$ МПа, $k = 0,065 \text{ МПа/м}^{-2}$	20,3	23	18,4	16,5
(2,12)	$\rho_{dis} = 10^9 \text{ см}^{-2}$ [313]	21,2	21,2	21,2	21,2
(2,13)	$C_{Cu} = 0,12\%$, $C_{Mg} = 0,1\%$	3,5	3,5	3,5	3,5
(2,14)	Эвтектические частицы $r = 750$ нм, $f = 0,08$	8,6	8,6	8,6	8,6
(2,14) и (2,15)	$L1_2$ ($r_{Yb} = 14$ нм, $r_{Gd} = 16$ нм $f = 0,007$)	54,4	54,4	60,2	54,4
	$Al_{20}Cu_2Mn_3$ ($r = 150$ нм, $f_{Yb} = 0,0054$, $f_{Gd} = 0,004$)	12	12	14	12
	$S'(Al_2CuMg)$ ($d_{Yb} = 200$ нм, $d_{Gd} = 100$ нм, $h = 1,5$ нм, $f_{Yb} = 0,04$, $f_{Gd} = 0,037$)	138,6	138,6	153,9	138,6
$\sigma_{0,2}$, МПа (2.9)		258,6	261,3	279,8	254,8

5.6 Новые деформируемые сплавы Al-Cu-P3M-Mg-Mn-Zr

В данном пункте рассмотрены сплавы Al-Cu-Y-Mg-2 (Al-4,5Cu-1,6Y-0,9Mg-0,6Mn-0,2Zr-0,1Ti-0,15Fe-0,15Si), Al-Cu-Er-Mg-2 (Al-4,0Cu-2,7Er-0,8Mg-0,8Mn-0,2Zr-0,1Ti-0,15Fe-0,15Si), Al-Cu-Yb-Mg (Al-4,1Cu-2,0Yb-1Mg-0,8Mn-0,3Zr-0,15Ti-0,15Fe-0,15Si) и Al-Cu-Gd-Mg (Al-4,5Cu-2,7Gd-1,1Mg-0,8Mn-0,3Zr-0,15Ti-0,15Fe-0,15Si). Сплавы с иттрием и

эربيем Al-Cu-Y-Mg-2 и Al-Cu-Er-Mg-2 содержат меньшее количество Cu и РЗМ, на уровне сплавов Al-Cu-Yb-Mg и Al-Cu-Gd-Mg, что должно обеспечить им хорошую технологичность при прокатке. Технологичность сплавов будет определена по построению карт деформации по результатам испытаний на сжатие при разных температурах и скоростях деформации.

Рисунок 5.30 иллюстрирует микроструктуру слитков сплавов Al-Cu-Y-Mg-2 и Al-Cu-Er-Mg-2. Литая и гомогенизированная структура сплавов Al-Cu-Yb-Mg и Al-Cu-Gd-Mg рассмотрена ранее. Снижение концентрации основного модификатора титана до 0,1% привело к формированию более крупного зерна размером 80-100 мкм в обоих сплавах (рисунок 5.30а,в). Для сравнения в сплаве без титана Al-Cu-Y-Zr размер зерна составляет примерно 190 мкм, а в литейном сплаве Al-Cu-Er-Mg с 0,15Ti - 25 мкм. Снижение концентрации основных легирующих элементов не сказалось на фазовом составе сплавов (рисунок 5.30б,г). Микроструктура представлена алюминиевым твердым раствором, дисперсной эвтектикой, а так же интерметаллидами, образованными добавками, марганца, магния, кремния и меди. Железо не образует типичных для алюминиевых сплавов фаз [353].

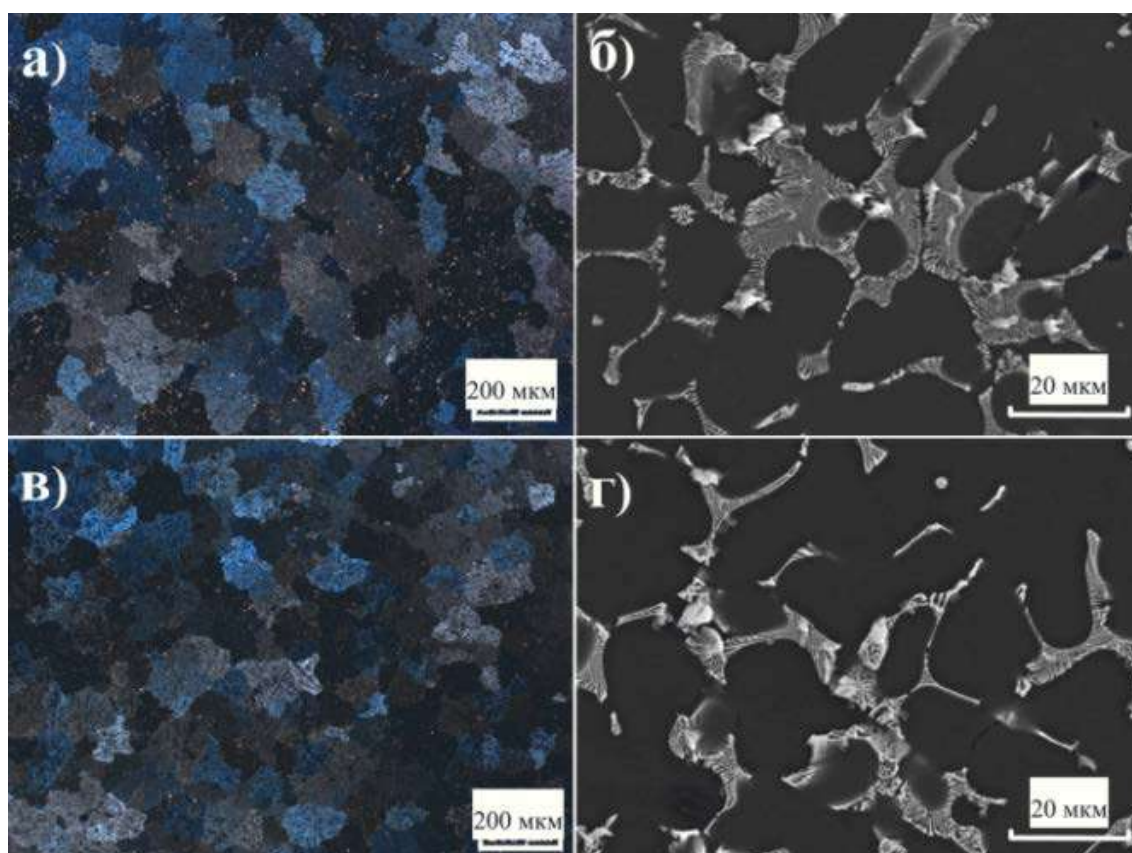


Рисунок 5.30. Зеренная структура (а,в (СМ)) и микроструктура (б,г (СЭМ)) слитков сплавов Al-Cu-Y-Mg-2 (а,б) и Al-Cu-Er-Mg-2 (в,г)

Слитки сплавов отжигали при температуре 575°C перед закалкой в течение 3 часов, в соответствии с режимом выбранным ранее для литейных аналогов. Растворение неравновесного избытка фаз кристаллизационного происхождения приводит к тому, что концентрация меди в твердом растворе увеличивается до 2,1-2,2%Cu, магния – до 0,9-1,0%Mg. В процессе отжига происходит фрагментация и сфероидизация фаз кристаллизационного происхождения (рисунок 5.31).

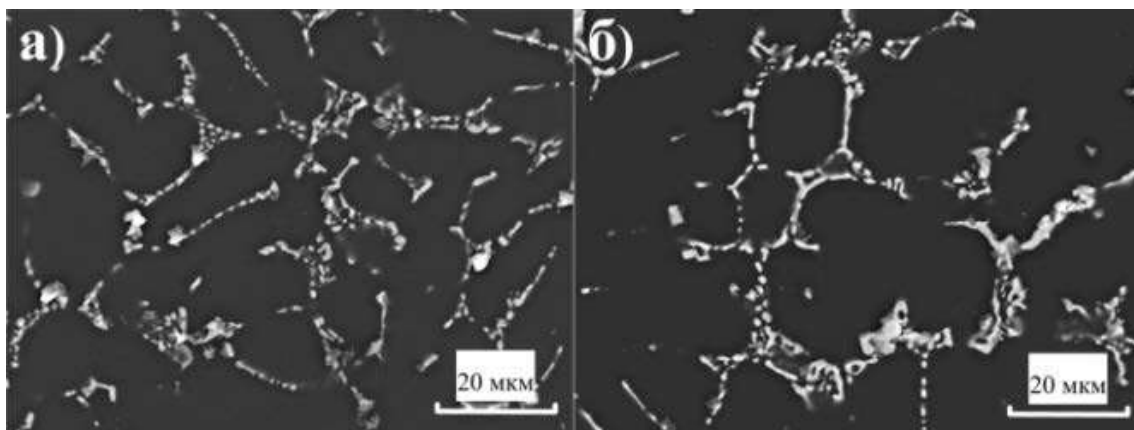


Рисунок 5.31. Микроструктуры сплавов Al-Cu-Y-Mg-2 (а) и Al-Cu-Er-Mg-2 (б) после гомогенизации при 575°C в течение 3 часов

Для определения режимов деформации для всех композиций, включая литейные Al-Cu-Y-Mg и Al-Cu-Er-Mg, были построены карты деформации [354, 355], методика построения приведена в Главе 2. Иллюстрация построенных карт будет показана на примере сплавов Al-Cu-Yb-Mg и Al-Cu-Gd-Mg [354].

На рисунке 5.32 приведены типичные кривые сжатия для исследованных сплавов при скоростях 0,01 и 10 с⁻¹. Напряжение течения увеличивается с увеличением скорости деформации и уменьшением температуры. При скорости 0,01 с⁻¹ напряжение течения составляет 18-70 МПа (рисунок 5.32а,в), а при увеличении скорости до 10 с⁻¹ напряжение возрастает до 60-160 МПа (рисунок 5.32б,г). При этом снижение температуры испытания с 440 до 390°C приводит к резкому росту напряжения (рисунок 5.32а,в) [354].

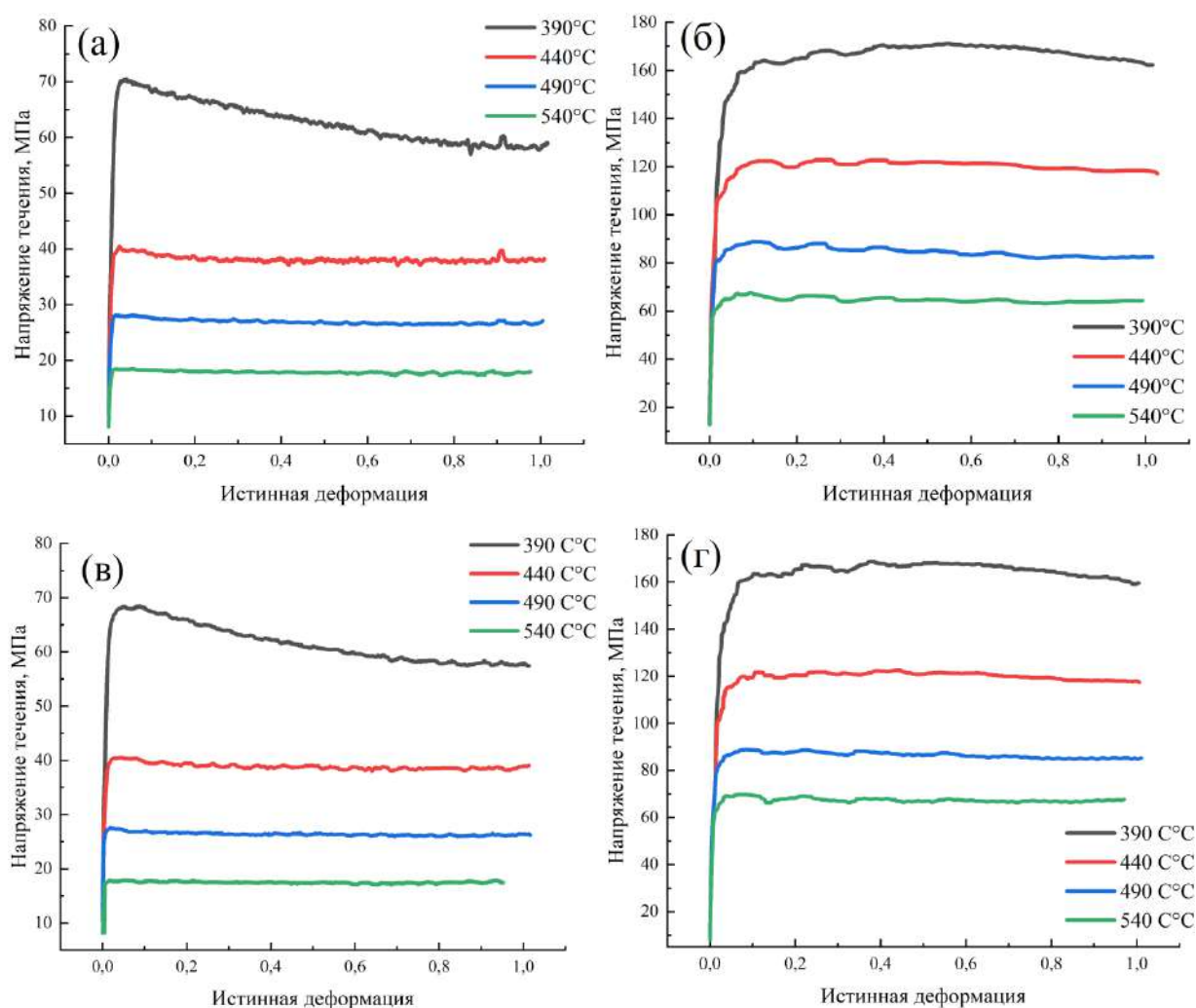


Рисунок 5.32. Типичные кривые сжатия при скоростях $0,01\text{ c}^{-1}$ (а,в) и 10 c^{-1} (б,г) для сплавов Al-Cu-Yb-Mg (а,б) и Al-Cu-Gd-Mg (в,г) [354]

Карты деформации являются полезным инструментом для выбора оптимальных режимов горячей деформации. Построение карт деформации основано на динамической модели течения материала. При построении карт определяют эффективность рассеяния энергии в зависимости от температуры и скорости деформации. Эффективность рассеяния энергии определяется микроструктурой материала. На рисунке 5.33 приведены карты деформации или зависимости эффективности рассеяния энергии от температуры и скорости деформации сплавов Al-Cu-Yb-Mg и Al-Cu-Gd-Mg. Области диаграммы с максимальной величиной эффективности рассеяния энергии говорят об оптимальных температурно-скоростных параметрах деформации. Для обоих сплавов это температурный интервал $490\text{--}540^\circ\text{C}$ и малые скорости деформации [354]. Сплавы Al-Cu-Y-Mg-2 и Al-Cu-Er-Mg-2 демонстрируют такое же поведение при деформации [355]. Деформация литейных сплавов Al-Cu-Y-Mg и Al-Cu-Er-Mg приводила к появлению трещин на образцах (рисунок 5.34) [355].

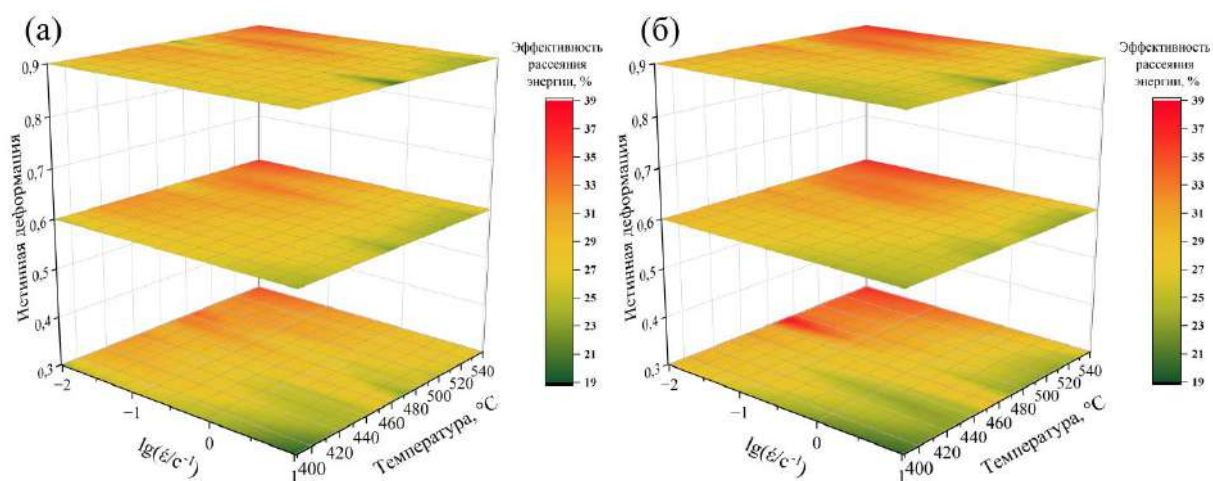


Рисунок 5.33. 3D - карты деформации сплавов Al-Cu-Yb-Mg и Al-Cu-Gd-Mg [354]

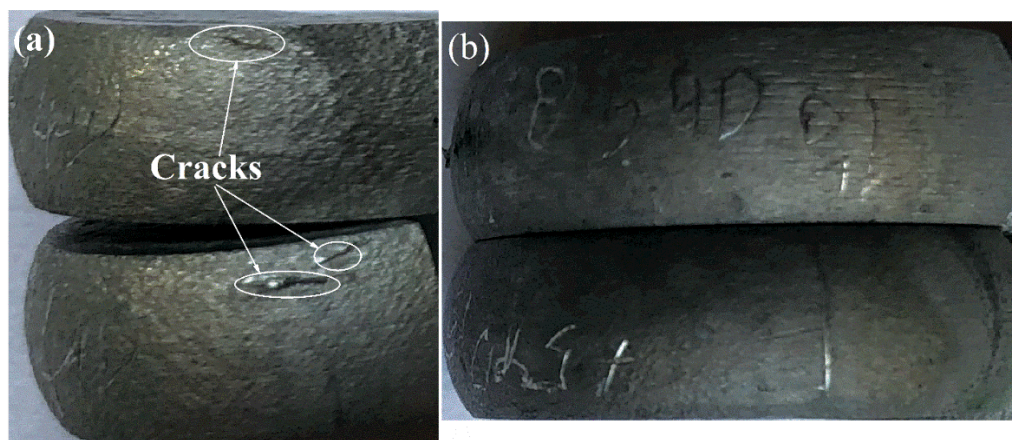


Рисунок 5.34. Образцы сплавов Al-Cu-Y-Mg и Al-Cu-Er-Mg после деформации при 440°C-15 с⁻¹ (a) и 540°C-0, с⁻¹(b) [355]

Основываясь на картах деформации слитки сплавов после трех часовой гомогенизации прокатаны при 500°C (сплавы Al-Cu-Y-Mg-2 и Al-Cu-Er-Mg-2) и при 540°C (Al-Cu-Yb-Mg и Al-Cu-Gd-Mg) с толщины 20 мм до 10 мм и до 1 мм листа при комнатной температуре. Частицы фаз кристаллизационного происхождения дробятся и выстраиваются в направлении прокатки (рисунок 5.35). Средний размер фаз кристаллизационного происхождения сохраняется на уровне 1,5 мкм [353, 354].

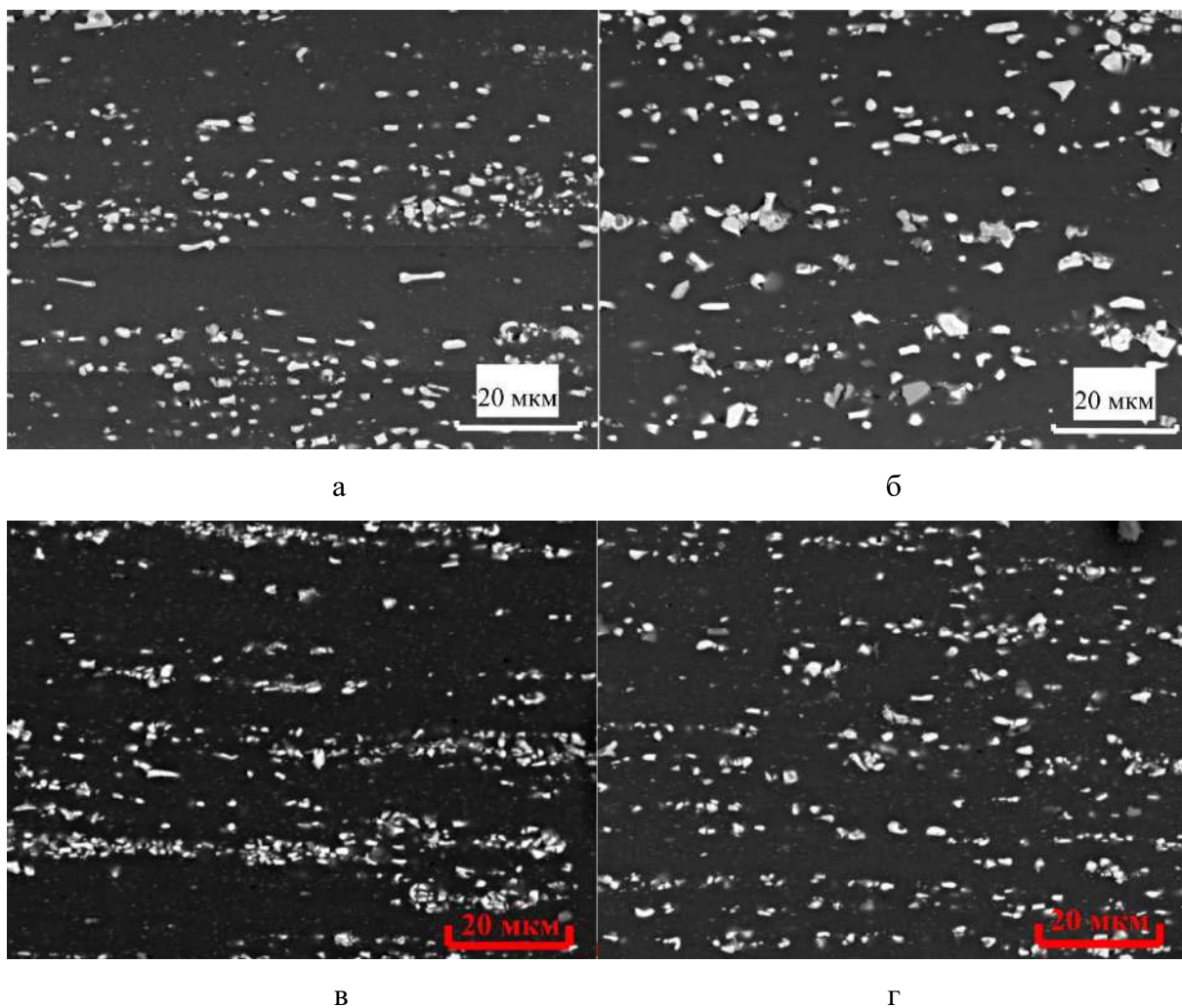


Рисунок 5.35. Микроструктура сплавов Al-Cu-Y-Mg-1 (а), Al-Cu-Er-Mg-2 (б), Al-Cu-Yb-Mg (в) и Al-Cu-Gd-Mg (г) после прокатки [353, 354]

Деформированные листы отжигали при температурах 100-550°C для определения температурного интервала рекристаллизации и анализа изменения твердости (рисунок 5.36). В сплавах Al-Cu-Y-Mg-2 и Al-Cu-Er-Mg-2 отжиг при температурах до 350°C сохраняет нерекристаллизованную структуру. При этом твердость сначала незначительно возрастает до температуры 150°C, а затем снижается. Рост твердости скорее всего связан с прохождением старения, аналогичный эффект отмечен в сплавах тех же систем без магния. Разупрочнение происходит за счет прохождения процессов полигонизации, а рекристаллизованные зерна отмечены после отжига при 400°C (вставки на рисунке 5.36а,б). При этом размер рекристаллизованного зерна в обоих сплавах составляет 6-8 мкм. Увеличение температуры отжига до 550°C приводит к росту зерна до 10-12 мкм. При этом твердость не изменяется и составляет 65-68HV [353]. Одночасовой отжиг сплавов Al-Cu-Yb-Mg и Al-Cu-Gd-Mg при 400°C формирует частично рекристаллизованную структуру (рисунок 5.36в,г). На вставках микроструктур можно видеть более половины

рекристаллизованного объема на фоне деформированных волокон. Полностью рекристаллизованная однородная структура с размером зерна 6-8 мкм выявлена после отжига при 450°C (вставки на рисунке 6б,г). При этом в обоих сплавах отмечен рост твердости при увеличении температуры отжига с 400 до 450 и 550°C. В данном случае вероятнее всего прирост твердости связан с естественным старением, протекающим после быстрого охлаждения листов на воздухе. В дополнение возможно протекание дораспада твердого раствора по цирконию, иттербию или гадолинию, которое инициируется высокой плотностью дислокаций, накопленных на стадии холодной прокатки. В данном случае может быть недостаточно стимула для полного распада твердого раствора после лития, как уже было показано на примере малолегированных сплавов в Главе 3 [354].

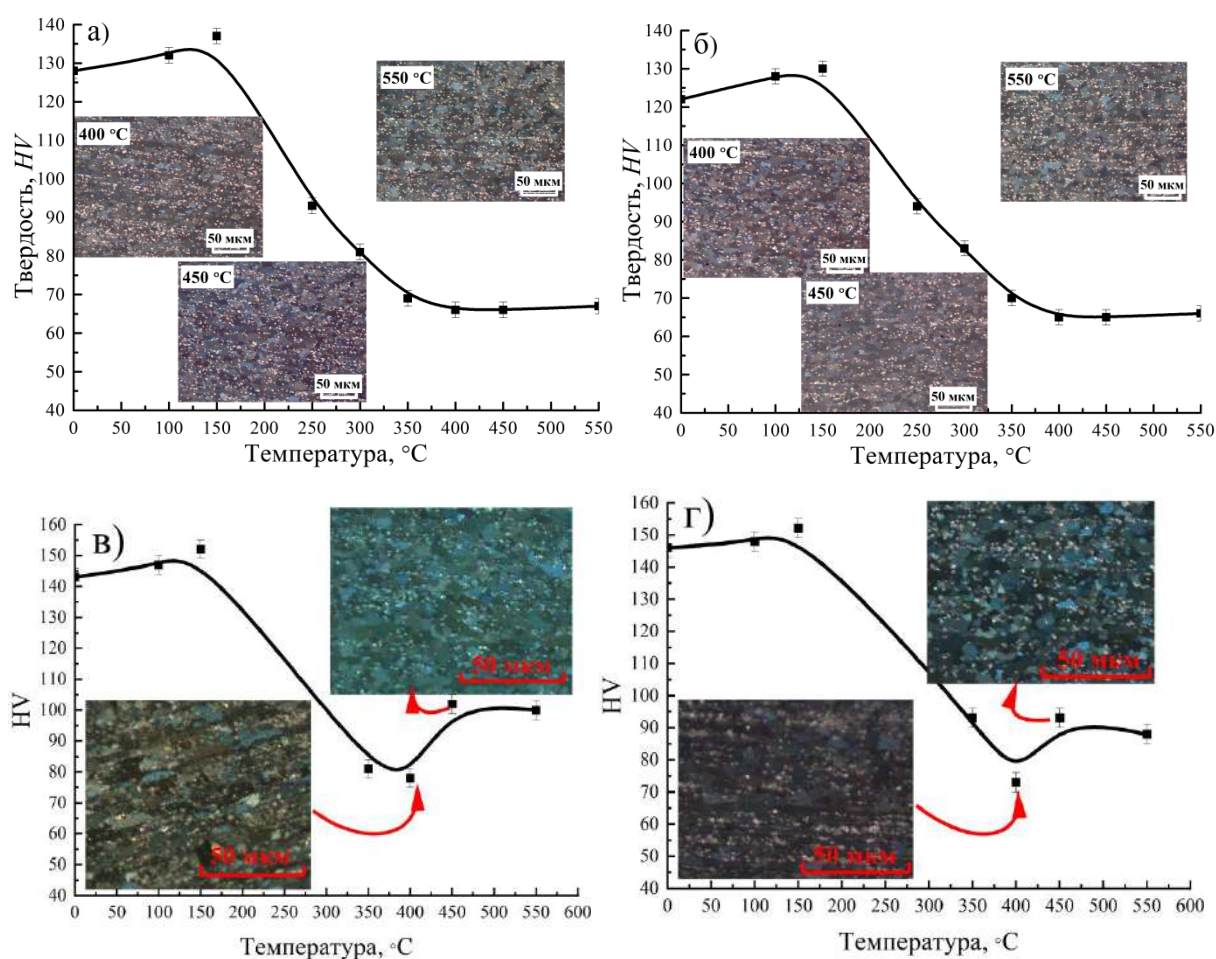


Рисунок 5.36. Зависимости твердости HV от температуры отжига листов в течение одного часа для сплавов Al-Cu-Y-Mg-2 (а), Al-Cu-Er-Mg-2 (б), Al-Cu-Yb-Mg (в) и Al-Cu-Gd-Mg (г) [353, 354]

После прокатки листы сплавов закаливали с 575°C после выдержки 15 минут и старили при 150, 180 и 210°C. На рисунке 5.37 представлены зависимости твердости HV от времени старения листов после закалки. Наблюдаются качественно аналогичные

зависимости тем, что получены при старении литейных аналогов. Созданная в сплавах рекристаллизованная структура (вставки на рисунке 5.37а,б) позволяет существенно повысить пластичность сплавов. По результатам испытаний на растяжение листов сплавов Al-Cu-Y-Mg-2 и Al-Cu-Er-Mg-2 относительное удлинение после старения при 210°C в течение 3 часов составляет 11,3-14,5% (таблица 5.8). При этом предел текучести составил 264-266 МПа, а предел прочности 356-365 МПа [353]. По результатам испытаний на растяжение сплавов Al-Cu-Yb-Mg и Al-Cu-Gd-Mg относительное удлинение после старения при 210°C в течение 3 часов составляет 5-8% (Таблица 5.8). При этом предел текучести выше и составляет 300-306 МПа, а предел прочности 356-365 МПа [354].

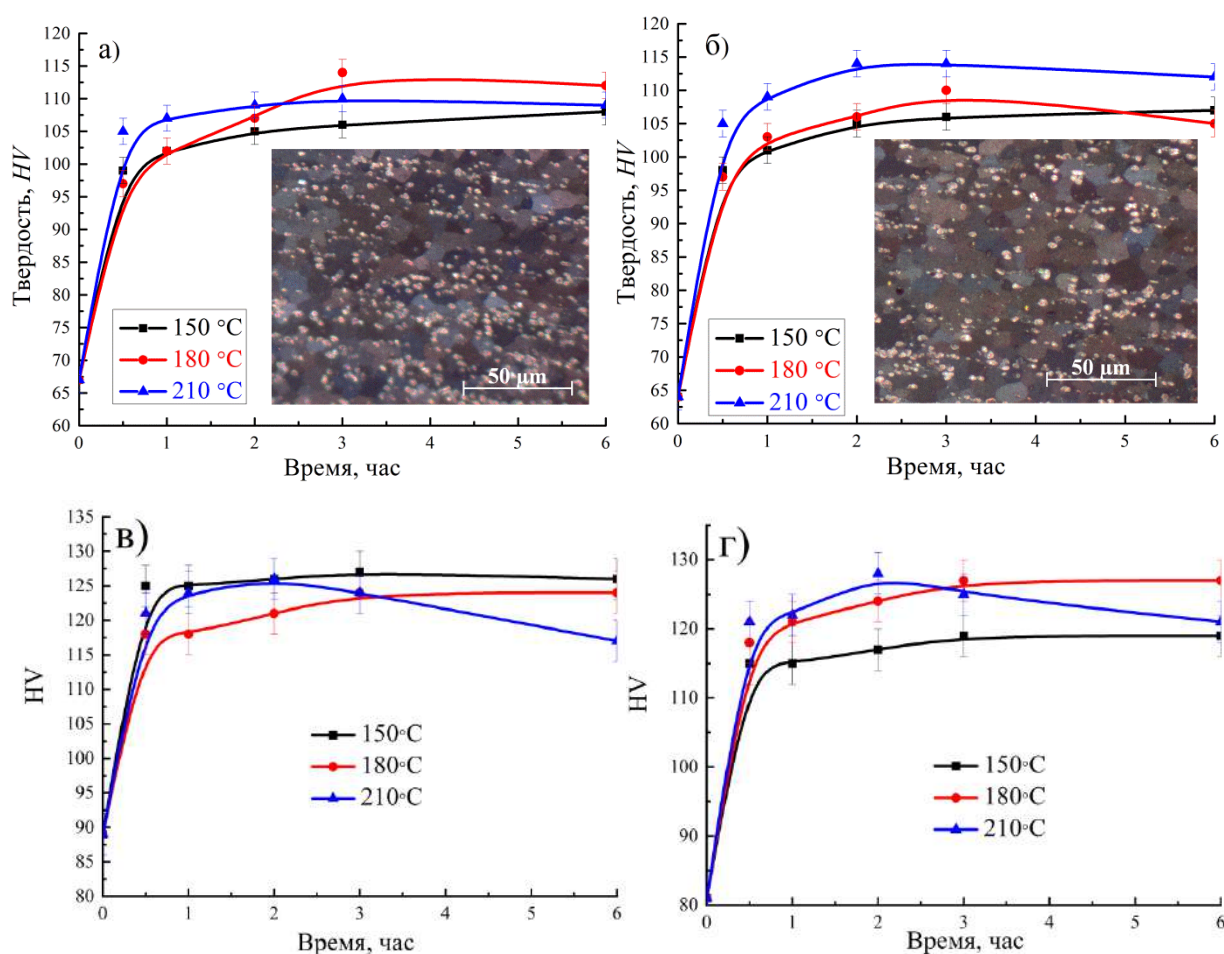


Рисунок 5.37. Зависимости твердости HV от времени старения листов после закалки с 575°C с выдержкой 15 минут для сплавов Al-Cu-Y-Mg-2 (а), Al-Cu-Er-Mg-2 (б), Al-Cu-Yb-Mg (в) и Al-Cu-Gd-Mg (г) [353, 354]

Таблица 5.8. Характеристики механических свойств при растяжении в закаленном с 575°C с выдержкой 15 минут и состаренном при 210°C в течение 3 часов после прокатки состоянии [353, 354]

Сплав	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Al-Cu-Y-Mg	266±2	365±1	14,5±0,5
Al-Cu-Er-Mg	264±2	356±1	11,3±1,5
Al-Cu-Yb-Mg	300±7	364±22	5,2±2,0
Al-Cu-Gd-Mg	306±1	389±1	8,0±2,4

Таблиц 5.9 иллюстрирует результаты испытаний на растяжение в деформированном и отожженном состояниях. Предел текучести сплавов Al-Cu-Y-Mg-2 (а), Al-Cu-Er-Mg-2 в деформированном состоянии составил 380-390 МПа, а относительное удлинение 1,8-2,4%. При этом рост предела текучести в процессе отжига при 150°C отмечен только в сплаве Al-Cu-Y-Mg-2. После 6 часов отжига предел текучести увеличился с 380 до 405 МПа, при этом пластичность также выросла с 1,8 до 4,5%. Твердость и предел текучести на растяжение показывают разную чувствительность к структурным изменениям. Аналогичный эффект отмечен в сплавах близкого состава без магния. Увеличение температуры отжига до 210°C приводит к снижению предела текучести до примерно 300 МПа, а удлинение при этом остается на невысоком уровне [353]. Отжиг после литья при 150°C сплавов Al-Cu-Yb-Mg и Al-Cu-Gd-Mg существенно не снижает прочностных характеристик, повышая пластичность (Таблица 5.9). После 2 часов отжига при 150°C в сплавах сочетается высокий предел текучести 412-417 МПа, предел прочности – 441-449 МПа при хорошем относительном удлинении 2,7-3,2%.

Таблица 5.9. Характеристики механических свойств при растяжении в деформированном и отожженном состояниях [353, 354]

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Al-Cu-Y-Mg-2			
Деформированное	380±4	381±5	1,8±0,5
Отжиг 150°C, 1 ч	390±5	422±3	4,8±0,4
Отжиг 150°C, 6 ч	405±3	432±1	4,5±1,2
Отжиг 180°C, 0,5 ч	382±4	416±2	4,5±0,2
Отжиг 180°C, 6 ч	327±3	360±4	4,0±0,9
Отжиг 210°C, 0,5 ч	325±4	358±4	1,5±0,5
Отжиг 210°C, 2 ч	303±2	330±4	4,4±0,8
Al-Cu-Er-Mg-2			
Деформированное	391±8	401±10	2,4±0,8
Отжиг 150°C, 1 ч	370±3	405±2	4,2±0,2
Отжиг 150°C, 6 ч	376±4	409±7	4,5±1,2
Отжиг 180°C, 0,5 ч	358±4	398±2	6,2±0,5
Отжиг 180°C, 6 ч	316±2	348±2	4,0±1,4

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Отжиг 210°C, 0,5 ч	320±1	345±4	2,7±0,5
Отжиг 210°C, 2 ч	295±5	327±2	5,0±1,0
Al-Cu-Yb-Mg			
Деформированное	422±2	425±2	0,2±0,1
отжиг 150°C, 2 ч	417±3	449±1	2,7±0,2
отжиг 210°C, 0,5 ч	328±3	352±15	0,5±0,3
Al-Cu-Gd-Mg			
Деформированное	417±3	438±5	1,0±0,8
отжиг 150°C, 2 ч	412±4	441±2	3,2±0,2
отжиг 210°C, 0,5 ч	334±2	368±2	1,5±0,1

Для сравнения деформируемый сплав Д16 в нагартованном и отожженном состоянии в виде листов имеет предел текучести 230-360 МПа, предел прочности 365-475 МПа, относительное удлинение 8-13%, а в виде прутков - предел текучести 325-345 МПа, предел прочности 450-470 МПа, относительное удлинение 8-10%. Рекристаллизованные прутки имеют предел текучести 265 МПа, предел прочности 410 МПа при относительном удлинении 12%. При этом технологичность при литье у Д16 существенно ниже, чем у исследуемых композиций. Деформируемый сплав АК4-1 с повышенной жаропрочностью в виде прутков имеет предел текучести 335 МПа, предел прочности 390 МПа при относительном удлинении 6%. **В результате можно заключить, что новые деформируемые сплавы на основе систем Al-Cu-PЗМ-Mg-Mn-Zr могут составлять конкуренцию существующим промышленным сплавам [353, 354].**

5.7. Выводы по Главе 5

Разработаны составы и режимы термической обработки новых литейных и деформируемых алюминиевых сплавов системы Al-Cu-PЗМ (PЗМ=Y,Er,Yb,Gd) при последовательном легировании Zr, Zr и Mn, и комплексно Mg, Mn, Zr в присутствие примесей Fe и Si.

1. Дисперсная эвтектическая фаза $A_8Cu_4PЗМ$ в тройных сплавах и с цирконием имеет высокую термическую стабильность, частицы этой фазы сфероидизируются в процессе гомогенизации при 590-605°C и вырастают с менее 200 нм до 1-4 мкм после 3 часов и не изменяются при увеличении времени.

2. В процессе гомогенизации происходит образование $L_{12}-Al_3(PЗМ,Zr)$ и $Al_{20}Cu_2Mn_3$ дисперсоидов, вносящих существенный вклад в упрочнение сплавов. $Al_3(PЗМ,Zr)$ дисперсоиды сохраняют L_{12} -структуру после 1-3 часов гомогенизации при 555-605°C, при этом их размер варьируется от 28-32 нм до 50 нм. Дисперсоиды

$\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ имеют размер 150-250 на 100-200 нм при максимальной температуре гомогенизации и 100-200 нм при минимальной.

3. В деформированном состоянии предел текучести сплавов Al-Cu-PЗМ-Mn-Zr составляет 316-346 МПа при удлинении 2,2-3,2%. В процессе отжига при 100-180°C происходит незначительное снижение $\sigma_{0,2}$ до 302-334 МПа с повышением пластичности до 5,5% максимум. Близкие прочностные свойства имеют магналии и сплав Д16.

4. В сплавах Al-Cu-PЗМ примесь железа растворяется в фазах $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{PЗМ}$, примесь кремния приводит к образованию новых фаз $\text{Al}_{11}\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{Si}_2$, $\text{Al}_3\text{Er}_2\text{Si}_2$, $\text{Al}_{80}\text{Yb}_6\text{Cu}_6\text{Si}_8$, $\text{Al}_{80}\text{Gd}_6\text{Cu}_6\text{Si}_8$ достаточно компактной формы. Наличие постоянных примесей железа и кремния для алюминия не оказывает негативного влияния на характеристики механических свойств сплавов Al-Cu-PЗМ.

5. Новые литейные сплавы Al-Cu-PЗМ-Mg-Mn-Zr имеют низкий показатель горячеломкости на уровне медистых силуминов – лучших литейных сплавов, прочностные свойства на уровне самого прочного литейного сплава АМ5. В литом, гомогенизированном при 555-565°C, закаленном и состаренном при 210°C состоянии новые сплавы демонстрируют высокую прочность и жаропрочность:

- при комнатной температуре $\sigma_{0,2}$ =298-312 МПа, σ_B =299-338 МПа, δ = 0,2-0,6%

- при 250°C $\sigma_{0,2}$ =206-235 МПа, σ_B =219-270 МПа, δ = 1,4-5,5%.

Основной вклад в предел текучести вносят продукты старения S' фаза – более 50% и дисперсоиды $\text{Al}_3(\text{PЗМ}, \text{Zr})$ и $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ – более 25%.

6. Однородная микроструктура, состоящая из микронных частиц фаз кристаллизационного происхождения и нано размерных частиц дисперсоидов обеспечивает деформируемым сплавам Al-Cu-PЗМ-Mg-Mn-Zr микрозеренную рекристаллизованную структуру после 15 минут отжига при 555-556°C листов, а последующее старение за счет выделения S' фазы - высокий уровень механических свойств: $\sigma_{0,2}$ =264-306 МПа, σ_B =356-389 МПа, δ = 5,2-14,5%. Низкотемпературный отжиг (150°C) листов обеспечивает следующий уровень свойств: $\sigma_{0,2}$ =376-417 МПа, σ_B =409-449 МПа, δ = 2,7-4,5%. Близкий уровень свойств имеют сплавы Д16, магналии и АК4-1, т.е. новые деформируемые сплавы на основе систем Al-Cu-PЗМ-Mg-Mn-Zr могут составлять конкуренцию существующим промышленным сплавам.

ГЛАВА 6. НОВЫЕ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫЕ СПЛАВЫ AL-ZN-MG-CU-PЗМ

Результаты данной главы полностью представлены в 9 научных статьях [358-366] и защищены патентом РФ [367].

При содержании цинка на уровне 3-7 % и магния 1-4,5 % в сплавах на основе системы Al-Zn-Mg-Cu обычно достигается максимальное упрочнение после закалки и старения [227, 368]. Однако сплавы с таким соотношением Zn/Mg (более 1) обладают низким сопротивлением коррозии [227] и высокой склонностью к образованию горячих трещин при литье [165]. Отталкиваясь от этих данных и взяв за основу результаты создания новых сплавов Al-Cu-PЗМ (Глава 5), разработаны новые литейные и деформируемые сплавы на основе системы Al-Zn-Mg-Cu-PЗМ (PЗМ=Y или Er) с повышенной технологичностью при литье и жаропрочностью, за счет использования при легировании соотношения Zn/Mg/Cu равного 1 и PЗМ в качестве основных легирующих элементов, выполняющих все возможные функции в сплавах [358-367].

6.1 Анализ структуры и свойств новых сплавов Al-4,5Zn-4,5Mg-2,5Cu-PЗМ с добавкой Mn

На основе ранее проведенных исследований по разработке высокотехнологичных и жаропрочных сплавов Al-Zn-Mg-(Cu) путем легирования эвтектикообразующими элементами [369,370] содержание основных легирующих элементов Zn и Mg определено 4,5%. При содержании Zn и Mg в данном количестве были достигнуты хорошие литейные свойства при высокой прочности. В высокопрочных сплавах Al-Zn-Mg-Cu содержание Cu находится на уровне 1,5%, что обусловлено необходимостью полного растворения неравновесных фаз кристаллизационного происхождения в процессе гомогенизации. Поскольку Cu в новых сплавах будет играть новую роль эвтектикообразующего элемента вместе с PЗМ, ее количество увеличено до 2,5%. На данном этапе работы в базовый сплав введено 2,5% меди. Избыток меди необходим для образования высокотемпературных эвтектических фаз Al_8Cu_4Y и Al_8Cu_4Er , как показано в Главе 5, что должно обеспечивать повышение литейных и прочностных свойств. Как известно, цирконий в магналиях и сплавах Al-Zn-Mg-Cu резко повышает ликвидус и его содержание ограничивают примерно 0,1%. Для анализа влияния Zr на ликвидус сплавов были проведены термодинамические расчеты многокомпонентной системы Al-Zn-Mg-Cu-Zr в указанном

диапазоне состава. Содержание циркония в новых сплавах ограничено 0,2%, когда ликвидус не превышает 770°C [358]. Для дополнительного упрочнения в новые композиции был введен марганец. Базируясь на представленных данных для анализа влияния Y или Er как основных легирующих элементов на свойства сплавов Al-Zn-Mg-Cu-(Mn) выплавлены сплавы составов таблицы 6.1. Сплавы с Mn и Ti получены переплавом трех базовых композиций с ведением лигатур Al-10Mn и Al-5Ti-1B [358-360].

Таблица 6.1. Составы сплавов исследованных в пункте 6.1 [358-360]

Обозначение	Zn	Mg	Cu	Zr	Mn	Ti	Y	Er
AlZnMgCu	4,9±0,1	4,2±0,1	2,5±0,1	0,2	-	-	-	
AlZnMgCuY					-	-	0,4	-
AlZnMgCuEr					-	-	-	1
AlZnMgCuMn	4,6±0,1	3,5±0,1			0,7±0,1	0,1	-	-
AlZnMgCuYMn						0,1	0,4	-
AlZnMgCuErMn						0,1	-	1

На рисунке 6.1 представлены микроструктура слитков сплавов AlZnMgCu, AlZnMgCuY, AlZnMgCuEr, AlZnMgCuMn, AlZnMgCuMnY и AlZnMgCuMnEr и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области белого прямоугольника.

В первом сплаве без РЗМ AlZnMgCu после (Al) кристаллизуется дисперсная эвтектика с фазой Т (Al,Zn,Mg,Cu) (рисунок 6.1а). Цирконий полностью растворен в (Al). Введение Mn и Ti не приводит к образованию новых фаз в сплаве AlZnMgCuMn (рисунок 6.1а) [358,359].

Введение иттрия в сплавы AlZnMgCu и AlZnMgCuMn приводит к образованию двух новых интерметаллидов с Cu и Y и Cu, Mn и Y (рисунок 6.1в,г). Первый интерметаллид соответствует фазе Al_8Cu_4Y , что подтверждается наличием пиков на рентгенограмме (рисунок 6.2). В частицах данной фазы отмечено наличие до 1% Mn в сплаве AlZnMgCuYMn. Второй тип частиц с содержанием 20-25%Cu, 8-10%Y и 12-14%Mn с цинком до 12% соответствует четверной фазе $Al_{25}Cu_4Mn_2Y$, которая обнаружена впервые в сплавах Al-Cu-РЗМ с марганцем (Глава 5), в которой Zn замещает часть атомов Al [358,359].

Введение эрбия сплавы AlZnMgCu и AlZnMgCuMn приводит к примерно тем же изменениям в фазовом составе слитков (рисунок 6.1 д,е). При этом в частицах фазы Al_8Cu_4Er растворяется примесь железа как и в сплавах Al-Cu-РЗМ (Глава 5). В сплаве с марганцем AlZnMgCuMnEr идентифицирована фаза $Al_{25}Cu_4Mn_2Er$ состава 20-25%Cu, 16-20%Er и 10-12%Mn с Zn до 10% [358,359].

В литом состоянии среднее содержание основных растворных упрочнителей Zn (2,7-3%), Mg (1,8-2,3%) и Cu (0,6%) несколько ниже тем в сплавах без марганца (таблица 6.2) [358,359].

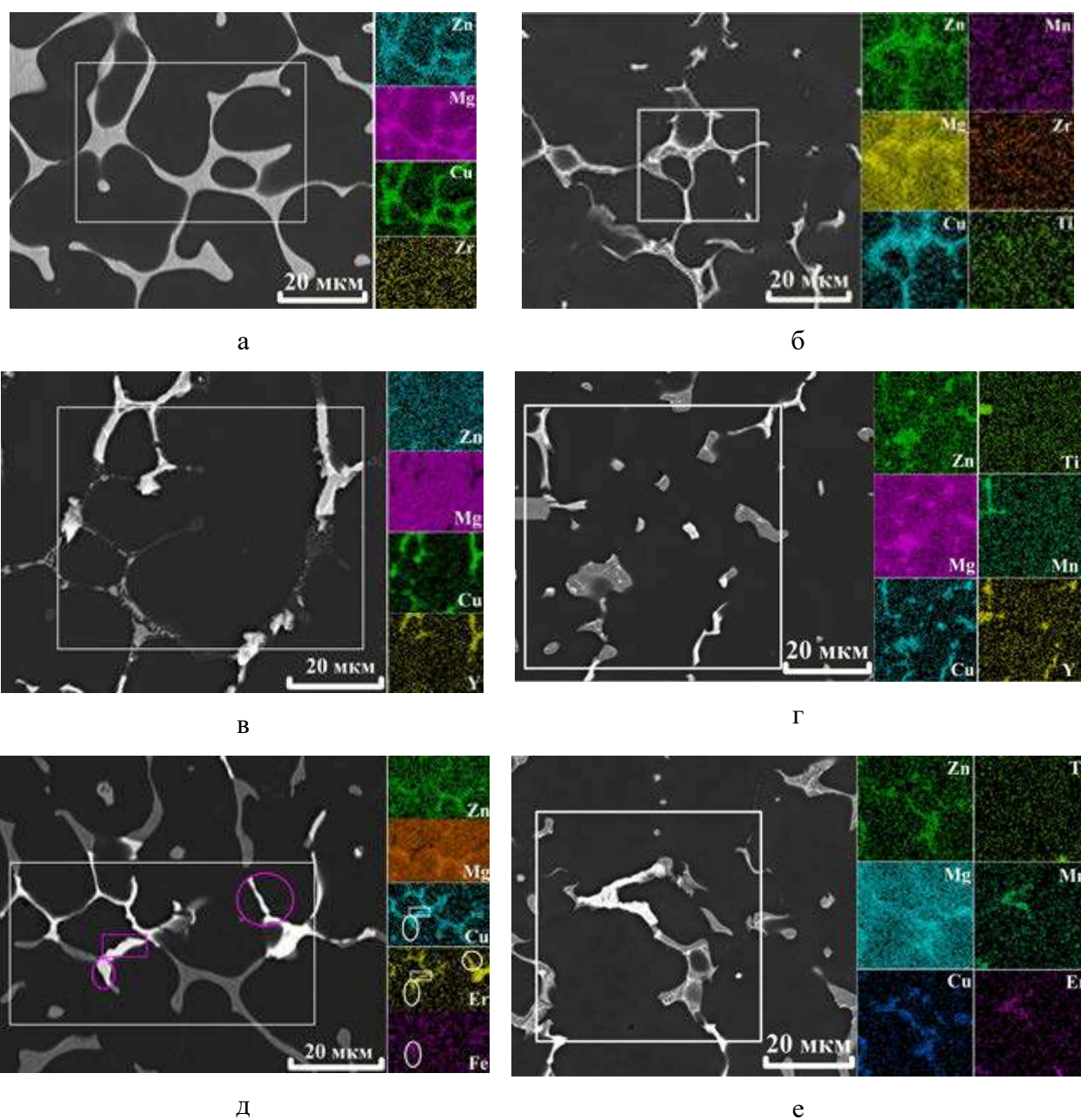


Рисунок 6.1. Микроструктура слитков сплавов AlZnMgCu (а), AlZnMgCuY (в), AlZnMgCuEr (д), AlZnMgCuMn (б), AlZnMgCuMnY (г) и AlZnMgCuMnEr (е) и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области белого прямоугольника (СЭМ) [358, 359]

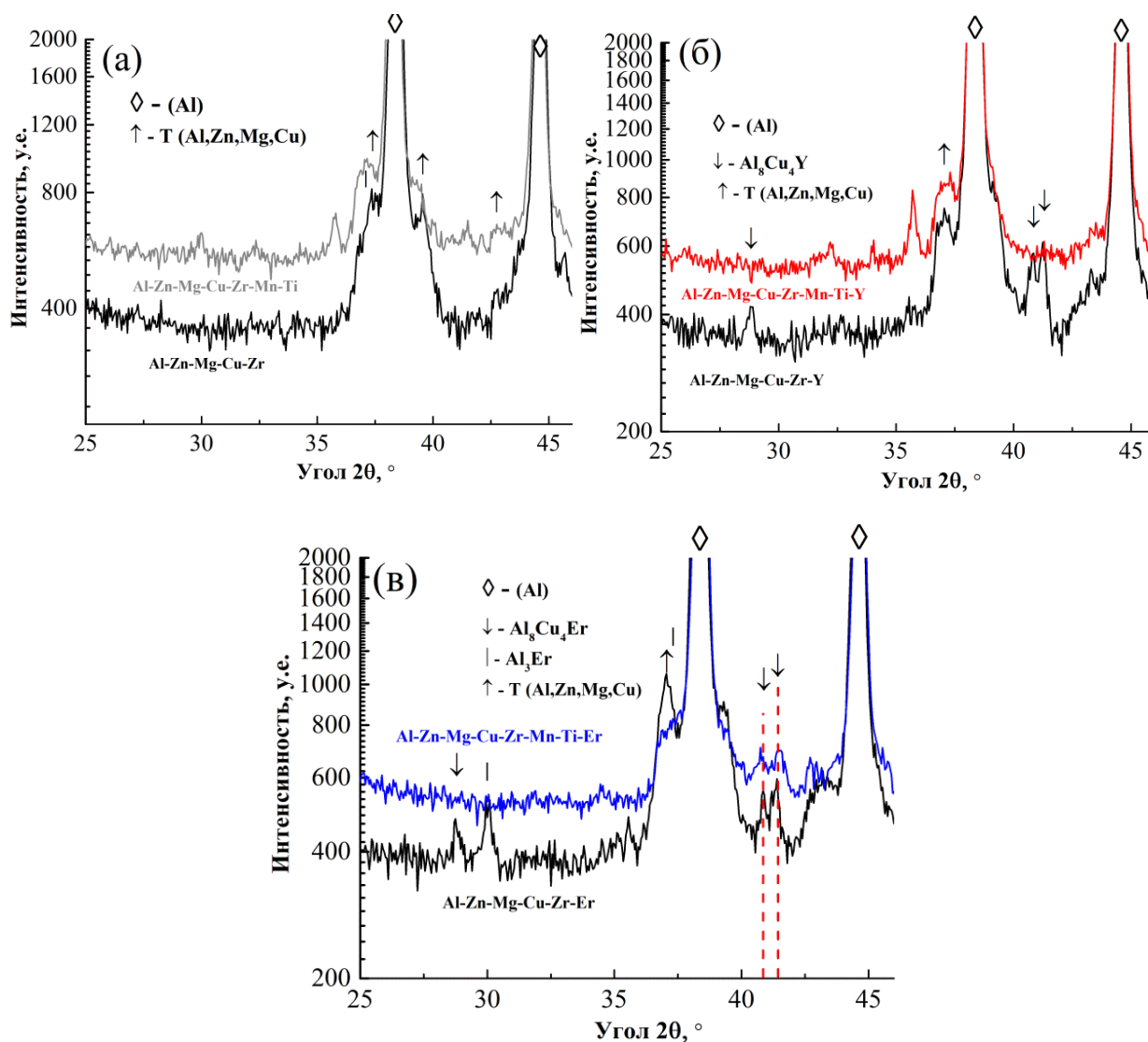


Рисунок 6.2. Данные РФА слитков сплавов AlZnMgCu и AlZnMgCuMn (а), AlZnMgCuY и AlZnMgCuMnY (б) и AlZnMgCuMnEr и AlZnMgCuMnEr (в) [358,359]

Для всех исследуемых температура солидуса составляет примерно 477°C (рисунок 6.3), что хорошо согласуется с результатами расчетов [358,359]. По данным ДСК выбрана температура гомогенизации 465°C. Сплавы отжигали в течение 1, 3 и 6 часов для определения оптимального времени гомогенизации по изменению состава твердого раствора и изменению морфологии частиц фаз интерметаллидов. В процессе гомогенизации происходит растворение неравновесного избытка фазы Т и сопутствующее насыщение цинком, магнием и медью (Al). После трех часов выдержки структура практически не изменяется и содержание элементов в твердом растворе стабилизируется (таблица 6.2). Нерастворимая часть фазы Т при этом полностью заменяется на S (Al_2CuMg), что хорошо согласуется с результатами термодинамических расчетов. Содержание основных твердорастворных упрочнителей в сплавах с иттрием и эрбием

несколько меньше из-за образования при кристаллизации нерастворимых интерметаллидов. Параллельно в сплавах должна проходить гетерогенизация с выделением $L1_2$ дисперсоидов фаз Al_3Zr (расчеты в TC), $Al_3(Y,Zr)$ или $Al_3(Er,Zr)$ и $Al_{20}Cu_2Mn_3$ [358,359]. На изображениях СЭМ (рисунок 6.4б,г,е) видно большое количество светлых дисперсных включений в матрице (Al) [359].

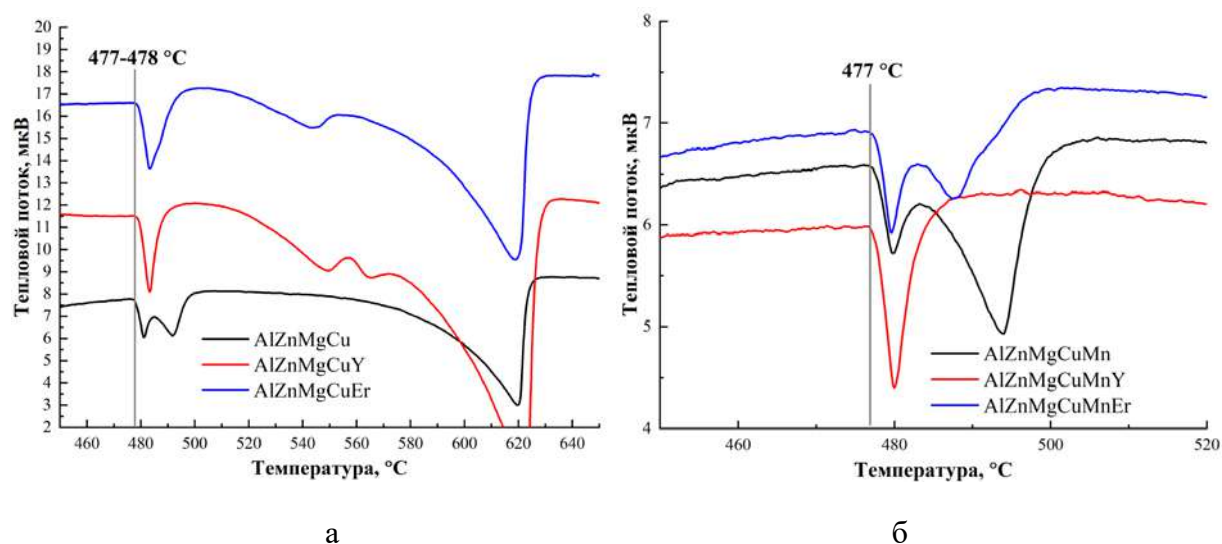
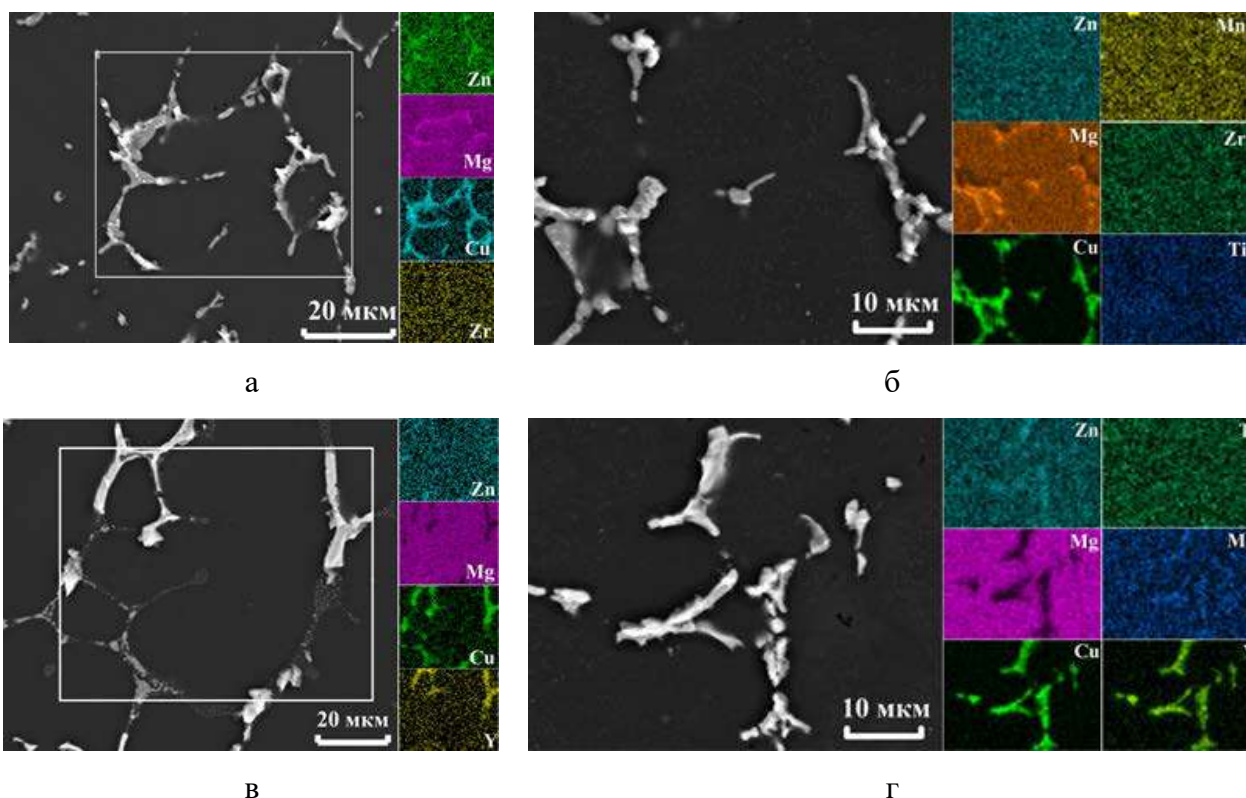


Рисунок 6.3. Данные ДСК нагрева слитков [358,359]



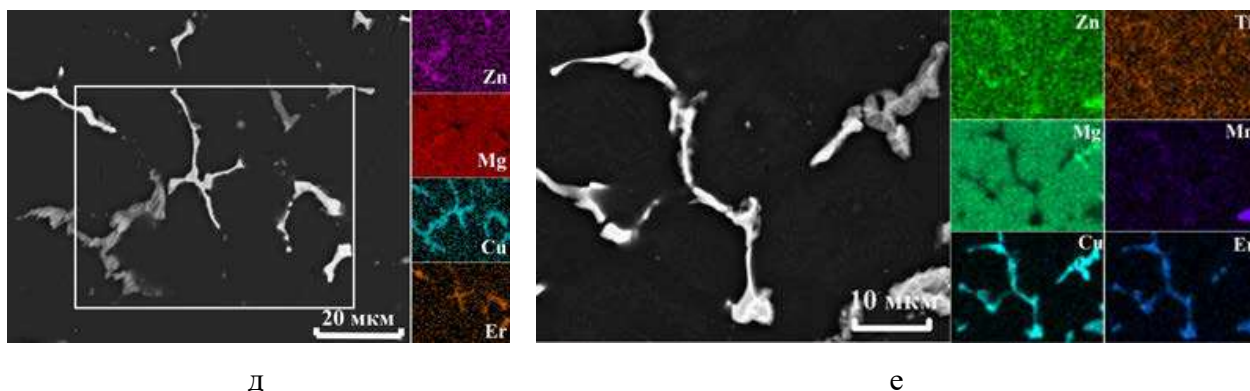


Рисунок 6.4. Микроструктура сплавов AlZnMgCu (а), AlZnMgCuY (б), AlZnMgCuEr (д), AlZnMgCuMn (б), AlZnMgCuMnY (г) и AlZnMgCuMnEr (е) и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области белого прямоугольника (СЭМ) после 3 (а,в,д) и 6 (б,г,е) часов гомогенизации при 465 °С [358, 359]

Таблица 6.2. Эволюция состава (Al) после литья и гомогенизации при 465 °С и закалки [358, 359]

Сплав	Слиток			1 час			3 часа			6 часов		
	Zn	Mg	Cu	Zn	Mg	Cu	Zn	Mg	Cu	Zn	Mg	Cu
AlZnMgCu	3	2,5	0,6	5	4	1	5	4	1,1	5	4	1,1
AlZnMgCuY	3	2,6	0,7	4,9	4,2	1	5	4,4	1	5	4,4	1,1
AlZnMgCuEr	3	2,5	0,7	4,5	4,2	1	4,8	4,3	1	4,9	4,3	1
AlZnMgCuMn	2,7	2	0,6	4,7	3,5	1,1	4,9	3,5	1,3	5	3,5	1,4
AlZnMgCuYMn	3	2,3	0,6	4	3,2	1,1	4,5	3,5	1,2	4,6	3,6	1,4
AlZnMgCuErMn	2,7	1,8	0,6	4,4	3,2	1	4,5	3,5	1,2	4,7	3,5	1,2

Согласно расчетам в ТС упрочнение при старении должно проходить за счет выделения метастабильных модификаций фазы Т (Al,Zn,Mg,Cu) (таблица 6.3). Наличие марганца связывает часть меди в нерастворимые фазы, снижает содержание меди в растворе после закалки и уменьшает расчетную долю продуктов старения (таблица 6.3) [358, 359].

Таблица 6.3. Фазовый состав (Al) сплавов при температурах старения в массовых % (ТС) [358, 359]

Сплав (состав (Al))	120°C		180°C		250°C	
	Т	η	Т	η	Т	η
AlZnMgCu (5Zn-4Mg-1,1Cu)	13,4	-	12,5	-	11,1	-
AlZnMgCuY (5Zn-4,4Mg-1Cu)	14,1	-	12,9	-	11,3	-
AlZnMgCuEr (4,8Zn-4,3Mg-1Cu)	13,7	-	12,5	-	11	-
AlZnMgCuMn(5Zn-3,5Mg-1,4Cu)	11,9	1,3	11,5	0,9	10,5	0,4
AlZnMgCuYMn (4,6Zn-3,6Mg-1,4Cu)	12,9	-	12,2	-	10,8	-
AlZnMgCuErMn (4,7Zn-3,5Mg-1,2Cu)	12,4	-	11,7	-	10,3	-

В сплавах с марганцем и титаном твердость после закалки составляет 105HV, 101HV и 104HV, что выше чем в сплавах AlZnMgCu (98HV), AlZnMgCuY (91HV) и AlZnMgCuEr (88HV). Большая твердость обеспечена выделением дисперсидов фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$ из пересыщенного при кристаллизации (Al), т.е. гетерогенизацией в процессе гомогенизационного отжига перед закалкой. При этом из-за меньшей легированности (Al) в сплавах AlZnMgCuMn, AlZnMgCuMnY и AlZnMgCuMnEr достигается меньший упрочняющий эффект от старения (сплошные линии на рисунке 6.5). Прирост твердости в сплавах с марганцем на 10-20HV меньше чем в сплавах без марганца и титана, но кинетика старения не имеет существенных отличий [358, 359].

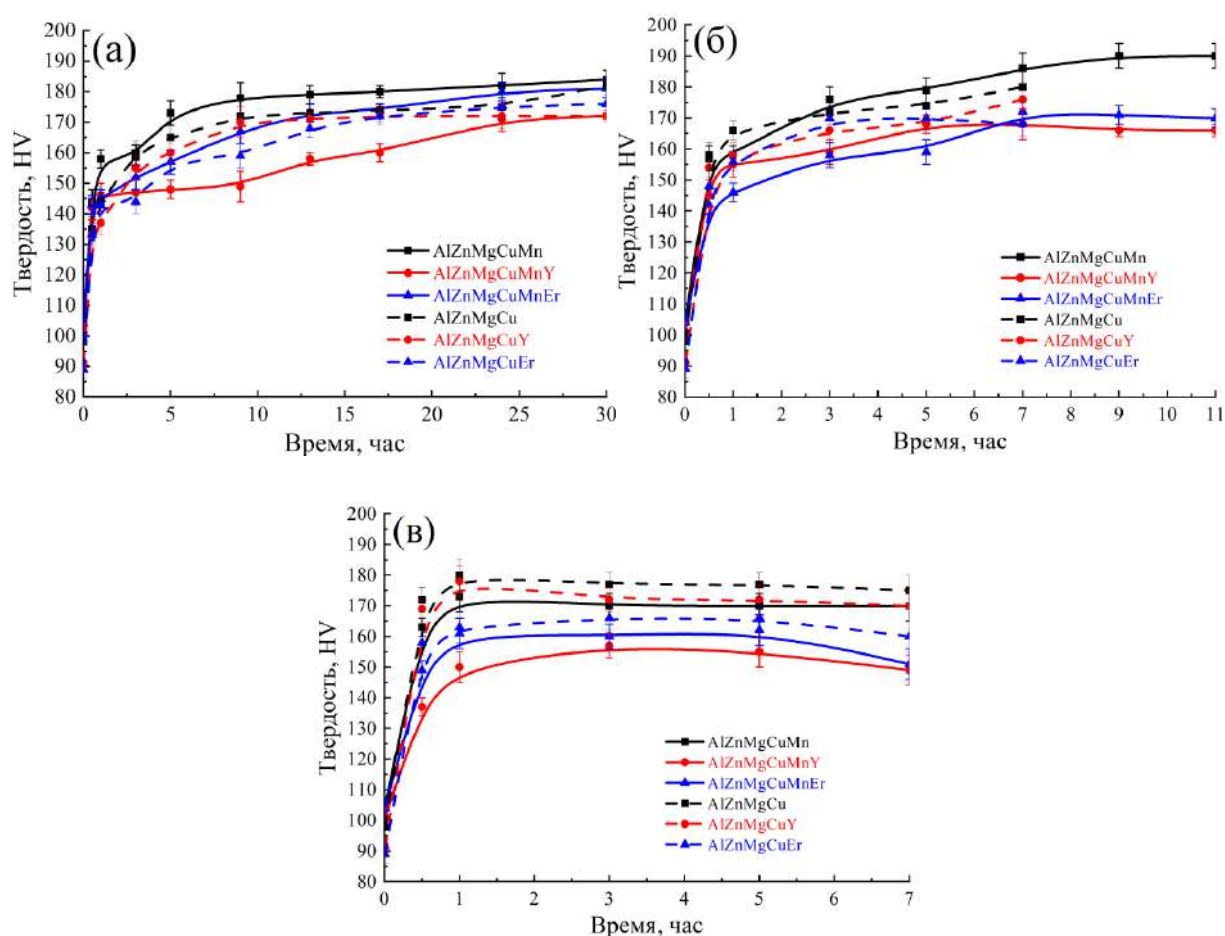


Рисунок 6.5. Зависимости твердости HV от времени старения при 120°C (а), 150°C (б) и 180°C (в) после закалки с 465 °C с гомогенизацией в течение 3 часов [358]

После 3 часов гомогенизации при 465 °C, закалки и старения при 180 °C в течение 3 часов образцы сплавов испытаны на сжатие при разных температурах (таблица 6.4). Предел текучести новых при комнатной температуре находится на уровне 420-4670 МПа,

снижаясь до 237—295 МПа при 250 °С. При этом сплавы с Y или Er имеют незначительно меньший предел текучести, что связано с меньшей легированностью алюминиевого твердого раствора цинком, магнием и медью. Однако сплавы с Y или Er имеют лучшие литейные свойства. ПГ по карандашной пробе новых сплавов с Y или Er составляет 14 мм против 16 мм у сплавов них. Все сплавы имеют высокий предел текучести при 300-350 °С [358, 359]. Основным недостатком новых композиций низкая пластичность – на образцах на сжатие наблюдались трещины на поверхности.

Таблица 6.4. Предел текучести (МПа) после сжатия при 20-350 °С разных температурах после закалки и старения [358, 359]

Сплав	20 °С	200 °С	250 °С	300 °С	350 °С
AlZnMgCu	435±10	360±5	295±5	175±10	92±5
AlZnMgCuY	420±15	335±15	265±5	167±5	95±5
AlZnMgCuEr	460±15	335±15	285±5	162±5	89±5
AlZnMgCuMn	470±10	322±5	290±15	177±5	105±10
AlZnMgCuZrYMn	467±15	320±10	263±5	178±5	91±5
AlZnMgCuErMn	462±20	305±5	237±10	180±5	101±5

Сплавы AlZnMgCu, AlZnMgCuY и AlZnMgCuEr с наибольшим содержанием легирующих элементов растрескивались при холодной прокатки. В сплавах с марганцем AlZnMgCuMn, AlZnMgCuYMn и AlZnMgCuErMn примерно на 1% меньше суммарное содержание Zn/Mg/Cu, что обеспечило им небольшую технологическую пластичность. В результате после гомогенизации при 465 °С в течение 3 часов слитки прокатаны с 20 до 2 мм при 440 °С с обжатиями менее 1 мм и при комнатной температуре с 2 до 1 мм с шагом 0,2 мм. [360].

При низкотемпературной отжиге листов при 120-180 °С (рисунок 6.6) протекали два конкурирующих процесса - возврат и полигонизация должны приводить к разупрочнению, а возможный распад пересыщенного твердого раствора зафиксированный после горячей прокатки к росту твердости. В результате после низкотемпературного отжига при 120-150 °С в сплавах AlZnMgCuMn и AlZnMgCuMnY можно отметить незначительный рост твердости. В сплаве AlZnMgCuMnEr разупрочнение перекрывает эффект от старения и твердость снижается на 5-10HV. Увеличение температуры отжига до При 180 °С полигонизация преобладает над старением и твердость снижается незначительно и стабилизируется. После испытаний на растяжение листов сплавов AlZnMgCuMn и AlZnMgCuMnEr в отожженном в течение 1 часа при 120-150 °С состояниях достигнут высокий предел текучести 417-456 МПа при небольшой пластичности (2-5,2 %) [360].

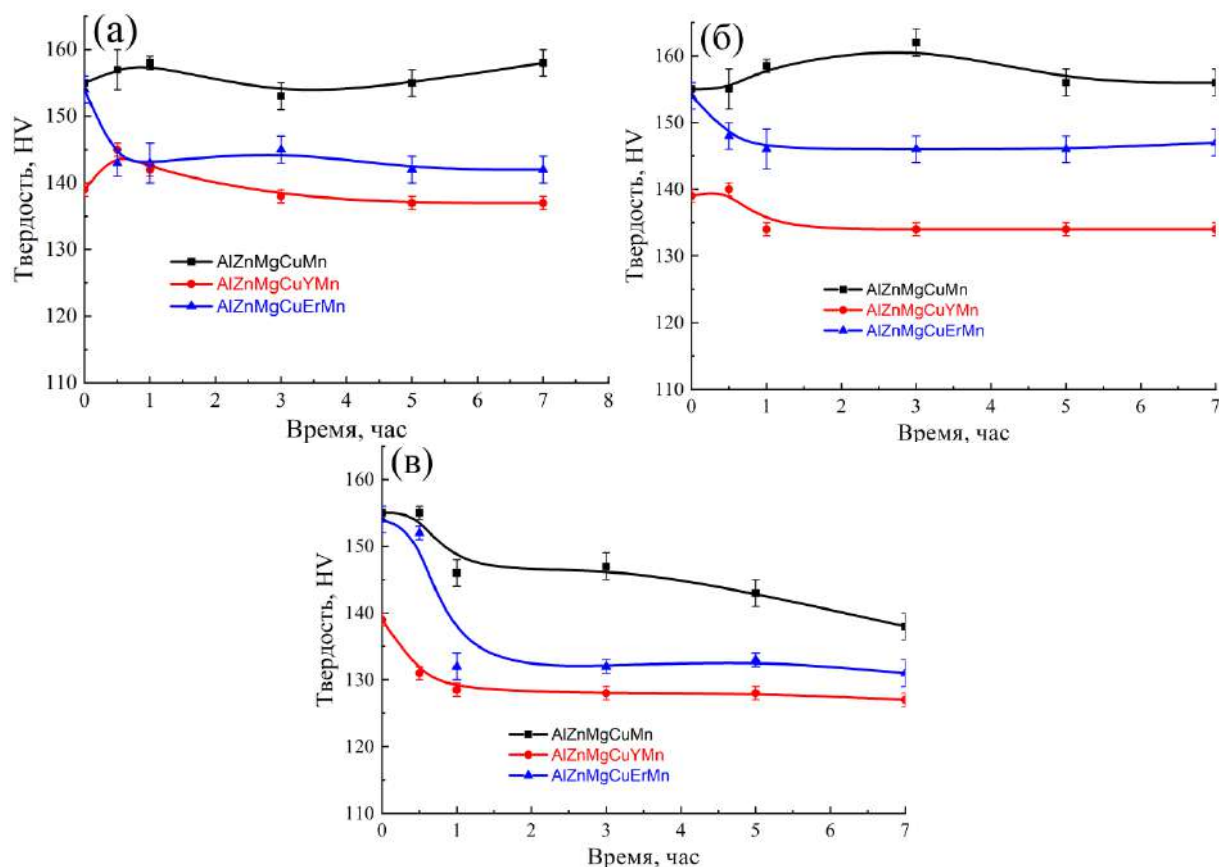


Рисунок 6.6. Зависимости твердости HV от времени отжига листов при 120°C (а), 150°C (б) и 180°C (в) [360]

Рекристаллизация в исследованных сплавах протекает в интервале 300-350 °C (рисунок 6.7). После 1 часа отжига при 350°C в сплаве AlZnMgCuMn без РЗМ (рисунок 6.7а) структура полностью рекристаллизованная со средним размером зерна 10 мкм, а в сплавах с РЗМ частично рекристаллизованная структура со средним размером зерна 5 мкм (рисунок 6.7б,в). Структурные изменения подтверждаются меньшей твердостью сплава AlZnMgCuMn после отжига при 350°C в сравнение со сплавами с РЗМ (рисунок 6.8). Диспресоидообразующие Y и Er повышают плотность выделения дисперсоидов при гомогенизации и повышают температуру начала рекристаллизации. Отжиг в течение 15 минут при температуре гомогенизации 465°C перед закалкой и последующим старением формирует в сплавах однородную рекристаллизованную структуру (рисунок 6.6г-е) [360].

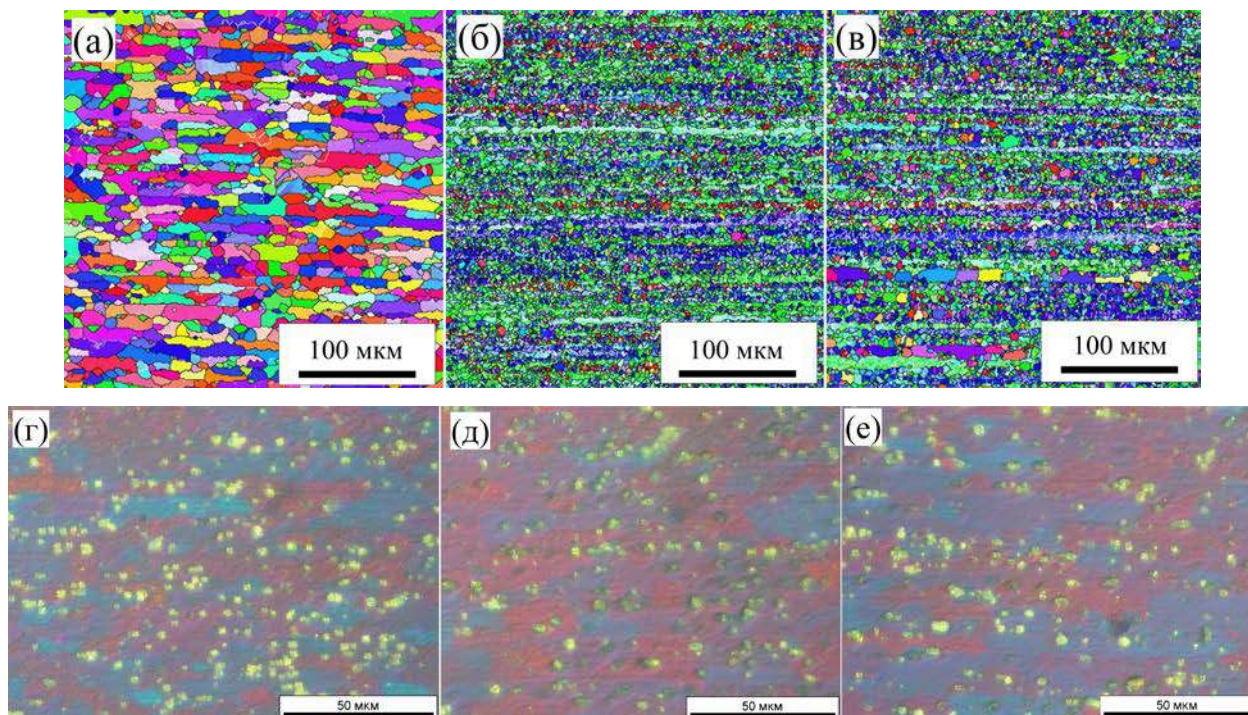


Рисунок 6.7. Зеренная структура листов сплавов AlZnMgCuMn (а,г), AlZnMgCuY Mn (б,д) и AlZnMgCuErMn (в,е) (направление прокатки слева направо) после 1 часа (а-в) при 350°C и 0,25 часа (г-е) отжига при 465°C [360]

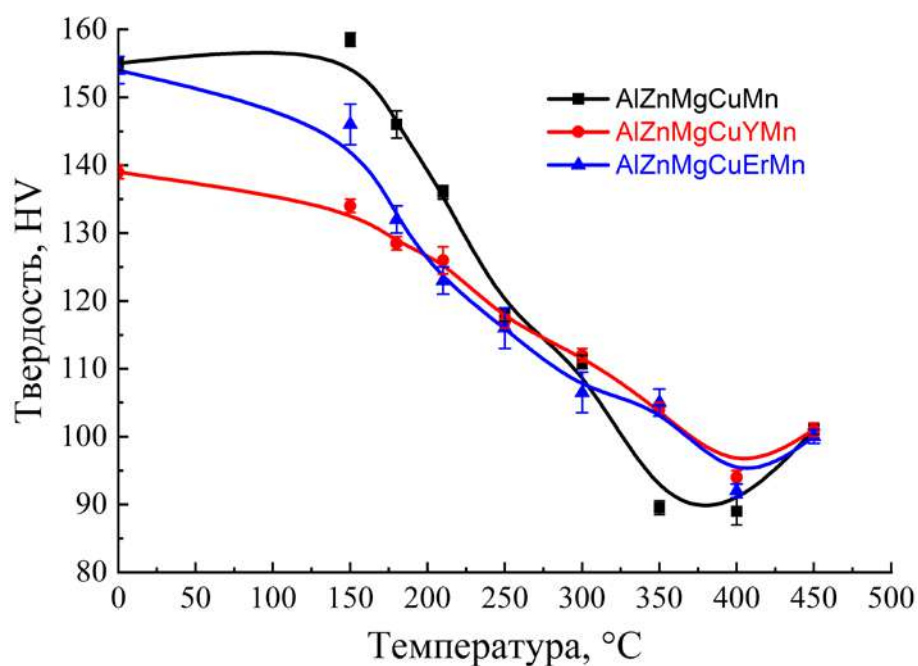


Рисунок 6.8. Зависимости твердости листов от температуры отжига в течение часа [360]

После 15 минут рекристаллизационного отжига при 465°C и закалки листы состарены при 120 и 150°C (рисунок 6.9). Зависимости твердости от времени старения имеют качественно тот же характер, что и аналогичные зависимости для старения после литья и закалки (рисунок 6.5). Новые сплавы AlZnMgCuYMn и AlZnMgCuErMn после прокатки, рекристаллизационного отжига, закалки и старения при 120°C в течение часа демонстрируют высокие прочностные свойства при отличной пластичности: предел текучести не менее 405 МПа, предел прочности не менее 520 МПа, а относительное удлинение не менее 9% (таблица 6.5). Свойства новых сплавов существенно выше свойств свариваемых 1915 и 1925 и находятся на уровне свойств высокопрочных сплавов, таких как плакированные листы В95А и прутки В95 [ГОСТ, 360] .

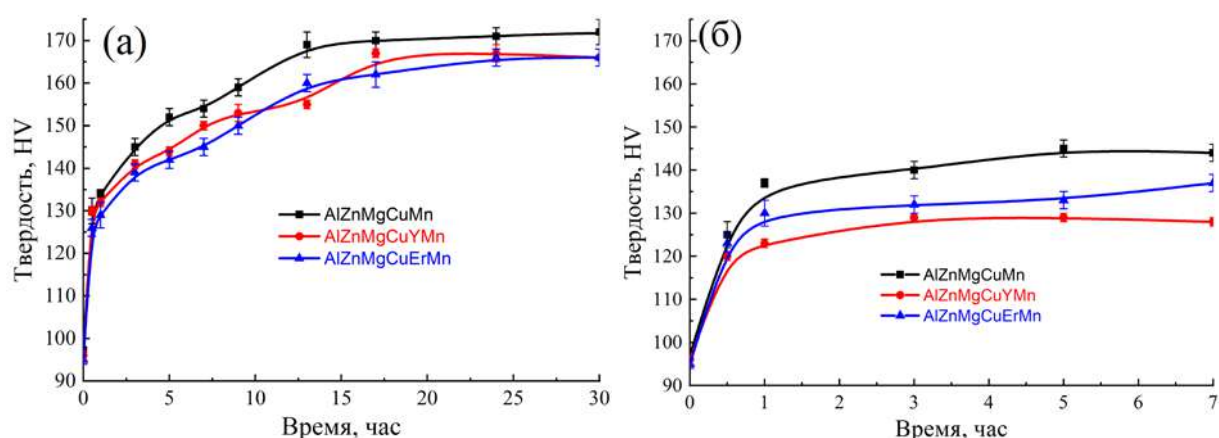


Рисунок 6.9. Твердость листов после 15 мин отжига при 465°C, закалки старения при 120°C (а) и 150°C (б) в течение разного времени [360]

Таблица 6.5. Механические свойства на растяжение после прокатки, закалки и старения [360]

Режим старения	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
	AlZnMgCuMn			AlZnMgCuMnY			AlZnMgCuMnEr		
120°C, 16 ч	447±7	538±1	11±1,5	414±8	526±2	10,5±1,5	419±4	522±1	10,5±1,5
150°C, 5 ч	367±7	496±1	11,8±0,7	350±2	475±15	12±1	349±1	492±5	13,8±0,5

6.2 Новые литейные и деформируемые сплавы Al-(2,5-4)Zn-(2,5-4)Mg-(2,5-4)Cu-PЗМ-(Cr)

6.2.1 Обоснование оптимизации составов новых сплавов

После анализа структуры и свойств сплавов Al-4,5Zn-4,5Mg-2,5Cu-PЗМ с добавкой Mn определен, по сути, единственный их недостаток - низкая технологическая пластичность, связанная с высоким содержанием основных твердорастворных упрочнителей Zn/Mg/Cu и интерметаллидов в структуре [358-360]. Именно марганец, связывая часть меди в новые нерастворимые интерметаллиды фазы $Al_{25}Cu_4Mn_2PЗМ$ кристаллизационного происхождения, приводит к избытку фаз в структуре и, в дополнение снижает эффект от старения из-за того же связывания меди [359].

В результате, оптимизация составов новых композиций основана на удалении марганца и замене его на хром в самых малолегированных составах. Содержание основных легирующих элементов Zn/Mg снижено, а меди повышено до их уровня. В результате выделены две группы сплавов содержанием Zn/Mg/Cu по 3-4% и по 2,5-3,5% с добавкой 0,2%Cr. Новые сплавы выплавлены на технически чистом Al марки А7. Составы всех композиций приведены в таблице 6.6 [361-366].

Таблица 6.6. Составы новых сплавов Al-(2,5-4)Zn-(2,5-4)Mg-(2,5-4)Cu-PЗМ-(Cr) [361-366]

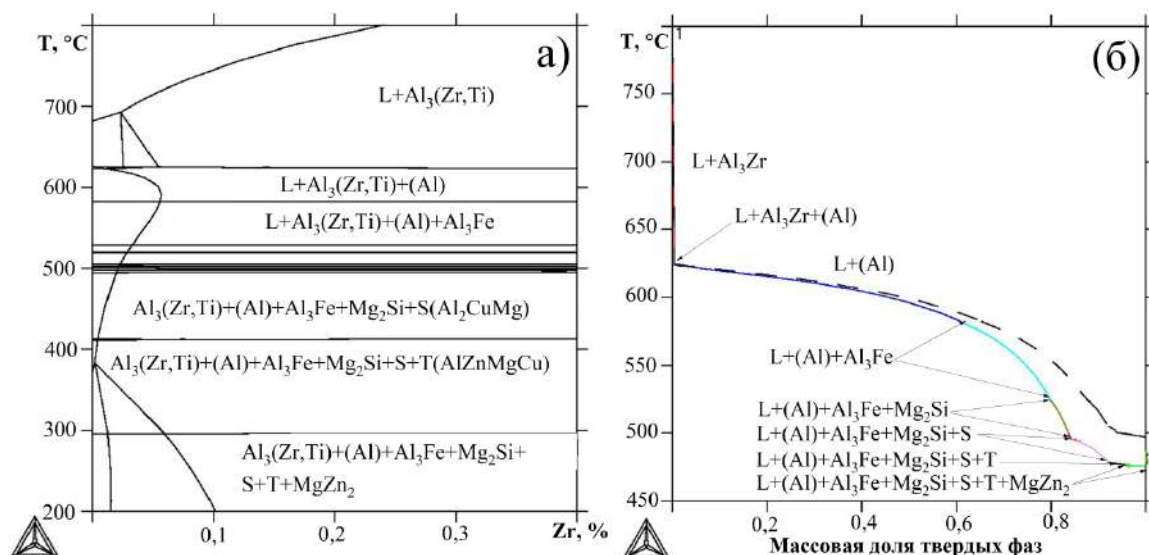
Обозначение сплава	Zn	Mg	Cu	Zr	Fe и Si	Ti	Y	Er	Cr
Al4Zn4Mg4Cu	3,6-3,8	3,5-3,8	3,5-4,4	0,2	по 0,15	0,1	-	-	-
Al4Zn4Mg4CuY	4,1	3,7-3,8	4,0-4,2				1,1	-	
Al4Zn4Mg4CuEr	4,0-4,3	3,8-4,0	3,8-3,9				-	1,8-2,1	
Al3Zn3Mg3Cu	2,6-3,0	2,6-2,7	2,9-3,1				-	-	
Al3Zn3Mg3CuY	3,0-3,3	2,8-3,0	2,8-3,0				0,4-0,6	-	
Al3Zn3Mg3CuEr	2,8-3,0	2,7-3,0	2,9-3,0				-	1,4	
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr	2,9-3,1	2,9-3,1	3,2-3,4				0,9-1,1	-	0,2
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr	3,0-3,5	2,9-3,1	3,1-3,8				-	1,5-1,8	
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr	2,6-2,8	2,6	2,5-2,8				0,3-0,6	-	
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr	2,5-2,7	2,5-2,6	2,5-2,8				-	1,1-1,6	

По результатам термодинамических расчётов (рисунок 6.10 и таблица 6.7) политермических разрезов и неравновесной кристаллизации в системах Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Ti-Fe-Si-(Cr) проанализирован примерный фазовый состав сплавов при температурах гомогенизации, старения, а также рассчитан ПГ по ранее разработанной модели [370].

При неравновесной кристаллизации рассматриваемых сплавов согласно модели, заложенной в программу ТС, полностью успевает проходить диффузия в жидкой фазе, что приводит к кристаллизации первичных интерметаллидов Al_3Zr , $Al_3(Zr,Ti)$ и Al_7Cr . Однако

в реальных условиях кристаллизации при больших скоростях образование этих фаз обычно подавлено. Поэтому первично образуются дендриты алюминиевого твердого раствора, а кластеры фаз Al_3Zr , $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Ti})$ играют роль подложек для них. После первичных кристаллов (Al) образуются фазы с примесями Fe и Si: Al_3Fe , Mg_2Si , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. Кристаллизация завершается образованием фаз $\text{S}(\text{Al}_2\text{CuMg})$, $\text{T}(\text{AlZnMgCu})$ и MgZn_2 , которые и определяют температуру неравновесного солидуса сплавов равную 475°C . При температуре ниже равновесного солидуса, согласно политермическим разрезам, в равновесии с (Al) остаются фазы образованные примесями, фаза S и должны образоваться дисперсоиды фаз $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Ti})$ или $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Ti})$ и $\text{E}(\text{Al}_{18}\text{Mg}_3\text{Cr}_2)$ [361, 362, 364, 366].

Для всех композиций по величине расчётного ЭИК, как разница между температурой образования 65% твердых фаз и неравновесным солидусом, рассчитан ПГ. Расчетный ПГ закономерно увеличивается с увеличением ЭИК, который, в свою очередь, увеличивается при уменьшении содержания Zn/Mg/Cu. Расчетный ПГ составляет 12,5-14 мм, что согласуется с экспериментально определённым для сплавов с 3 и 4% Zn/Mg/Cu. Экспериментально определённый ПГ для сплавов Al4Zn4Mg4CuY и (Al4Zn4Mg4CuEr) еще меньше и составил 12 мм, а для сплавов с 2,5-3,5% Zn/Mg/Cu – 14-12 мм. Легирование РЗМ, как и прогнозировалось, повышает литейный свойства, согласно снижению склонности к образованию трещин кристаллизационного происхождения. По уровню ПГ новые сплавы соответствуют медистым силуминам и новому литейному сплаву АЦ7Мг3Н4 [361, 362, 364-366].



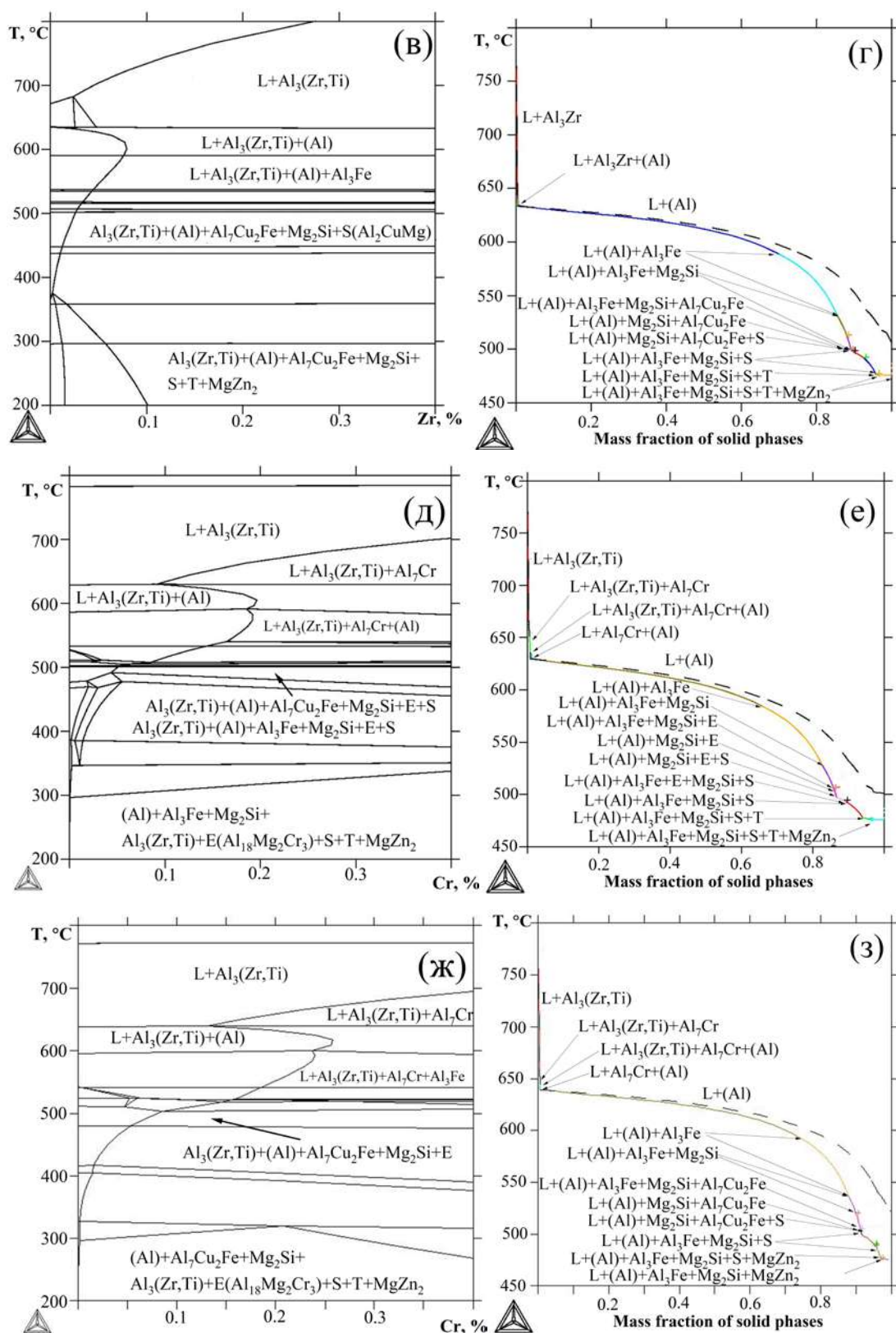


Рисунок 6.10. Политермические разрезy (а,в,д,ж) и кривые неравновесной кристаллизации (пунктирная линия – равновесная кривая) (б,г,е,з) для сплавов $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{Cu}$ (а,б), $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ (в,г), $\text{Al}_3.5\text{Zn}_3.5\text{Mg}_3.5\text{CuCr}$ (д,е) и $\text{Al}_2.5\text{Zn}_2.5\text{Mg}_2.5\text{CuCr}$ (ж,з) [361, 362, 364, 366]

Таблица 6.7. Расчетные температуры ликвидуса, равновесного и неравновесного солидуса, температуры образования 65% твердых фаз, ЭИК и ПГ [361-362, 364-366]

Сплав	$T_{лик}, ^\circ C$	$T_{сол}, ^\circ C$	$T_{65\%}, ^\circ C$	$T_{нс}, ^\circ C$	ЭИК, $^\circ C$	ПГ _{расч} , мм
Al4Zn4Mg4Cu	773	497	573	475	98	12,5
Al3Zn3Mg3Cu	761	505	595	475	120	14
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuCr	770	502	590	475	105	13
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuCr	756	521	606	475	131	14

6.2.2 Зеренная структура слитков

Сплавы с 4 и 3,5% Zn/Mg/Cu позиционируются как литейные – имеют меньший показатель горячеломкости, а сплавы с 3 и 2,5% Zn/Mg/Cu – деформируемые, однако обладающие высокими литейными свойствами. Слитки всех сплавов получены литьем в медную водоохлаждаемую изложницу (МИ) и в стальную изложницу (СИ), в которых реализуются разные скорости охлаждения при кристаллизации. Слитки из МИ использованы для прокатки, а слитки из СИ для выточки образцов для определения свойств при растяжении при разных температурах.

Дополнительное модифицирование зеренной структуры при легировании иттрием или эрбием приводит к улучшению технологичности при литье. Средний размер зерна в слитке СИ сплава Al4Zn4Mg4Cu составляет 150 ± 20 мкм (рисунок 6.11). В сплавах с 4% Zn/Mg/Cu 42-50 мкм, а с 3% Zn/Mg/Cu - 90-100 мкм. Как известно, снижение температуры ликвидуса приводит к образованию большего количества стабильных зародышей зерна, т.е. измельчению зеренной структуры, что и реализуется в сплавах с большим содержанием Zn/Mg/Cu. Способность РЗМ замещать атомы Zr в решетке Al_3Zr , приводит к повышению плотности кластеров-подложек при кристаллизации, что и объясняет меньшее зерно в сплавах с РЗМ. Данные эффекты обсуждены ранее на примере магналиев и сплавов Al-Cu-РЗМ в Главах 4-5. Небольшие отличия в скорости охлаждения в СИ и в МИ (рисунок 6.12) не оказали влияния на размер зерна в сплавах с 3% Zn/Mg/Cu: для сплава Al3Zn3Mg3Cu - 100 ± 15 мкм, для сплавов с РЗМ – 45-90 мкм. Как отмечено другими авторами, хром вместе с другими модификаторами может оказывать влияние на размер зерна слитков. Существенное измельчение зерна сплава Al-Zn-Mg-Cu достигнуто при легировании 0,2Cr, 0,2Mn, 0,14Zr, 0,03Ti [380]. В работе [380] влияние хрома и марганца объяснили снижением поверхностного натяжения на поверхности расплав / $Al_3(Ti_x, Zr_{1-x})$ (Al_3Ti , Al_3Zr). В работах [381, 382] показан повышенный эффект модифицирования при введении хрома, который объяснен образованием первичных

кристаллов фазы $\text{Al}_{75-80}\text{Cu}_{10-12}\text{Er}(\text{Ti})_{3-4}\text{Cr}_7$, которые могли выступить дополнительными центрами зарождения дендритов (Al) [361,362,364,366].

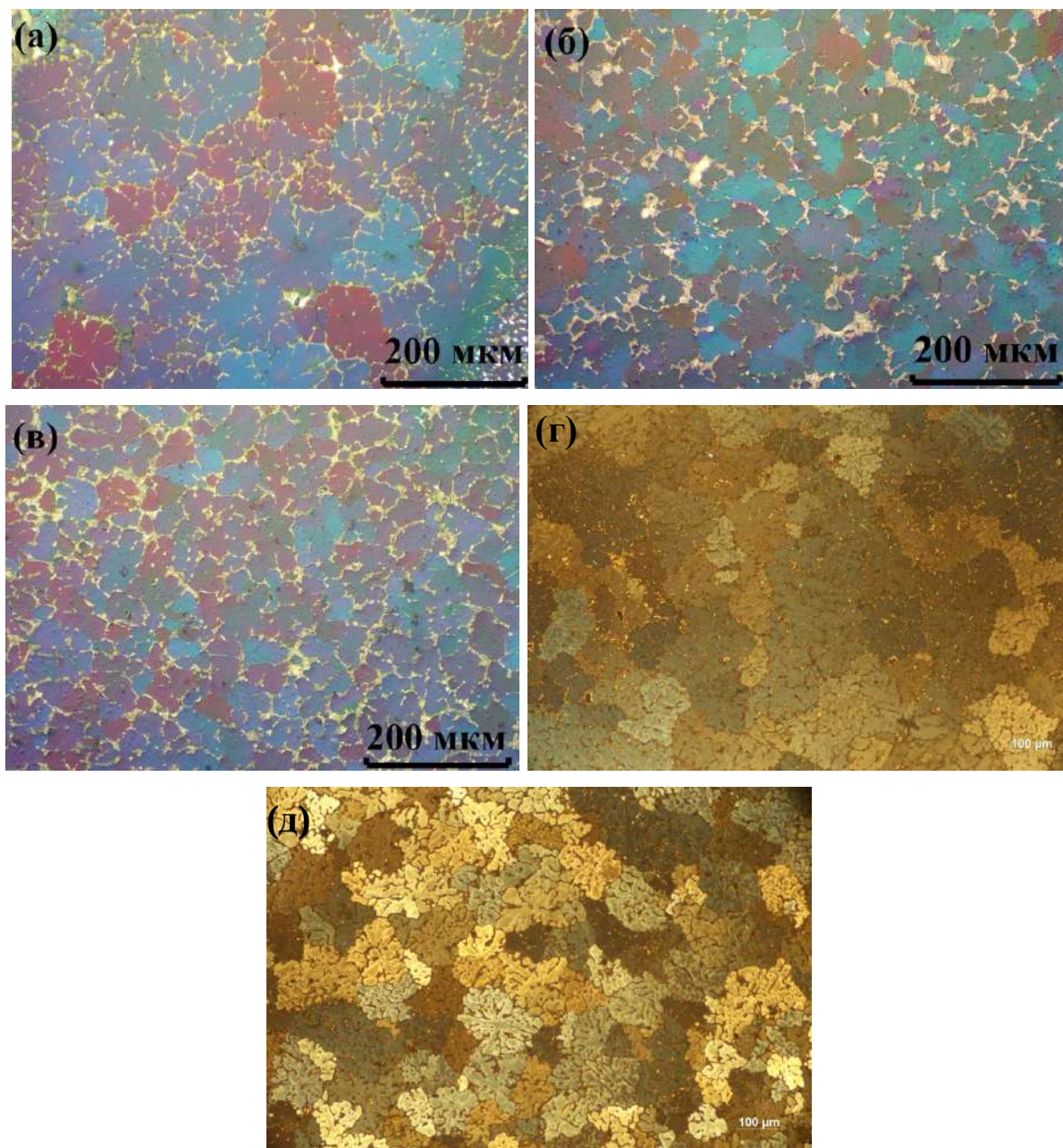


Рисунок 6.11. Зеренная структура слитков сплавов $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{Cu}$ (а), $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuY}$ (б) и $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuEr}$ (в) $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ (г) и $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuErCr}$ (д), отлитых в СИ (ОМ) [361, 364]

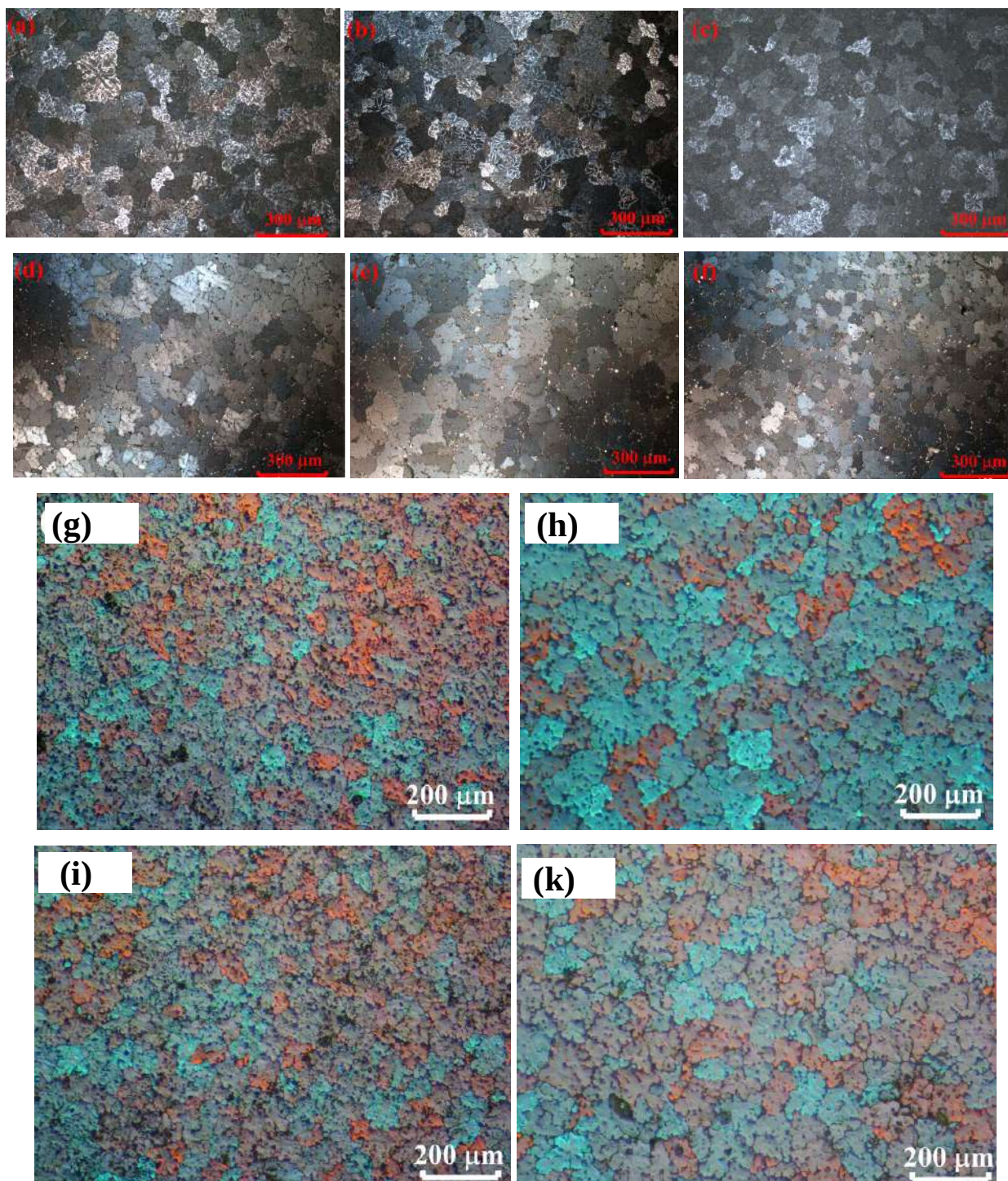


Рисунок 6.12. Зеренная структура слитков сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ (a,d), $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ (b,e) и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ (d,f), $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuYCr}$ (g,h) и $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuErCr}$ (i,k) (a-c,g,i - МИ, d-f, h,k - СИ) (ОМ) [362]

6.2.3 Фазовый состав слитков

Авторами работы [371] было показано, что различия в размере дендритной ячейки в достаточно широком диапазоне могут не оказывать существенного влияния на

механические свойства сплавов. На примере сплава $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ показано как изменился размер дендритной ячейки с изменением скорости охлаждения при кристаллизации в СИ и МИ. Размер дендритной ячейки в слитке СИ составил 22 ± 4 мкм а в слитке МИ - 12 ± 3 мкм (МИ, рисунок 6.13) [362].

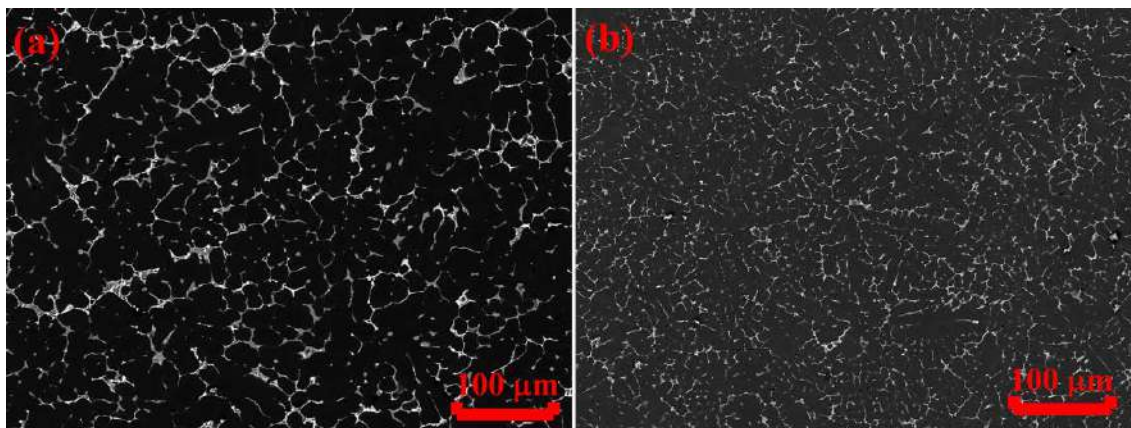
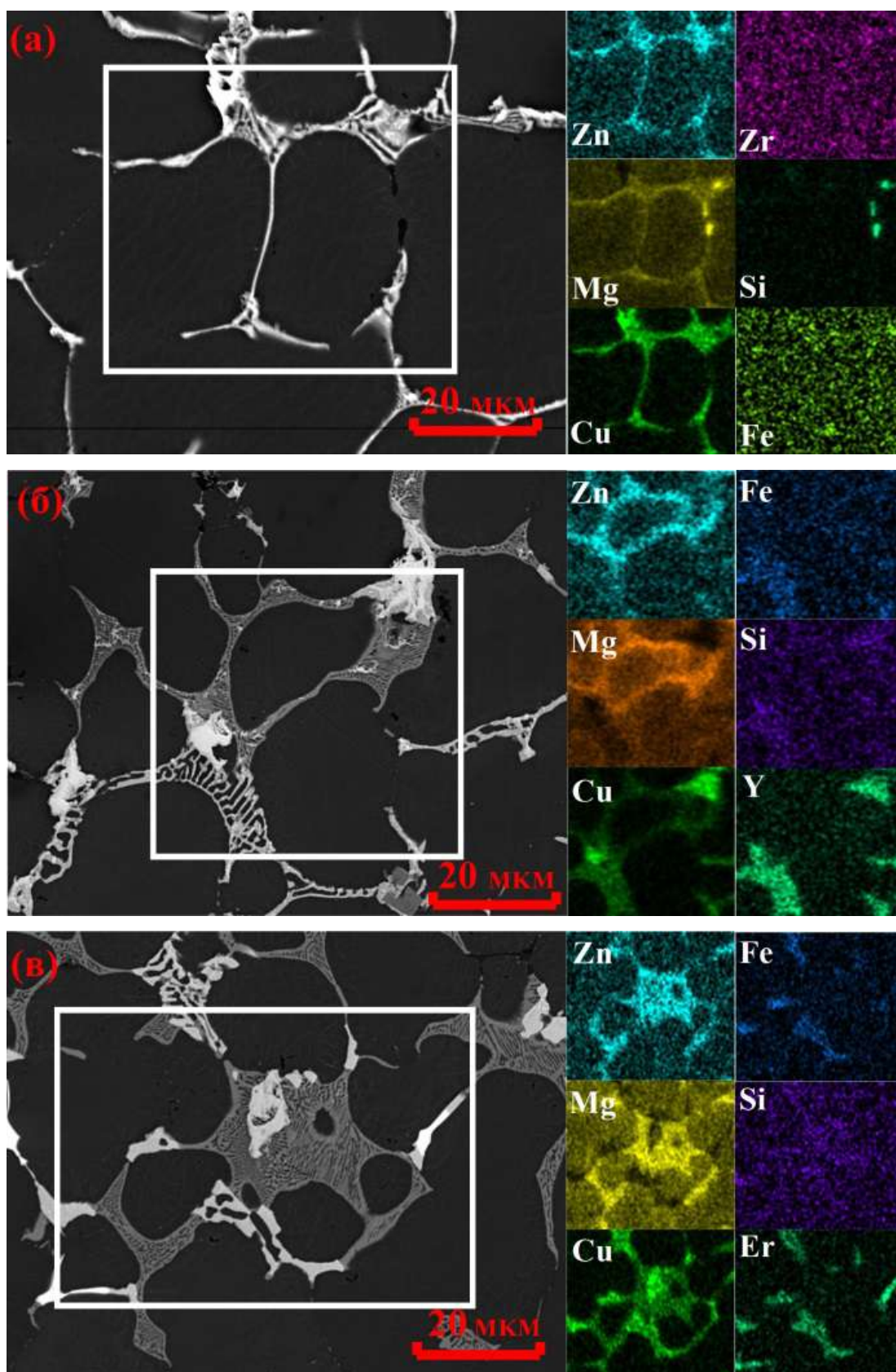


Рисунок 6.13. Микроструктура слитков СИ (а) и МИ (б) сплава $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ (СЭМ) [362]

Фазовый состав сплавов с 4% Zn/Mg/Cu практически не отличается от фазового состава сплавов без марганца, рассмотренных в пункте 6.1. При этом для сплавов $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{Cu}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ фазовые составляющие отлично согласуются с результатами термодинамических расчетов в пункте 6.2.1: в структуре представлены фазы Т, Mg_2Si и Al_3Fe (рисунок 6.14а) [361,362].

В сплавах с РЗМ примесь железа полностью растворяется в фазах $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{PЗМ}$, а кремния образует только фазу Mg_2Si (рисунок 6.14б-д). Отмечено в структуре также наличие отдельных частиц фаз $(\text{Al,Cu})_{11}\text{Y}_3$, Al_3Er . **Примеси железа и кремния не являются вредными при легировании сплавов иттрием или эрбием и не приводят к образованию игольчатых частиц фаз с РЗМ** [361, 362, 364, 366], которые встречали ранее при анализе фазового состава силуминов с малыми добавками РЗМ в Главе 4.

Хром в сплавах распределяется между (Al) и первичными компактными кристаллами сложной многокомпонентной фазы размером до 20 мкм. Состав первичных кристаллов представлен в таблице 6.8. Проанализировав все возможные варианты замещения атомов разных элементов в решетке интерметаллидов и возможные тройные фазы согласно фазовым диаграммам [26, 27, 383-388], формула первичных кристаллов была записана как $(\text{Al,Zn,Cu})_{(100-x-2y)}(\text{PЗМ,Ti})_x\text{Mg}_y\text{Cr}_y$. По составу фаза близка к фазе $\text{E}(\text{Al}_{18}\text{Mg}_3\text{Cr}_2)$, но содержит большое количество Ti и РЗМ.



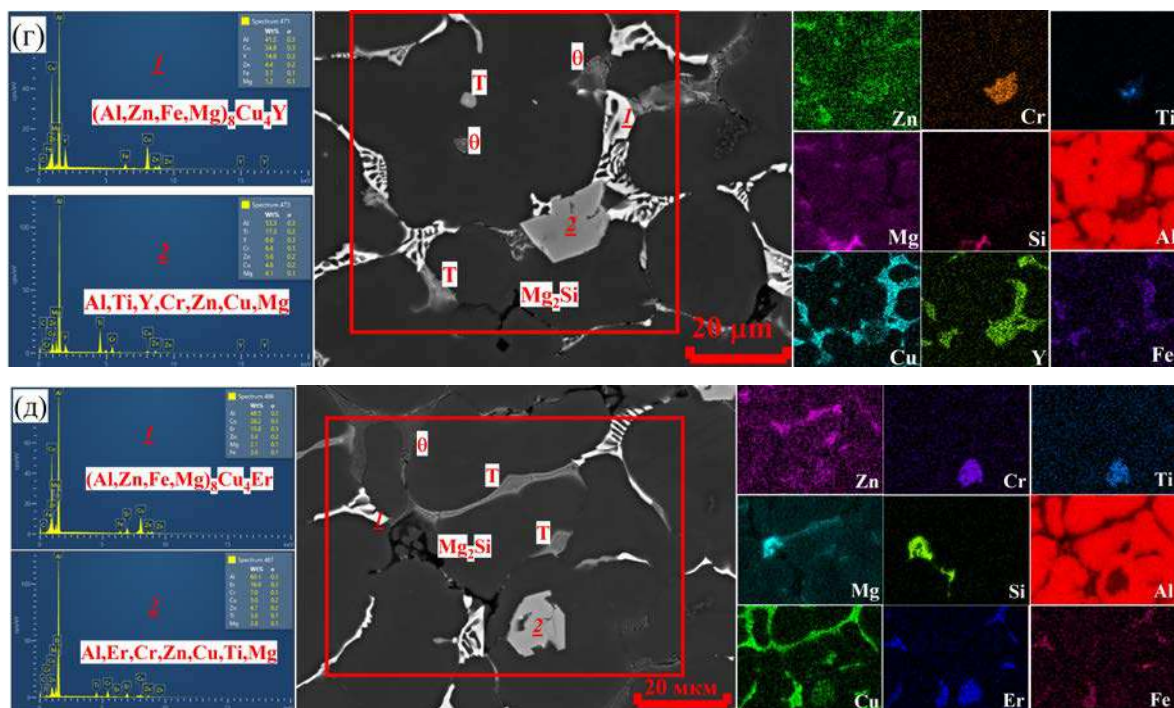
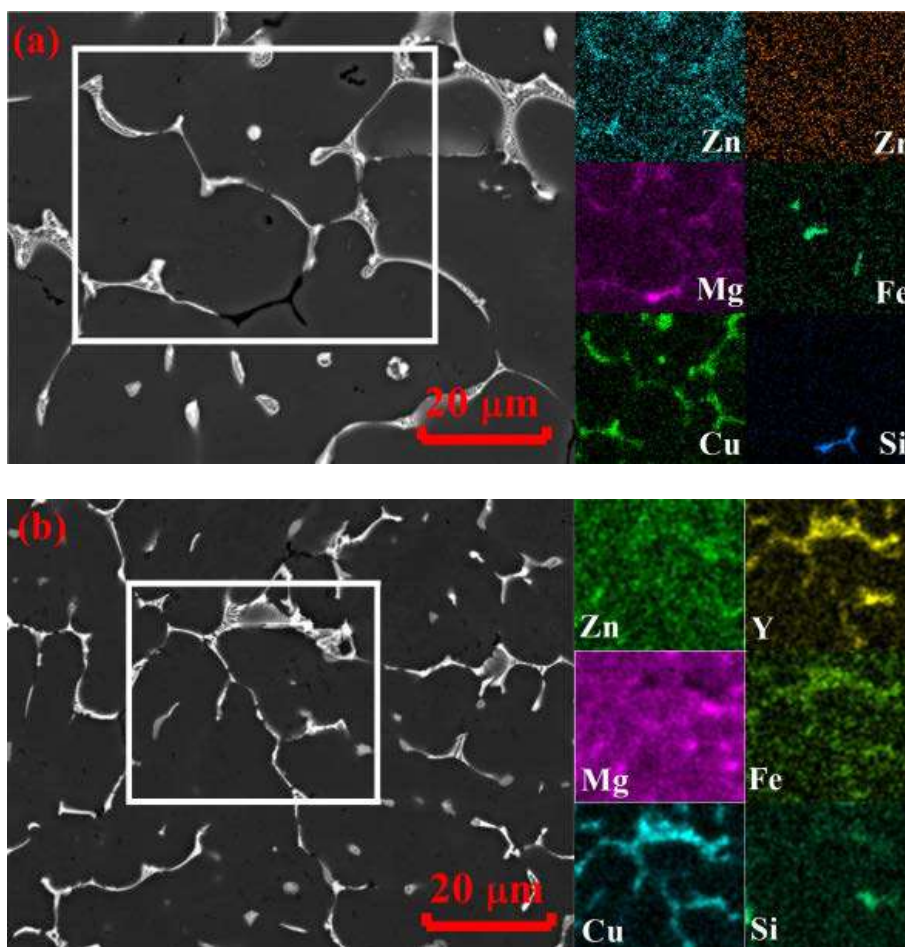


Рисунок 6.14. Микроструктура слитков сплавов Al₄Zn₄Mg₄Cu (а), Al₄Zn₄Mg₄CuY (б) и Al₄Zn₄Mg₄CuEr (в), Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuYCr (г) и Al_{3.5}Zn_{3.5}Mg_{3.5}CuErCr (д) (СЭМ) [361, 364]



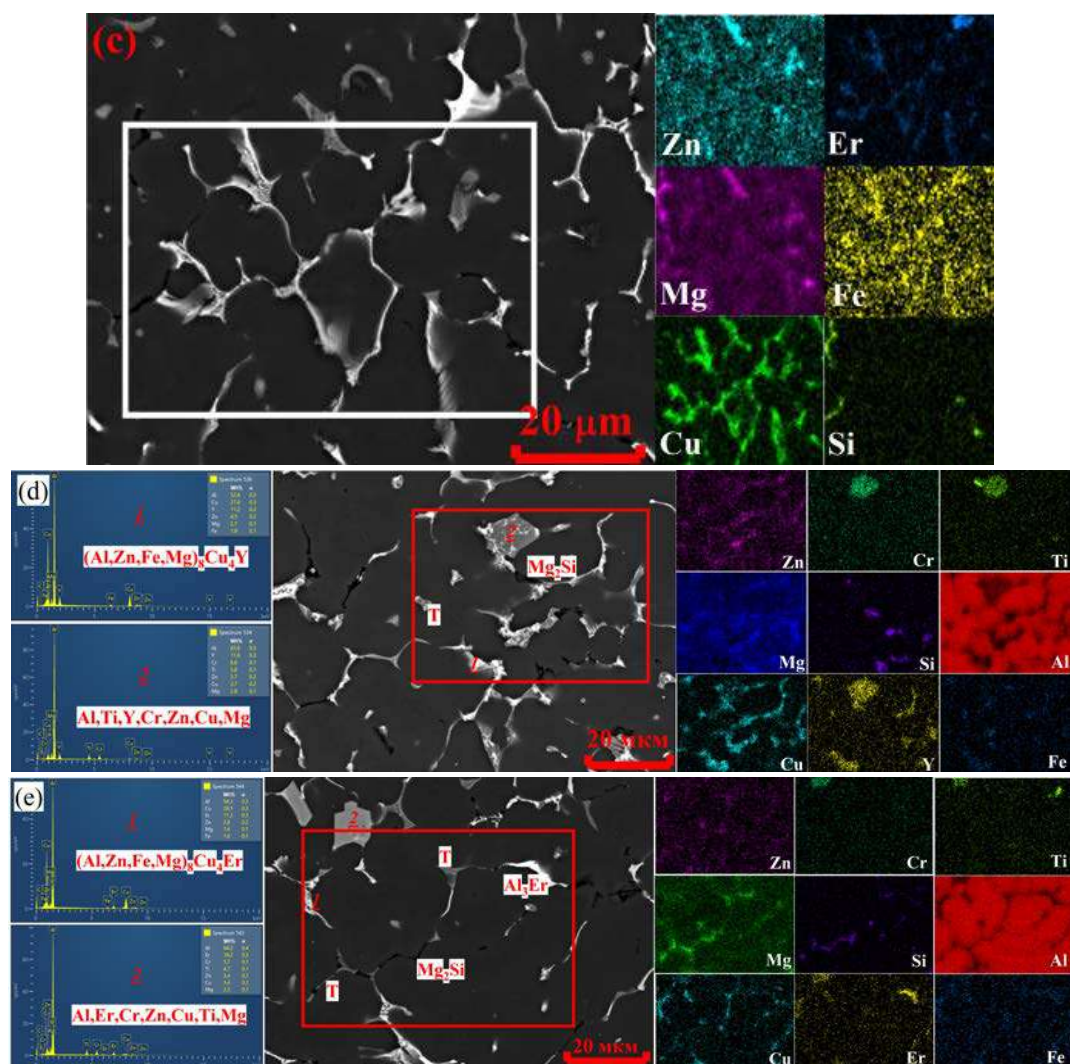


Рисунок 6.15. Микроструктура слитков сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ (a), $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ (b) и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ (c), $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuYCr}$ (d) и $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuErCr}$ (e) (СЭМ) [362, 366]

Таблица 6.8. Состав первичных кристаллов интерметаллидов (СЭМ) [364]

Сплав	Содержание элемента в масс. %					
	Zn	Mg	Cu	Ti	Cr	Y/Er
сплавы с Y	3,4-4,7	2,8-4,1	3,7-4,6	5,8-17,3	6,4-6,8	8,8-11,6
сплавы с Er	3,4-4,7	2,5-2,8	3,4-5	3,6-4,7	5,7-7	16,2-16,9

Согласно данным ДСК температура солидуса сплавов с 4% Zn/Mg/Cu составляет 477°C (рисунок 6.16a), а для сплавов с 3,5% Zn/Mg/Cu - 477°C (рисунок 6.16б,в). Процесс плавления хорошо согласуется с термодинамическими расчетами в пункте 6.2.1. Два первых пика на кривых нагрева соответствуют протеканию реакций с плавлением фаз S и T. Затем при температурах примерно 520-530°C начинают плавятся фазы, образованные

примесями, Al_3Fe (для сплавов без рЗМ) и Mg_2Si , а для сплавов с рЗМ последние пики перед плавлением (Al) пики до 600°C соответствуют плавлению фаз с рЗМ [361, 364]. Для сплавов с 3,5% Zn/Mg/Cu, как будет показано далее, в процессе гомогенизации слитка при 470°C происходит растворение неравновесной доли фаз, приводящее к повышению температуры солидуса до $487\text{--}489^\circ\text{C}$. Гомогенизация на второй ступени при 480°C не приводит к полному растворению Т фазы - пик ее плавления присутствует на третьей кривой (рисунок 6.16,б,в) [364].

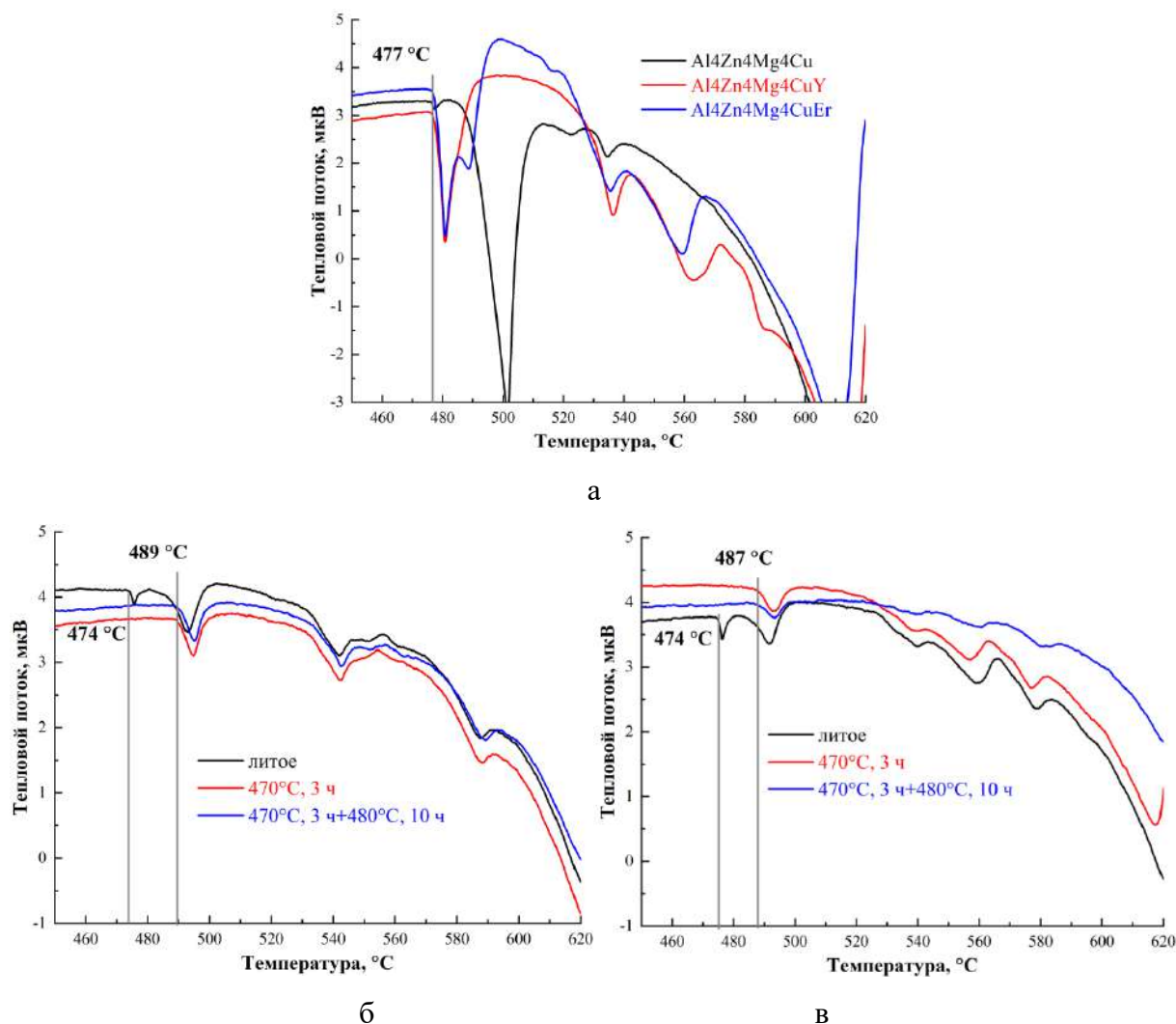


Рисунок 6.16. ДСК кривые нагрева слитков сплавов $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{Cu}$, $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuY}$ и $\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuEr}$ (а), $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ (б) и $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuErCr}$ (в) [361, 364]

Поведение при плавлении сплавов с 3% Zn/Mg/Cu не сильно отличается от сплавов с 3,5 и 4% Zn/Mg/Cu (рисунки 6.16 и 6.17). Солидус сплавов с 3% Zn/Mg/Cu при этом составил 493°C , только в сплаве с Er отмечен маленький пик от плавления неравновесной фазы. После 3 часов гомогенизации фазы Т, S и MgZn_2 кристаллизационного

происхождения полностью растворились в сплавах с РЗМ согласно данным структурных исследований, которые будут представлены далее и результатам ДСК нагрева гомогенизированных образцов. Аналогичные результаты получены в сплавах с 2,5% Zn/Mg/Cu. Солидус сплавов с РЗМ и содержанием Zn/Mg/Cu по 2,5-3% повысился до 533 °С, что позволило повысить температуру гомогенизации до 520 °С и представило возможность повышения температуры горячей деформации новых сплавов – это одно из основных наиболее важных открытий исследования, которое позволило, как будет показано далее, существенно повысить пластичность и коррозионную стойкость новых композиций [361, 364-366].

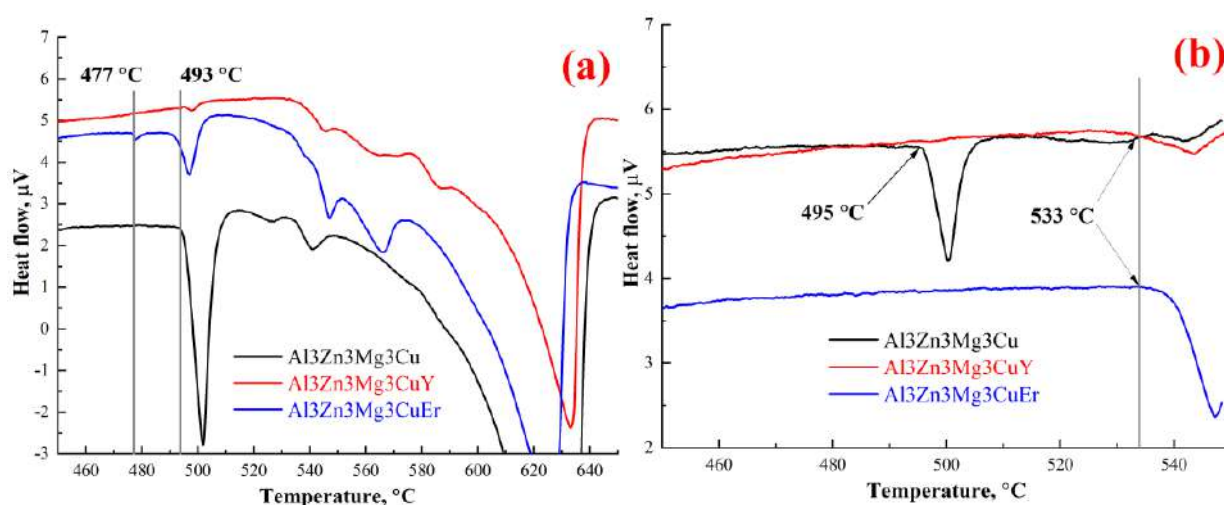


Рисунок 6.17. ДСК кривые нагрева слитков сплавов Al₃Zn₃Mg₃Cu, Al₃Zn₃Mg₃CuY и Al₃Zn₃Mg₃CuEr (a) и образцов тех же сплавов после 3 часов гомогенизации при 480 °С [362]

6.2.4 Эволюция структуры при гомогенизации перед закалкой

В соответствие с данными ДСК анализа, представленного выше, для исследованных композиций определены температуры гомогенизации (таблица 6.9) и рассчитан фазовый состав при температурах гомогенизации (таблица 6.10). Согласно расчетам после гомогенизации в структуре всех сплавов без РЗМ естественно сохраняются фазы, образованные примесями железа и кремния - Al₃Fe, Mg₂Si, Al₇Cu₂Fe. В сплавах с 3-4% Zn/Mg/Cu также остается фаза S. Параллельно же с гомогенизацией должна протекать гетерогенизация с образованием дисперсоидов Al₃(ZrTi) и E [361,362, 364-366].

Таблица 6.9. Режимы гомогенизации новых сплавов

Сплав	Температура гомогенизации, °С	Время, час
Al4Zn4Mg4Cu	465	6
Al4Zn4Mg4CuY		
Al4Zn4Mg4CuEr		
Al3Zn3Mg3Cu	480	3
Al3Zn3Mg3CuY	480+520	3+6
Al3Zn3Mg3CuEr		
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr	470+480	3+10
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr		
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr	480+520	3+6
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr		

Таблица 6.10. Расчетный фазовый состав и состав (Al) при температурах гомогенизации согласно таблице 6.9 для сплавов без РЗМ [361,362, 364-366]

Сплав	(Al)	S	Al ₃ Fe или Al ₇ Cu ₂ Fe	Mg ₂ Si	Al ₃ (ZrTi)	E
по 4% Zn/Mg/Cu	ост. (4,3Zn-3Mg-1,5Cu)	5,6	0,7	0,4	0,43	-
по 3% Zn/Mg/Cu	ост. (3,1Zn-2,6Mg-2,1Cu)	1,5	1	0,37	0,4	-
по 3,5% Zn/Mg/Cu	ост. 3,7Zn-2,8Mg-2,0Cu	3,0	0,9+0,05	0,4	0,41	1,0
по 2,5% Zn/Mg/Cu	ост. 2,5Zn-2,4Mg-2,5Cu	-	0+0,4	0,3	0,35	0,3

В сплавах с 4 и 3,5% Zn/Mg/Cu в процессе гомогенизации при 465 и 480°С происходит растворение неравновесного избытка фаз кристаллизационного происхождения, что насыщает твердый раствор Zn/Mg/Cu (рисунок 6.18, таблица 6.11). В структуре сохраняются фазы Т или S и фазы, образованные примесями железа и кремния. Интерметаллиды с РЗМ не претерпевают изменений в морфологии. Детальный количественный анализ термической стабильности интерметаллидов в структуре всех новых сплавов представлен в обобщающей Главе 7. В матрице (Al) отмечено наличие дисперсных светлых включений, которые должны соответствовать дисперсоидам Al₃(Y,Zr,Ti) и Al₃(Er,Zr,Ti). Наличие в сплавах дополнительных дисперсоидообразующих РЗМ должно повышать объемную долю выделений и уровень механических свойств. Так

в закаленном после 6 часов гомогенизации при 465°C состоянии твердость сплава Al4Zn4Mg4Cu составляет 88 HV, а сплавов с РЗМ – 100-101 HV [361, 364].

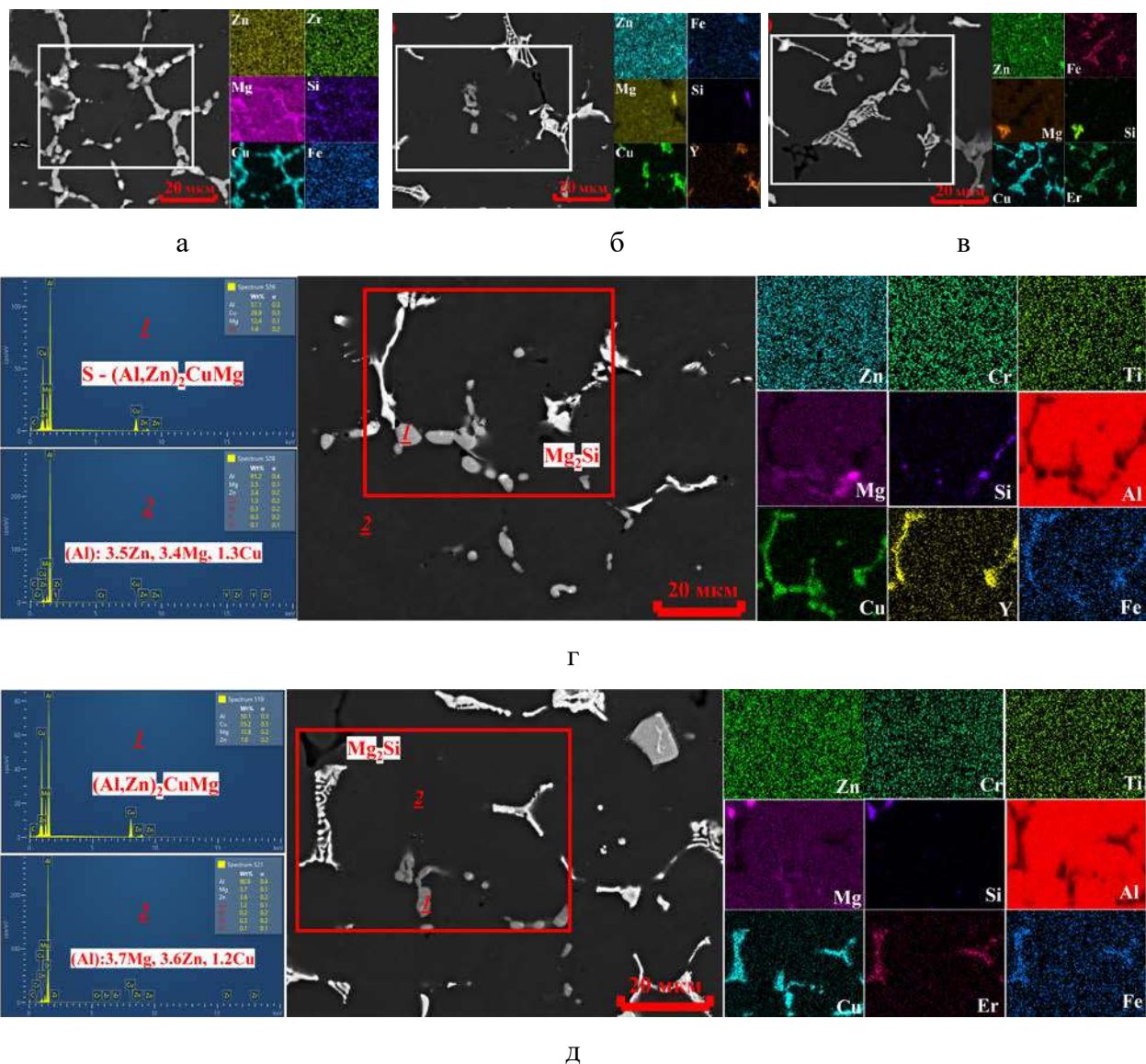
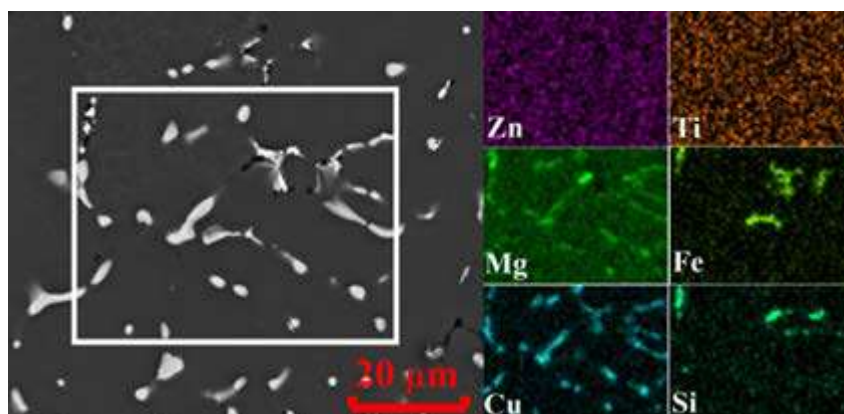


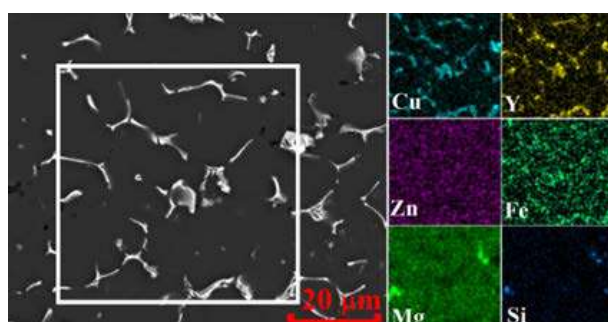
Рисунок 6.18. Микроструктура сплавов Al4Zn4Mg4Cu (а), Al4Zn4Mg4CuY (б), Al4Zn4Mg4CuEr (в), Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr (г) и Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr (д) после гомогенизации согласно таблице 6.9 [361, 364]

Гомогенизация сплава Al3Zn3Mg3Cu при 480°C в течение 3 ч сохраняет в структуре фазы S, Mg₂Si, Al₇Cu₂Fe (рисунок 6.19а), что согласуется с расчетами (таблица 6.10). В сплавах с РЗМ фаза Т полностью растворяется после гомогенизации на первой ступени (рисунок 6.19б,г), что и приводит к повышению температуры солидуса. Гомогенизация на второй ступени позволяет более полно пройти фрагментации и сфероидизации интерметаллидов в структуре (рисунок 6.19в,д-ж) [362, 366]. Параллельно с гомогенизацией протекает гетерогенизация с образованием дисперсоидов Al₃(Zr,Ti) и E,

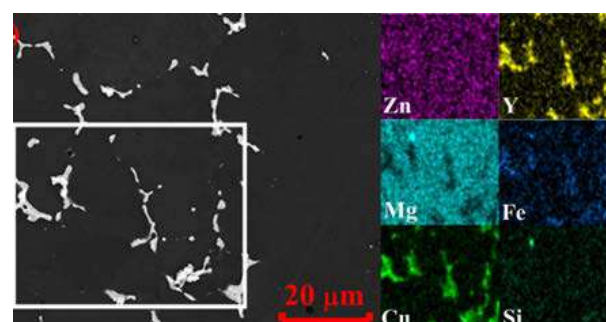
выделения которых можно различить в матрице (Al). Состав (Al) после гомогенизации представлен в таблице 6.11. Содержание магния в (Al) сплава Al₃Zn₃Mg₃Cu меньше, чем в сплавах с иттрием и эрбием, что связано с присутствием в сплаве Al₃Zn₃Mg₃Cu нерастворимой фазы S (Al₂CuMg). S фаза забирает на себя также медь, однако во всех сплавах содержание ее в твердом растворе одинаково, так как в сплавах с РЗМ медь расходуется на образование других нерастворимых фаз кристаллизационного происхождения [362].



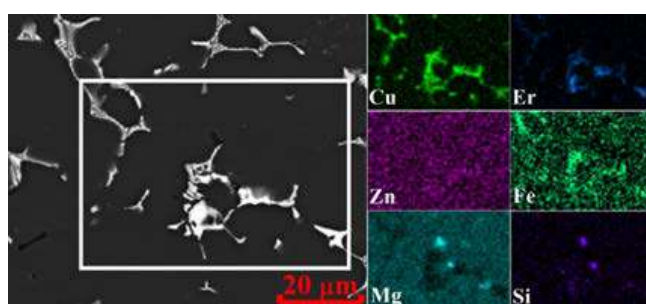
а



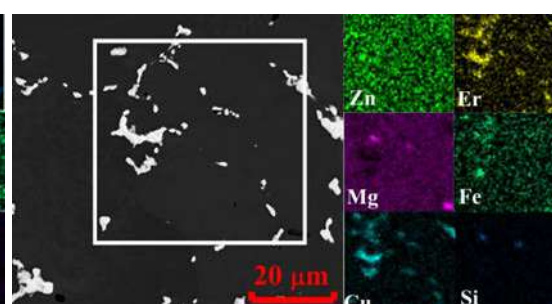
б



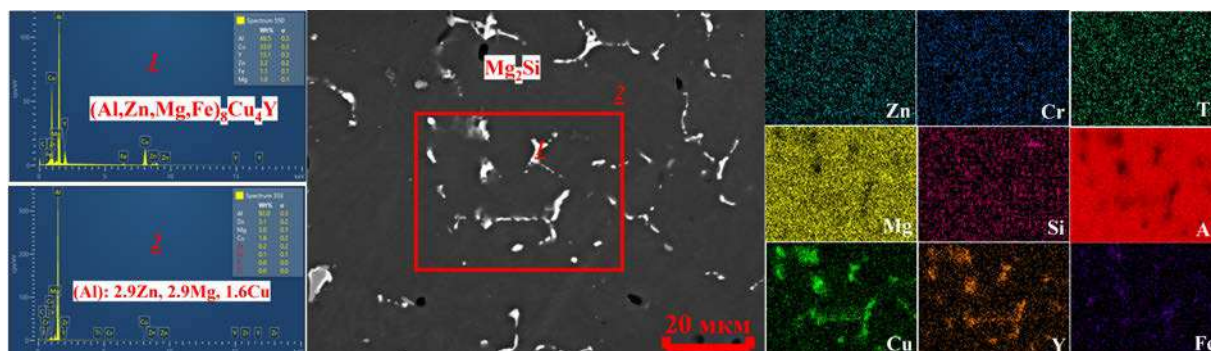
в



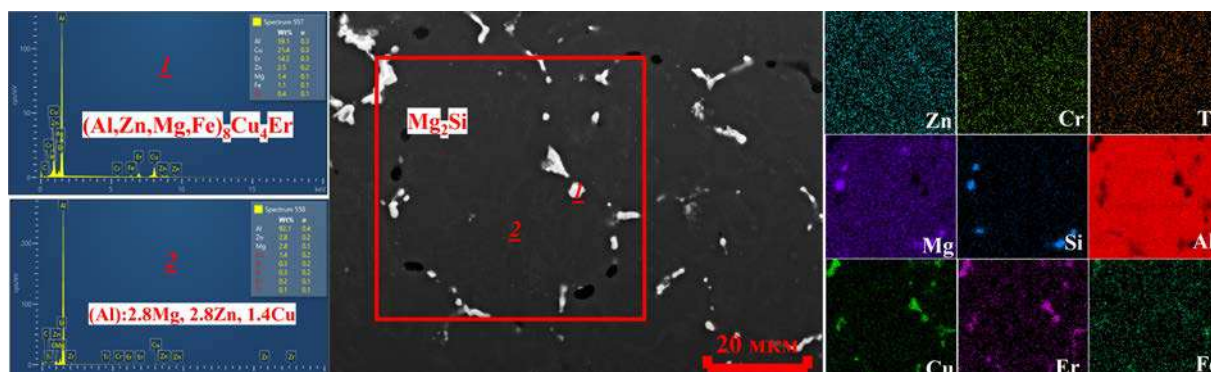
г



д



е



ж

Рисунок 6.19. Микроструктура $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ (а), $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ (б,в) и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ (г,д), сплавов $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuYCr}$ (е) и $\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuErCr}$ (ж) после одноступенчатой (а,б,г) гомогенизации при 480°C в течение 3 ч и двухступенчатой (в,д,е,ж) гомогенизации 480°C , 3 часа + 520°C , 6 часов [362, 366]

Таблица 6.11. Состав (Al) в масс.% в литом состоянии и после гомогенизации по режиму таблицы 6.9 [361]

Сплав	Литое состояние			Гомогенизированное		
	Zn	Mg	Cu	Zn	Mg	Cu
$\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{Cu}$	2,1	1,9	0,8	4,1	3,5	1,2
$\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuY}$	2,1	1,9	0,8	3,9	4,2	0,9
$\text{Al}_4\text{Zn}_4\text{Mg}_4\text{CuEr}$	2,5	2,3	0,8	3,9	4,2	0,8
$\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$	2,7	2,0	0,6	3,2	2,5	1,6
$\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$	2,2	2,2	1,0	3,1	3,1	1,3
$\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$	2,2	1,9	1,0	3,0	3,0	1,2
$\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$	2,7	2,1	1,1	3,4	3,5	1,3
$\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuErCr}$	2,5	2,0	1,1	3,7	3,7	1,3
$\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuYCr}$	2,2	2,0	1,0	3,0	2,9	1,6
$\text{Al}_{2.5}\text{Zn}_{2.5}\text{Mg}_{2.5}\text{CuErCr}$	1,8	1,7	0,9	2,8	2,8	1,4

6.2.5 Старение литейных сплавов и механические свойства

Согласно термодинамическим расчетам, в исследованных сплавах упрочнение при старении должно проходить в основном за счет выделения метастабильных модификаций фазы Т (Al,Zn,Mg,Cu) (Таблица 6.12). Только в сплавах Al₃Zn₃Mg₃Cu и сплавах с 2,5% Zn/Mg/Cu после гомогенизации и закалки сформирован твердый раствор, который должен распадаться с образованием метастабильных модификаций фаз η (MgZn₂) и S в дополнение к фазе Т [361,362, 364-366].

Таблица 6.12. Расчетная массовая доля (%) продуктов старения по данным экспериментально определенного состава (Al) по таблице 6.11 (TC) [361,362, 364-366]

Сплав (состав (Al))	120°C			180°C			210°C		
	T	η	S	T	η	S	T	η	S
Al ₄ Zn ₄ Mg ₄ Cu	11,8	-		11,1	-	-	-	-	
Al ₄ Zn ₄ Mg ₄ CuY	11,9	-	-	10,4	-	-	-	-	-
Al ₄ Zn ₄ Mg ₄ CuEr	12,1	-	-	10,8	-	-	-	-	-
Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ Cu	6,3	3,0	0,4	6,0	2,0	1,0	5,7	1,5	1,3
Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ CuY	10,4	-	-	9,7	-	-	9,2	-	-
Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ CuEr	9,9	-	-	9,2	-	-	8,7	-	-
Al _{3.5} Zn _{3.5} Mg _{3.5} CuYCr	11,3	-	-	-	-	-	10,0	-	-
Al _{3.5} Zn _{3.5} Mg _{3.5} CuErCr	12,0	-	-	-	-	-	10,7	-	-
Al _{2.5} Zn _{2.5} Mg _{2.5} CuYCr	8,8	1,6	-	-	-	-	8,5	-	0,8
Al _{2.5} Zn _{2.5} Mg _{2.5} CuErCr	9,1	0,7	-	-	-	-	8,3	-	0,3

Зависимости твердости от времени старения при температурах 120-250°C всех сплавов представлены и детально проанализированы в научных статьях [361, 362, 364, 366]. В качестве примера приведены зависимости только для сплавов с 3% Zn/Mg/Cu (рисунок 6.20). На временных зависимостях твердости при низких температурах выделяется 3 локальных максимума твердости, связанных с особенностями распада твердого раствора по типичной схеме: (Al)→ЗГП→Т''→Т'→Т [372, 373]. При увеличении температуры старения до 150 и 180 °C первый пик от ЗГП не выявляется, оставляя два пика, связанных с образованием Т'' и Т'. Дальнейшее увеличение температуры старения приводит к уменьшению объемной доли продуктов старения и ускорению процесса роста фаз упрочнителей. В результате оба пика твердости находятся примерно на одном уровне, а абсолютные значения твердости стабилизируются на 155-165 HV [361]. Сравнение кинетики старения сплавов с 3,5% и 4% Zn/Mg/Cu выявляет несколько особенностей, которые определяются различиями, сформированными в структуре на стадии гомогенизации. Согласно расчетам старение этих сплавов должно протекать примерно одинаково с образованием только фазы Т (таблицы 6.12). Однако на кинетику старения

буду оказывать влияние дисперсоиды (тип, размеры, объемная доля и межчастичное расстояние), образованные в процессе распада твердого раствора при гомогенизации перед закалкой. Согласно расчетам в сплавах с 3,5% Zn/Mg/Cu должны образовываться E и L₁₂ дисперсоиды, а в сплаве с 4% - только L₁₂. В дополнение для данных сплавов были применены различные режимы гомогенизации – одноступенчатый (465°C) для сплавов с 4% и двухступенчатый (470+480°C) для сплавов с 3,5%. Аналогичные отличия были отмечены в сплавах с 3% Zn/Mg/Cu [364].

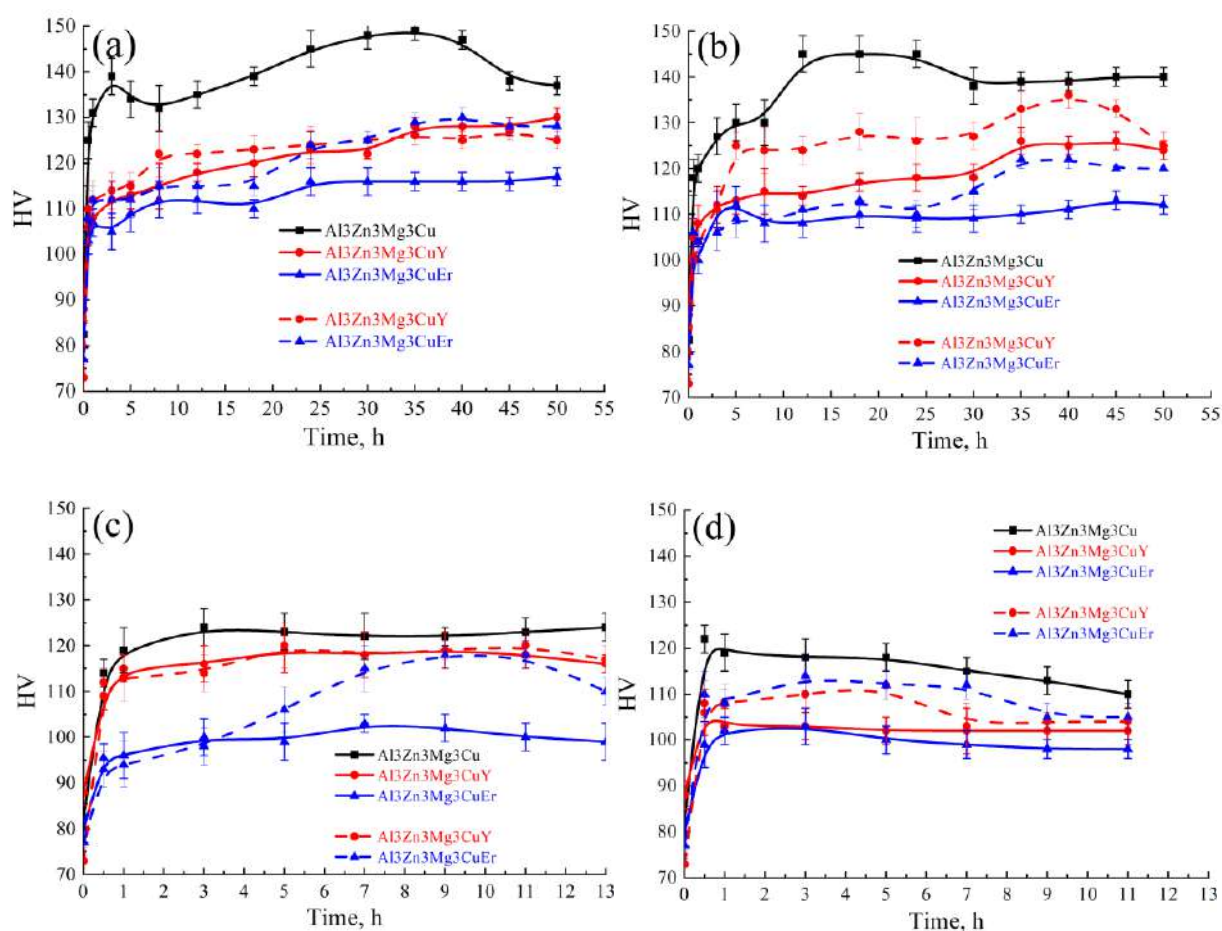


Рисунок 6.20. Зависимости твердости от времени старения при температурах 120 °C (а), 150 °C (б), 180 °C (с) и 210 °C (д) (сплошные линии – закалка с 480 °C, пунктирные линии – закалка с 520 °C) [362]

В таблице 6.13 собраны результаты определения характеристик механических свойства на растяжение при 20 и 200°C и предела длительной прочности новых литейных композиций после старения по одноступенчатым режимам, обеспечивающим наибольшую и стабильную твердость при температурах около 200°C, определенных по кривым старения [361,362, 364, 366].

Из-за большой доли интерметаллидов в структуре сплавов с 4% Zn/Mg/Cu получена очень низкая пластичность при комнатной температуре при высокой прочности в 421–477 МПа для литейных сплавов. При повышении температуры испытания до 200 °С в сплавах с 4% Zn/Mg/Cu и РЗМ ввиду большего количества крупных интерметаллидов пластичность сохраняется на низком уровне, а предел текучести составляет 316-324 МПа. Более однородная и компактная микроструктура в сплаве Al4Zn4Mg4Cu обеспечивает большую 100-часовую прочность при 200 °С равную 142 МПа против 117-122 МПа для сплавов с РЗМ. Для сравнения все высокопрочные деформируемые и литейные сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu имеют меньший уровень свойств при температурах 205-260 °С [98]. Предел текучести при комнатной температуре сплавов с 3,5 % Zn/Mg/Cu составил 305-311 МПа при повышенном удлинении 0,6-0,7 %, в сравнение со сплавами без хрома и 4% Zn/Mg/Cu. При 200°С сплавы имеют предел текучести 233-265 МПа и удлинении 1,4-2,7%. Легирование хромом и снижение содержания Zn/Mg/Cu привело к снижению характеристик кратковременной прочности, существенному повышению пластичности и предела длительной прочности ($\sigma_{100}^{200^{\circ}\text{C}}$). Свойства сплавов с 2,5-3% Zn/Mg/Cu существенно ниже, но меньшее количество легирующих элементов обеспечивает большую пластичность даже при комнатной температуре (1,4-3 % против 0,1-0,2 в сплавах с 4 % Zn/Mg/Cu).

Таблица 6.13. Механические свойства на растяжение при 20 и 200°С и предел длительной прочности [361,362, 364, 366]

Сплав	Режим ТО	20°С			200°С			$\sigma_{100}^{200^{\circ}\text{C}}$, МПа
		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	
Al4Zn4Mg4Cu	465°С, 6 ч / 180°С, 3 ч	-	388-421	0,1	339±8	354±6	2±0,4	142
Al4Zn4Mg4CuY		472	477	0,2	316±15	317±18	0,2±0,1	121,5
Al4Zn4Mg4CuEr		-	371-427	0,1	324±10	339±12	0,4±0,1	117
Al3Zn3Mg3Cu	480°С,3ч / 210°С,3ч	290±10	340±20	1,4±0,4	260±8	270±6	3,0±0,5	157
Al3Zn3Mg3CuY	480°С,3ч+ 520°С,6ч / 210°С, 3 ч	280±8	340±20	3±1	230±6	250±5	5,2±0,2	154
Al3Zn3Mg3CuEr		270±4	330±10	2,0±0,5	225±4	237±6	3,5±0,6	137
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr	470°С,3ч+ 480°С,10ч / 210°С,1ч	311±4	337±3	0,7±0,1	233±8	258±6	2,7±0,2	137
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr		305±5	331±5	0,6±0,2	265±4	282±5	1,4±0,2	154
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr	480°С,3ч+ 520°С,6ч / 210°С, 3 ч	257±4	298±1	1,4±0,1	233±5	245±4	7±0,6	140
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr		260±1	310±5	2±0,3	215±3	228±5	5±0,5	136

Именно легирование РЗМ сплавов с 3% Zn/Mg/Cu позволило повысить солидус и сформировать более компактные интерметаллиды в структуре после

гомогенизации на второй высокотемпературной ступени. При этом наилучшая пластичность получена в сплаве $\text{Al}_{13}\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$, этот же сплав имеет максимальный предел длительной прочности. Для сравнения промышленный литейный сплав 771.0 ($\text{Al}_{17}\text{Zn}-0.9\text{Mg}-0.13\text{Cr}$) имеет существенно меньший предел текучести (185 МПа) [167] после примерно такого же старения при 205°C в течение 6 часов [361,362, 364, 366].

Как промежуточное заключение, можно отметить, что новые литейные сплавы превосходят по прочностным характеристикам, особенно при повышенной температуре, промышленные аналоги, а уровень их литейных свойств соответствует хорошим литейным сплавам – медистым силуминам [361, 362].

Для сплавов с 3,5% Zn/Mg/Cu, которые позиционированы как литейные, проведено исследование влияния ретроградного старения на механические свойства и коррозионную стойкость после литья и закалки. Зависимости твердости от времени повторного старения при 150 °C сплавов после старения при (150 °C, 30 ч + 210 °C, 1 ч) представлены на рисунке 6.21. Сплавы сначала состарены при 150 °C в течение 30 часов для достижения максимальной твердости, затем произведен нагрев до 210 °C с выдержкой в течение 1 часа. Вторая ступень старения направлена на коагуляцию продуктов старения на границах зерен, с целью уменьшения их доли и снижения коррозионных пар. При этом продукты в теле зерна также могут расти и растворяться, поскольку их объемная доля при 210 °C ниже, чем при 150 °C. Повторное старение при 150 °C должно обеспечить довыделение растворенных продуктов старения. При этом, обычно не существенно повышаются свойства относительно второй ступени старения (210 °C). В исследованных сплавах наблюдаются существенно различные изменения после старения на второй и третьей ступенях. После первого старения при 150°C твердость обоих сплавов примерно одинакова и составляет примерно 165 HV. Переход на вторую ступень старения приводит к различной степени снижения твердости: для сплава с Y твердость снижается до 114HV, а для сплава с Er – до 95HV. Такое поведение связано с разным наклоном сольвуса (Al), который существенно круче в сплаве с Er, что приводит к большему разупрочнению и последующему повторному упрочнению после старения при 150°C. Тем же обусловлен и меньший эффект от одноступенчатого старения при 210°C в сплаве с Er в сравнении со сплавами с Y. В сплаве с Y ретроградное старение показывает типичную картину применительно к данному процессу в сплавах системы Al-Zn-Mg-Cu, когда старение на второй ступени приводит к снижению твердости за счет коагуляции частиц, а повторное старение не оказывает существенного влияния на твердость [364,365].

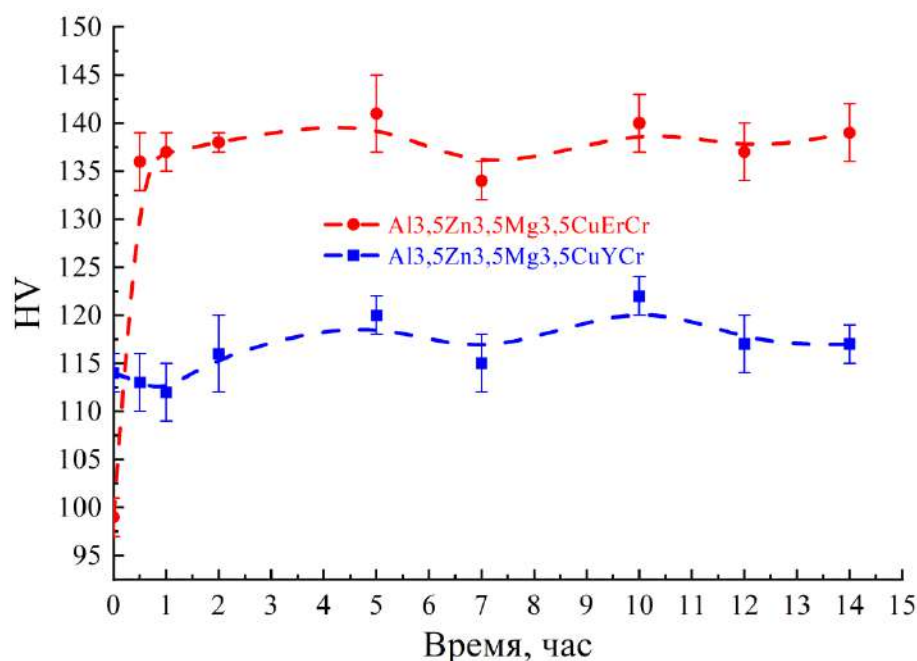


Рисунок 6.21. Зависимости твердости от времени на третьей ступени ретроградного старения при 150°C [364, 365]

По результатам АЗТ показано, что частицы фаз в матрице (Al) содержат 15-30ат.%Zn, 15-21ат.%Mg и 3-5ат.%Cu, что соответствует Т фазе. После одноступенчатого старения (210°C, 1 ч) средний размер продуктов старения составляет 20 ± 1 нм (рисунок 6.22а). Ретроградное старение (150°C, 30 ч + 210°C, 1 ч + 150°C, 10 ч) обеспечивает формирование выделений размера 25 ± 1 нм (рисунок 6.2b). После ретроградного старения найдены отдельные частицы фазы Т толщиной около 50 нм и длиной более 100 нм (рисунок 6.22с). Данная частица вероятнее всего расположена на границе зерна, поскольку именно на рост частиц упрочняющей фазы по границам зерен и снижение их объемной доли направлено ретроградное старение [364].

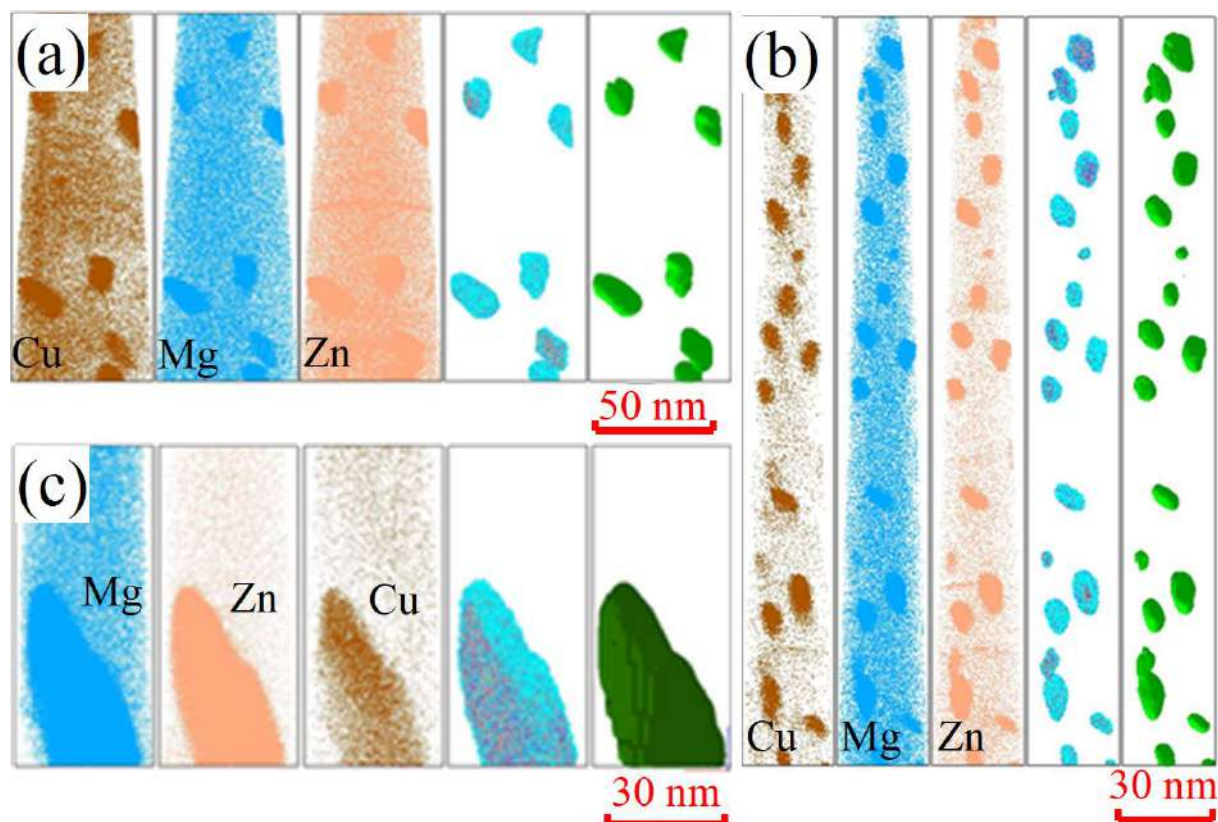
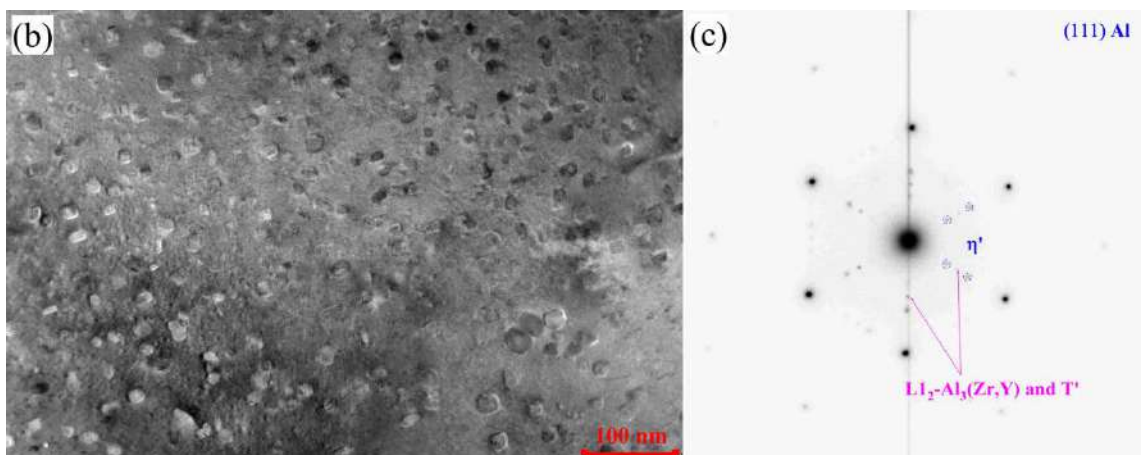
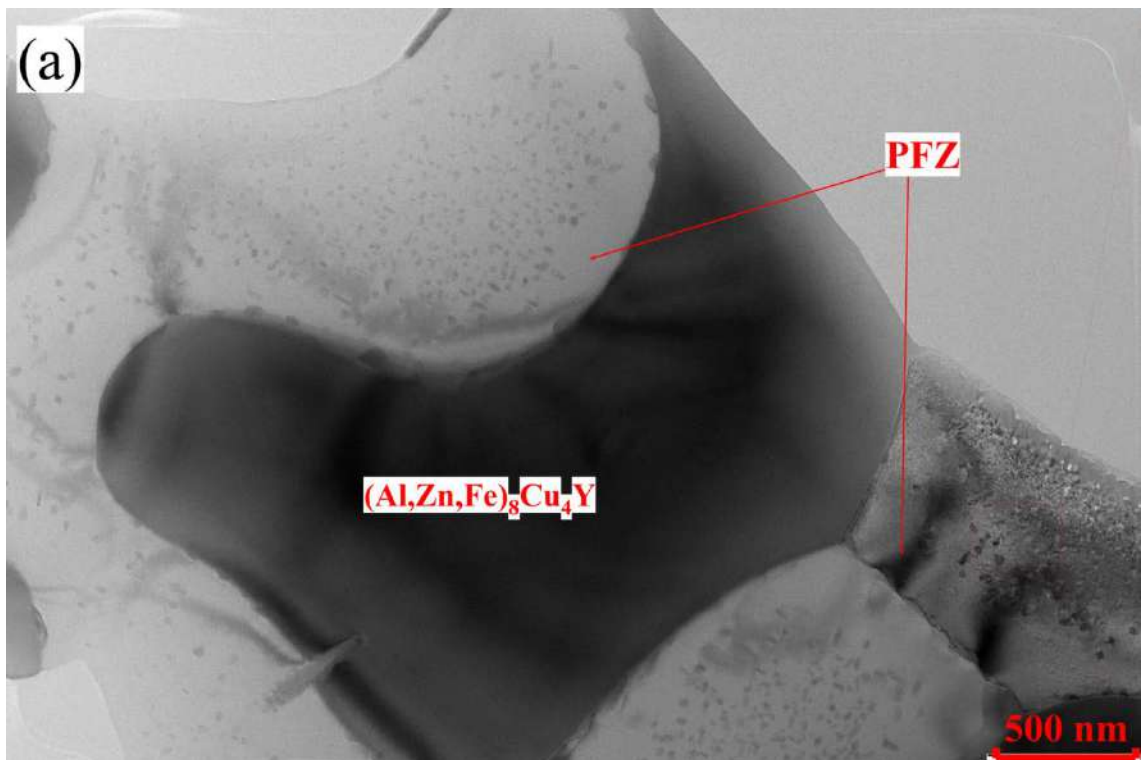


Рисунок 6.22. Карты распределения элементов между фазами в сплаве $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ после старения при 210°C в течение 1 часа (а) и после ретроградного старения (150°C , 30 ч + 210°C , 1 ч + 150°C , 10 ч) (b,c) (АЗТ) [364]

На рисунках 6.23 и 6.24 представлены результаты исследования тонкой структуры сплава $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ после разных режимов старения в ПЭМ. В ПЭМ идентифицирована крупная частица интерметаллида с РЗМ $(\text{Al,Zn,Fe})_8\text{Cu}_4\text{Y}$ (рисунок 6.23а). В матрице (Al) вокруг данной частицы отмечены однородно распределенные в теле зерна частицы дисперсоидов, выделения которых начинаются в матрице через зоны свободные от выделений (ЗСВ). ЗСВ шириной около 100-200 нм отмечены на границе зерен (Al) и на границе $(\text{Al,Zn,Fe})_8\text{Cu}_4\text{Y}$. Анализ дисперсных частиц в матрице при большем увлечении показывает наличие частиц примерно одинакового размера и формы около 20 нм. По результатам анализа микроэлектроникам с отдельных участков структуры в осях [111] и [100] Al обнаружены рефлексы соответствующие частицам η' , T' и L_{12} . Частицы представлены в большом количестве T' и L_{12} имеют кубическую. Частицы фазы η' имеют более вытянутую форму. На границе зерна не отмечено существенно более крупных выделений [364]. Результаты идентификации продуктов старения хорошо согласуются с работой [372].



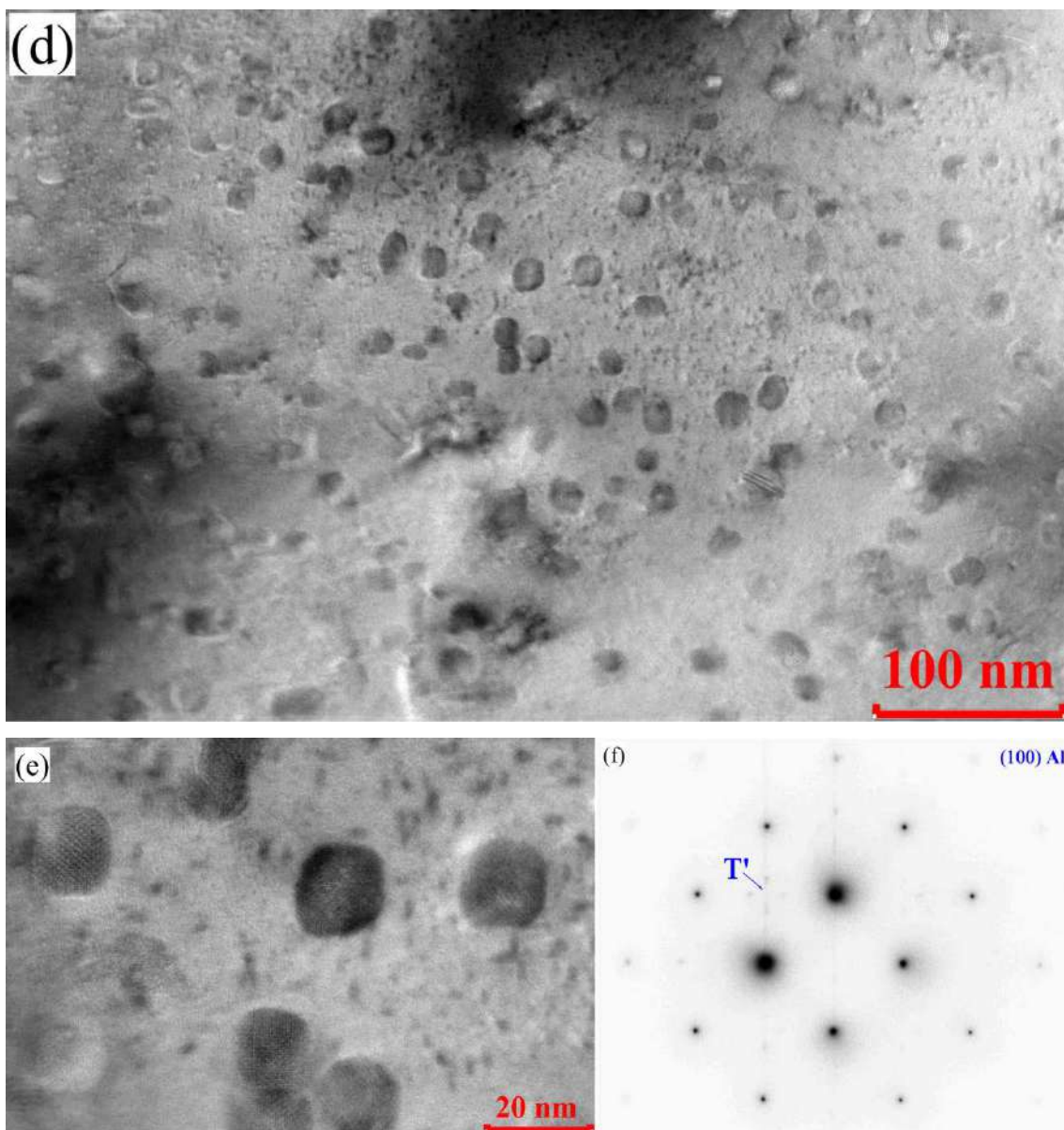
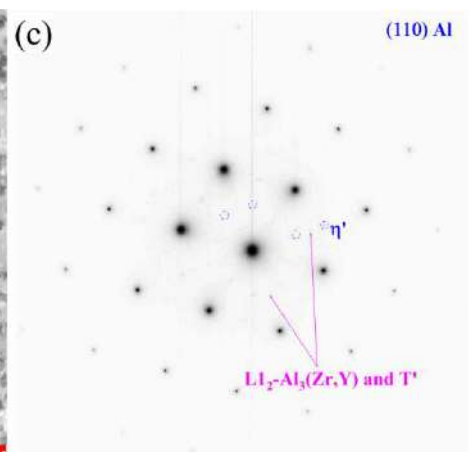
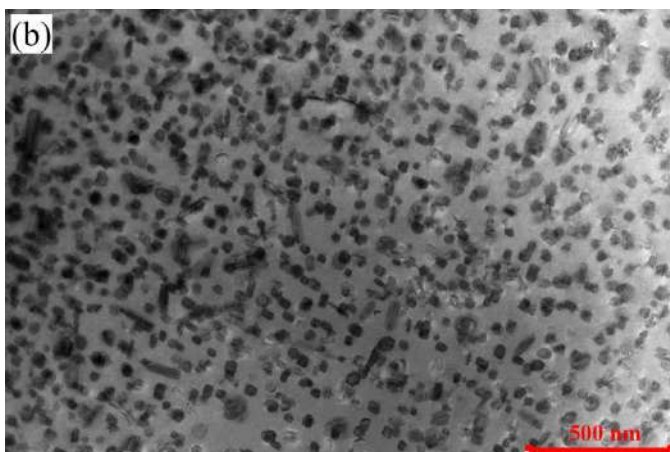
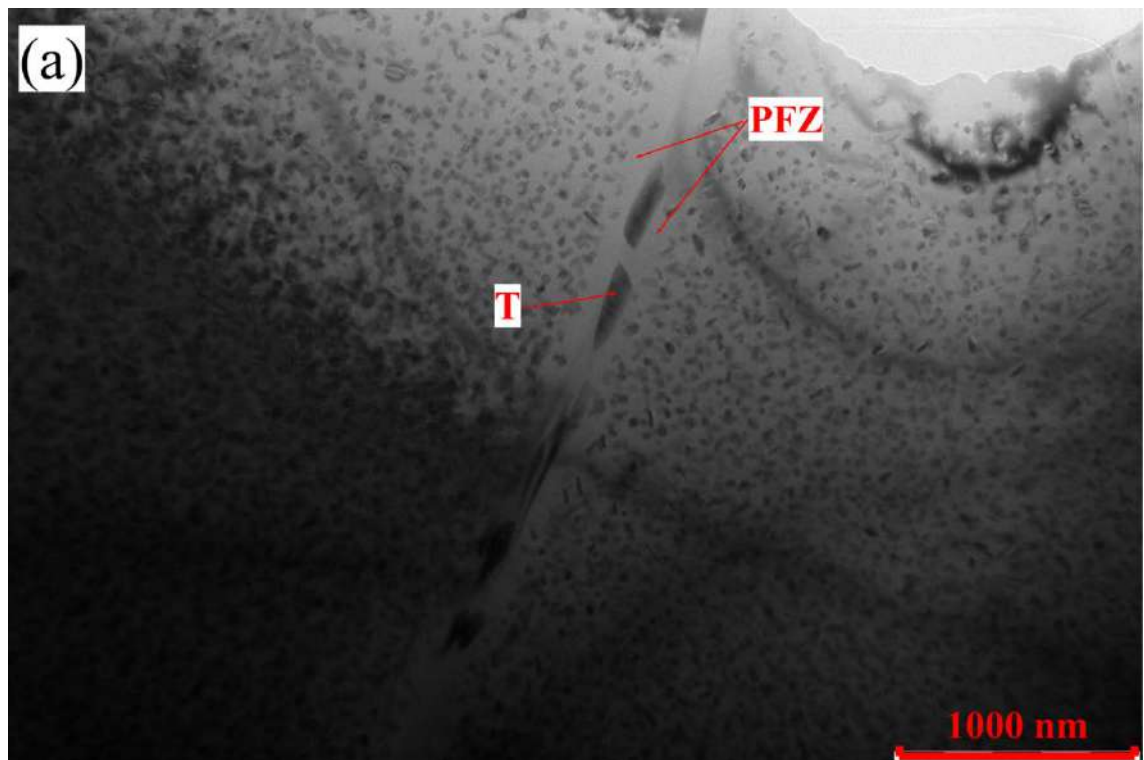


Рисунок 6.23. Тонкая структура сплава $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ после гомогенизации, закалки и старения при 210°C в течение 1 ч [364]

После ретроградного старения в сплаве $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ происходит рост продуктов старения до примерно 25-30 нм (рисунок 6.24). На границе зерна отмечено наличие крупных частиц стабильной Т фазы длиной до 300 нм. Результаты исследования подтверждают теорию ретроградного старения. Выделить частицы дисперсоидов, образованных хромом, на фоне основных продуктов старения с существенно большей объемной долей не удалось [364].



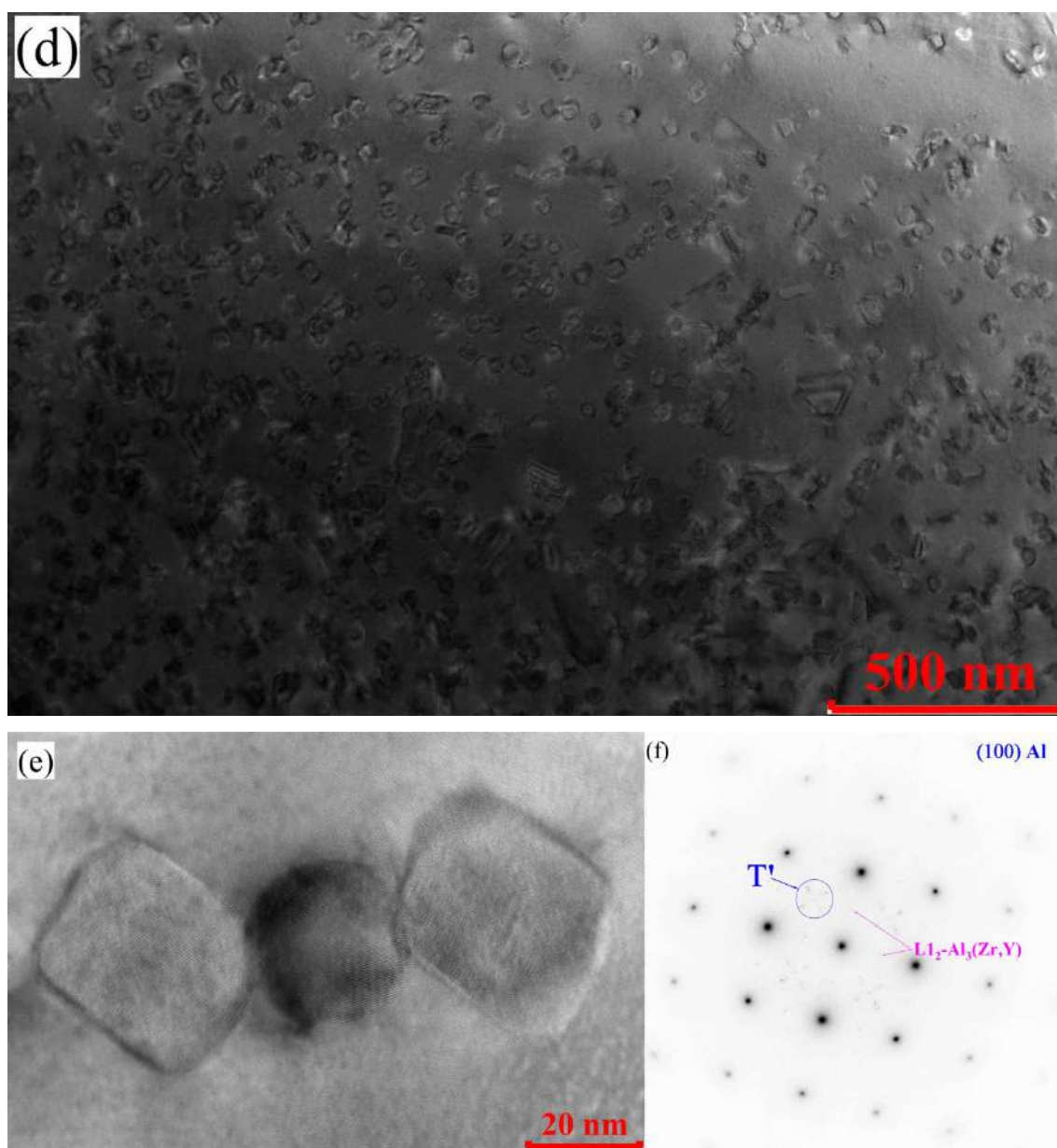


Рисунок 6.24. Тонкая структура сплава $\text{Al}_{3.5}\text{Zn}_{3.5}\text{Mg}_{3.5}\text{CuYCr}$ после гомогенизации, закалки и ретроградного старения [364]

В таблице 6.14 обобщены прочностные свойства и пластичность новых литейных сплавов с 3,5% Zn/Mg/Cu в сравнение с промышленными литейными сплавами. Новые сплавы не уступают после старения по определённым режимам (150 °C, 30 ч) прочным сплавам AM5 и АК8МЗч. В сравнение с литейными аналогами системы Al-Zn-Mg-(Cu) (сплавы АЦ4Мг, 771.0) новые композиции имеют существенно большую прочность и, как будет показано далее, лучшую коррозионную стойкость. Достаточно высокий предел прочности 312-331 МПа обеспечивает ретроградное старение (150 °C, 30 ч + 210 °C, 1 ч + 150 °C, 10 ч) [364,365].

Таблица 6.14. Механические свойства на растяжение при комнатной температуре после разных режимов старения [364,365]

Сплав	Режим старения	σ_b , МПа	δ , %
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr	150°C, 30 ч	350	0,2
	210°C, 1 ч	337±3	0,7±0,1
	150°C, 30 ч+ 210°C, 1 ч+150°C, 10 ч	337	0,1
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr	150°C, 30 ч	398	0,4
	210°C, 1 ч	331±5	0,6±0,2
	150°C, 30 ч+ 210°C, 1 ч+150°C, 10 ч	312	0,1
AK8M3ч	ГОСТ 1583-93	215-395	1-5
AK12MMгH		196-216	0,5-0,7
AM5		295-333	2-8
AK7Ц9		176-216	1-2
АЦ4Мг		216-265	2
771.0		220-230	1,5-3
	ASM Handbook [171]		

6.2.6 Коррозионная стойкость литейных сплавов

На рисунке 6.25 в качестве примера приведены зависимости потенциала от логарифма плотности тока коррозии для сплавов с 3 и 4% Zn/Mg/Cu после одноступенчатого старения. Путем аппроксимации Тафеля данные зависимости для всех композиций обчислены для определения значений электрохимического потенциала и плотности тока коррозии, которые собраны в таблице 6.15. Чем меньше плотность тока коррозии, тем выше коррозионная стойкость сплава.

В исследуемых сплавах основные коррозионные пары составляют алюминиевый твердый раствор и продукты старения, расположенные на границах зерен, а также интерметаллиды фаз кристаллизационного происхождения. Анализируя полученные данные, можно отметить, что снижение содержания легирующих элементов приводит к повышению коррозионной стойкости сплавов за счет уменьшения доли частиц, т.е. числа коррозионных пар. Особенно резкое повышение коррозионной стойкости отмечено в сплавах с 3% Zn/Mg/Cu, в структуре которых нет частиц фаз, образованных Zn/Mg/Cu, а интерметаллиды с РЗМ демонстрируют крайне высокую стойкость к протеканию коррозии. Такое поведение может быть связано с высокой склонностью РЗМ к окислению. На границе частица/матрица образуется тонкая оксидная пленка, препятствующая протеканию коррозии.

По уровню коррозионной стойкости сплавы с 4% Zn/Mg/Cu и легированные Y или Er находятся между литейным сплавом АЦ4Мг и деформируемым сплавом 7475. Сплавы же с 3% Zn/Mg/Cu существенно превосходят промышленные аналоги после одноступенчатого старения. Для сплавов с 3,5% Zn/Mg/Cu ретроградное старение и, в некоторых случаях, одноступенчатое старение при 210°C обеспечивают превосходную коррозионную стойкость. **В совокупности с высокой прочностью в сравнение с промышленными аналогами (таблица 6.14), новые литейные жаропрочные сплавы с 3-3,5% Zn/Mg/Cu обладают лучшим комплексом свойств.**

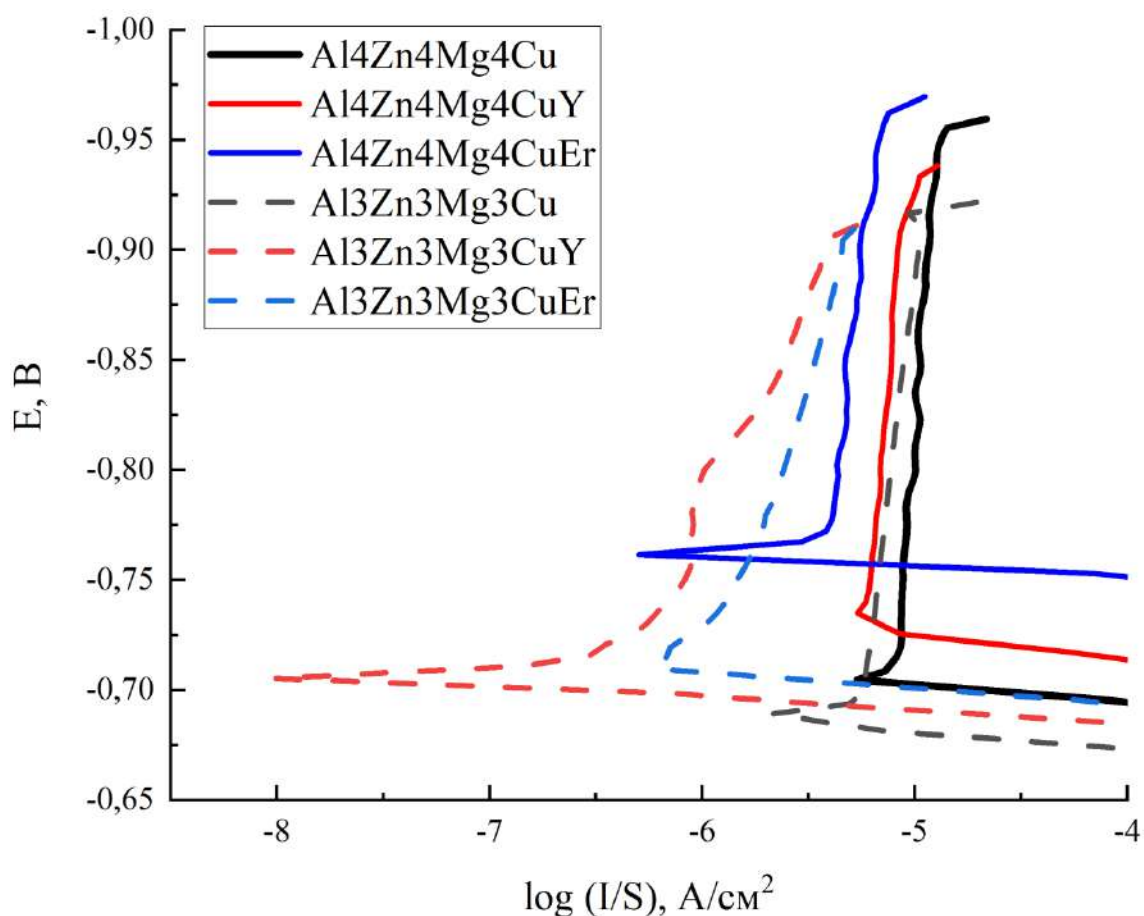


Рисунок 6.25. Зависимости потенциала от логарифма плотности тока коррозии для сплавов после одноступенчатого старения [361,362]

Таблица 6.15. Значения электрохимического потенциала и плотности тока коррозии [361, 362, 364, 365]

Сплав	Режим старения	$E_{кор}$, В	$I_{кор}$, мкА/см ²
Al ₄ Zn ₄ Mg ₄ Cu	180°C, 3 ч	-0,7	8,2
Al ₄ Zn ₄ Mg ₄ CuY		-0,73	6,2
Al ₄ Zn ₄ Mg ₄ CuEr		-0,76	4,9
Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ Cu	210°C, 3 ч	-0,689	4,81
Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ CuY		-0,705	0,23
Al ₃ Zn ₃ Mg ₃ CuEr		-0,710	1,00
Al _{3.5} Zn _{3.5} Mg _{3.5} CuYCr	150°C, 30 ч	-0,6745	3,8
	210°C, 1 ч	-0,6859	4,1
	150°C, 30 ч + 210°C, 1 ч	-0,693	1,6
	150°C, 30 ч + 210°C, 1 ч + 150°C, 10 ч	-0,6838	2,5
Al _{3.5} Zn _{3.5} Mg _{3.5} CuErCr	150°C, 30 ч	-0,6941	1,5
	210°C, 1 ч	-0,6926	1,2
	150°C, 30 ч + 210°C, 1 ч	-0,6813	2,5
	150°C, 30 ч + 210°C, 1 ч + 150°C, 10 ч	-0,7045	1,0
7475	120°C, 10 ч	-0,752	2,9
АЦ4Мг	120°C, 10 ч	-0,871	6,3

6.2.7 Деформационное поведение новых сплавов

Как деформируемые позиционированы сплавы с 2,5 и 3% Zn/Mg/Cu. Моделирование деформационного поведения при горячей прокатке проведено на сплаве Al₃Zn₃Mg₃Cu без РЗМ и сплаве с добавкой эрбия Al₃Zn₃Mg₃CuEr для демонстрации влияния РЗМ, как важного основного легирующего элемента в новых деформируемых сплавах [363].

Перед моделированием деформационного поведения при горячей прокатке сплавы Al₃Zn₃Mg₃Cu и Al₃Zn₃Mg₃CuEr гомогенизировали по одно- (480 °С, 3 ч для Al₃Zn₃Mg₃Cu) и двухступенчатому (480 °С, 3 ч + 520 °С, 6 ч для Al₃Zn₃Mg₃CuEr) режимам. В процессе гомогенизации протекает гетерогенизация, т.е. распад пересыщенного РЗМ при кристаллизации (Al). В литом состоянии в исследованных сплавах методом МРСА определено 0,2-0,3 %Zr, 0,2%Y, 0,2-0,3%Er. Как ранее отмечали, РЗМ замещают часть атомов циркония в решетке L₁₂-Al₃Zr дисперсоидов, повышая их плотность выделения. Результаты исследования тонкой структуры сплавов Al₃Zn₃Mg₃Cu и Al₃Zn₃Mg₃CuEr в ПЭМ после гомогенизации представлены на рисунке 6.26. L₁₂-Al₃Zr дисперсоиды размером 40-100 нм представлены в сплаве Al₃Zn₃Mg₃Cu. Решетка

дисперсоидов подтверждена электронограммой, сформированной по методу быстрого преобразования Фурье. В сплаве с эрбием формируются более стабильные $L1_2\text{-Al}_3(\text{Er,Zr})$ дисперсоиды размером 20-60 нм (рисунок 6.26b). В таблице 6.16 собраны параметры микроструктуры сплавов. Размер зерна, размер и объемную долю интерметаллидов кристаллизационного определили по экспериментальным данным. Объемная доля дисперсоидов $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}$ рассчитана по термодинамическим данным (таблица 6.20). Доля дисперсоидов $L1_2\text{-Al}_3(\text{Er,Zr})$ рассчитана как сумма $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}$ в сплаве $\text{Al-3Zn-3Mg-3Cu-0.2Zr}$ и $L1_2\text{-Al}_3\text{Er}$ в сплаве Al-0,3Er . Различия в микроструктуре после гомогенизации будут определять различное деформационное поведение сплавов [363].

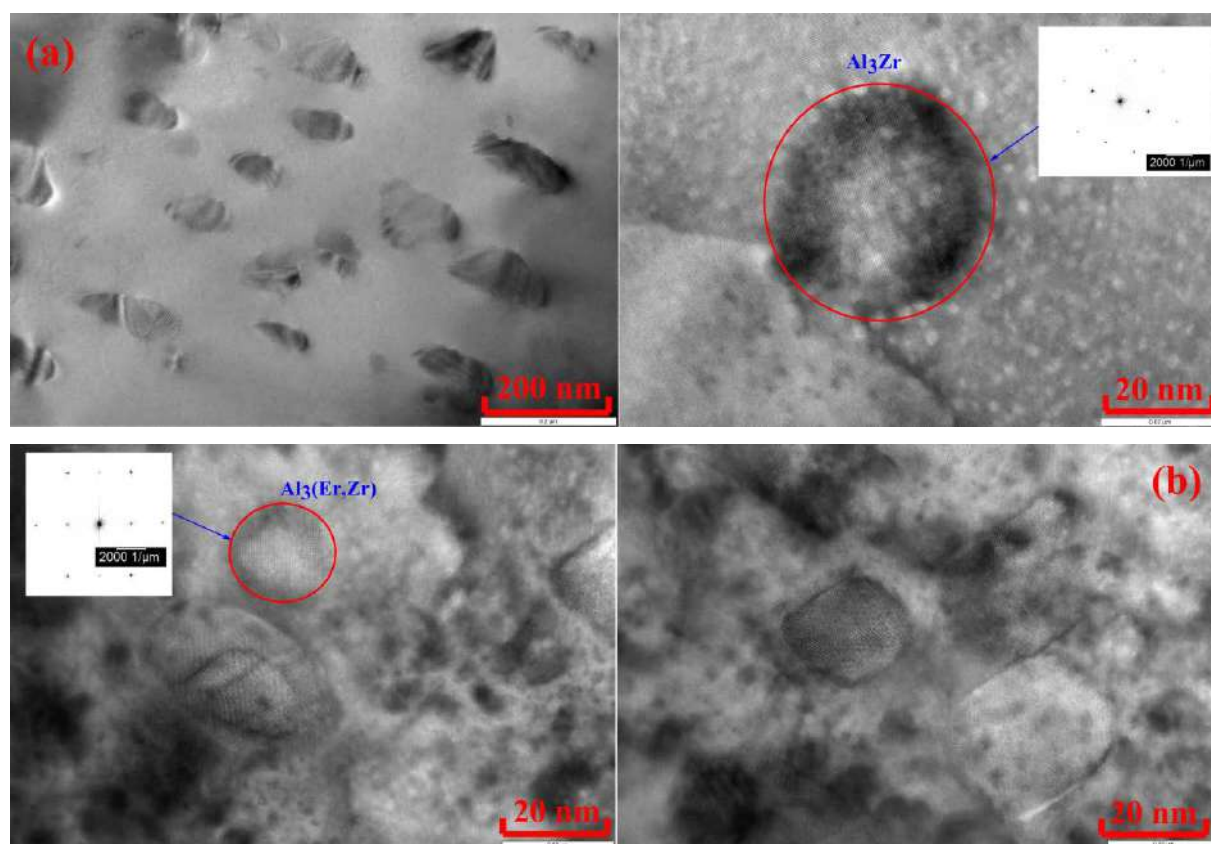


Рисунок 6.26. Тонкая структура сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ (a) и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ (b) после гомогенизации (ПЭМ) [363]

Таблица 6.16. Параметры микроструктуры сплавов после гомогенизации [363]

Сплав	Размер зерна, мкм	Размер частиц кристаллизационного происхождения, мкм	Объемная доля частиц кристаллизационного происхождения, %	Размер дисперсоидов, нм	Объемная доля дисперсоидов, %
Al3Zn3Mg3Cu	100	0,5-3	10-11	40-100	0,26
Al3Zn3Mg3CuEr	45	0,5-4	11-12	20-60	0,35

Поскольку сплав с эрбием имеет большой солидус, его испытывали при максимальной температуре 500°C. Деформационное поведение сплавов типичное: истинное напряжение деформации увеличивается с уменьшением температуры и увеличением скорости деформации. Процесс горячей деформации определяют диффузионные процессы неконсервативного движения дислокаций, что и приводит к облегчению деформации. При малых скоростях деформации дислокации имеют больше времени для скольжения и переползания в другие плоскости скольжения. На всех кривых отмечается пик напряжения. До достижения максимума напряжения в материале протекают два процесса: деформационное упрочнение и динамический возврат. После достижения максимума наибольший вклад в напряжение вносит динамическая рекристаллизация. В сплаве Al3Zn3Mg3CuEr за счет превалирования механизма зарождения на частицах ввиду их большей доли отмечено снижение напряжения деформации при скоростях 0,01 – 1 с⁻¹. При большей скорости деформации неконсервативное скольжение дислокаций полностью подавлено в обоих сплавах [363].

Значения Q (уравнение (2.1)) определены методом наименьших квадратов после логарифмирования уравнений (2.2 – 2.4). Значение энергии активации для сплава Al3Zn3Mg3CuEr меньше, что говорит о лучшей деформируемости за счет большей объемной доли интерметаллидов. Важным параметром деформационного поведения является коэффициент скоростной чувствительности m (уравнение (2.6)). Значение этого коэффициента равно 0,17 для сплава Al3Zn3Mg3Cu и 0,18 для сплава с эрбием. Большее значение коэффициента говорит о большей чувствительности к повышению скорости деформации и предотвращению локализации деформации. Отсутствие очагов локализации деформации, т.е. повышенной плотности дислокаций, улучшает деформируемость и снижает склонность к преждевременному разрушению [363].

На основе полученных данных построены карты деформации сплавов (рисунок 6.27). В обоих сплавах есть широкая область с высокой долей рассеяния энергии (более 30%).

Однако стабильность течения (ξ) существенно различна. На картах деформации отмечены участки S, которые являются зонами стабильного течения. Для сплава Al3Zn3Mg3Cu зоны стабильного течения сильно ограничены высокой температурой и минимальной скоростью деформации. Сплав же Al3Zn3Mg3CuEr, имея отличный фазовый состав, размер и объемную долю дисперсоидов показывает существенно более высокую стабильность деформации во всем диапазоне температур и скоростей [363].

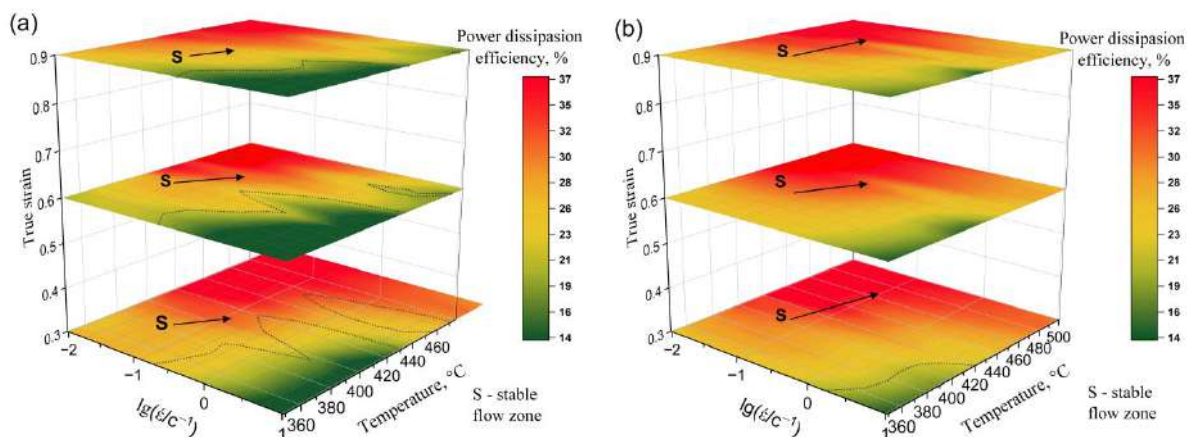


Рисунок 6.27. 3D карты деформации сплавов Al3Zn3Mg3Cu (a) и Al3Zn3Mg3CuEr (b) [363]

6.2.8 Структура и свойства новых деформируемых сплавов

На основе карт деформации для горячей прокатки для сплава Al3Zn3Mg3Cu выбрана температура 450°C, а для сплавов с 2,5 и 3% Zn/Mg/Cu и РЗМ - 500°C. Сплав Al3Zn3Mg3Cu прокатан с малой долей конечной деформации с 2 до 1 мм. Начало холодной деформации на большей толщине приводило к растрескиванию. Сплавы с 2,5 и 3% Zn/Mg/Cu и РЗМ продемонстрировали существенно лучшую технологичность: холодная прокатка проведена с 5 до 1 мм [362, 366].

Большая доля холодной прокатки обеспечила большее деформационное упрочнение. Твердость сплавов Al3Zn3Mg3CuY и Al3Zn3Mg3CuEr после прокатки существенно выше, чем сплава Al3Zn3Mg3Cu (рисунок 6.28). Наличие в структуре сплавов Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr, Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr хромистых дисперсоидов в дополнение к Al₃(Er,Zr) или Al₃(Y,Zr) приводит к еще большему деформационному наклепу – твердость в деформированном состоянии выше примерно на 10 HV. Большее деформационное упрочнение в сплавах с 2,5 и 3% Zn/Mg/Cu и РЗМ привело и к большей скорости разупрочнения при отжиге при низких температурах до 250°C. При этом во всех сплавах до 300°C сохранилась нерекристаллизованная структура. Рекристаллизованные

зерна отмечены после отжига при 350°C (рисунок 6.29). В сплавах $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ и $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ сформировано существенно более мелкое зерно, что обусловлено большей долей более дисперсных выделений $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Y,Zr})$ и $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Er,Zr})$, являющихся эффективными антирекристаллизаторами [362]. Твердость сплавов с хромом остается все еще большей. Дальнейшее повышение температуры отжига до 300 °C снижает скорость разупрочнения в сплавах с хромом с 2,5% Zn/Mg/Cu, а структура сохраняется нерекристаллизованной. В данном случае твердость снижается за счет полигонизации, которая протекает медленнее в сплавах с хромом за счет дисперсоидов E ($\text{Al}_{18}\text{Mg}_3\text{Cr}_2$) [366]. Первые рекристаллизованные зерна в сплавах с 2,5% Zn/Mg/Cu выявлены после 1 часа отжига при 350 °C (рисунок 6.29е,ж). При этом доля рекристаллизованного объема составляет всего 2,5-5 %, в то время как в сплавах без хрома доля рекристаллизованного объема 22-31 %. хромистые дисперсоиды обеспечивают существенно большую твердость после часового отжига при 350-400°C (105-110HV против 80-95HV) даже при условии меньшего количества основных твердорастворных упрочнителей в сплаве на 1,5 %.

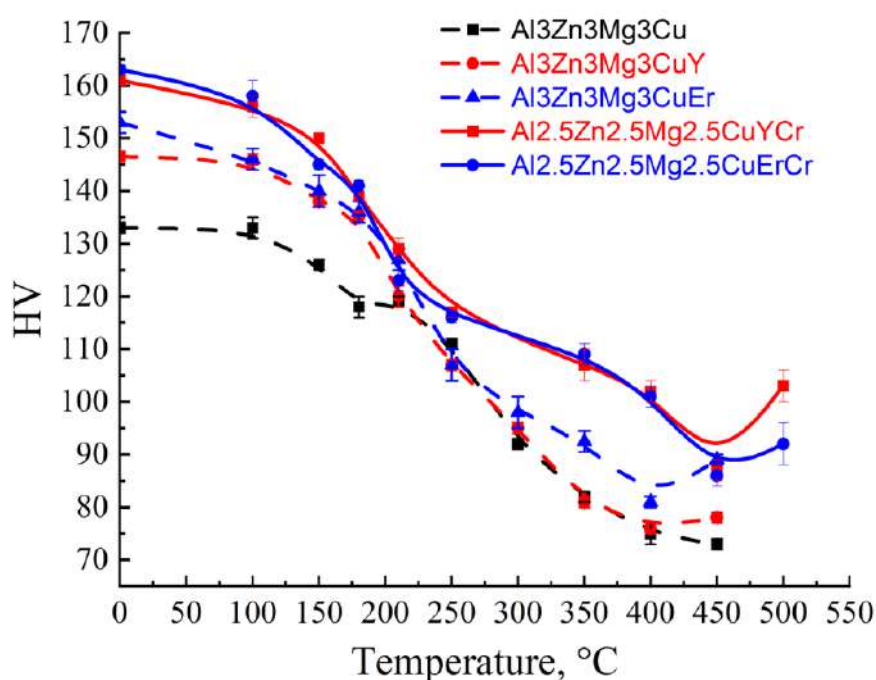


Рисунок 6.28. Зависимости твердости от температуры одночасового отжига листов [362]

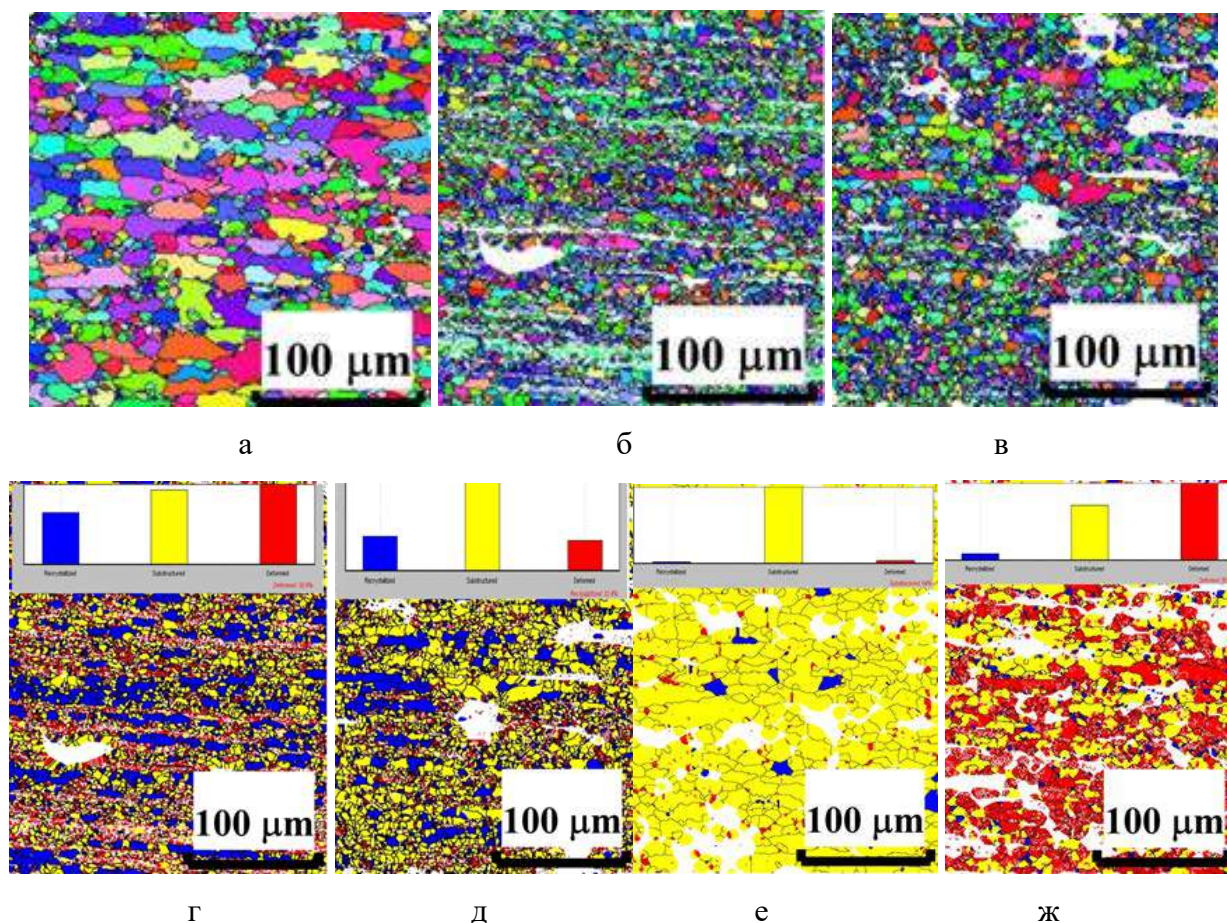
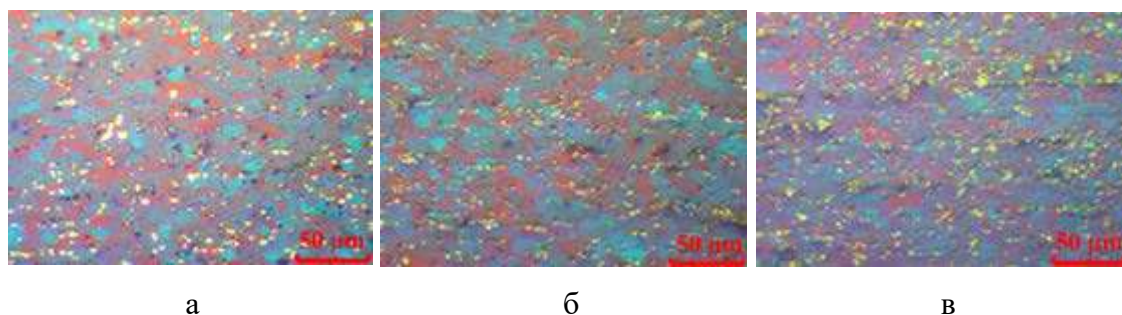


Рисунок 6.29. Зеренная структура листов сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ (а), $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ (б,г), $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ (в,д), $\text{Al}_{2,5}\text{Zn}_{2,5}\text{Mg}_{2,5}\text{CuYCr}$ (е), $\text{Al}_{2,5}\text{Zn}_{2,5}\text{Mg}_{2,5}\text{CuErCr}$ (ж) после одночасового отжига при 350°C (EBSD) [362, 366]

После рекристаллизационного отжига при температуре заковки во всех сплавах сформирована однородная зеренная структура с размером 8-15 мкм (рисунок 6.30) [362, 366].



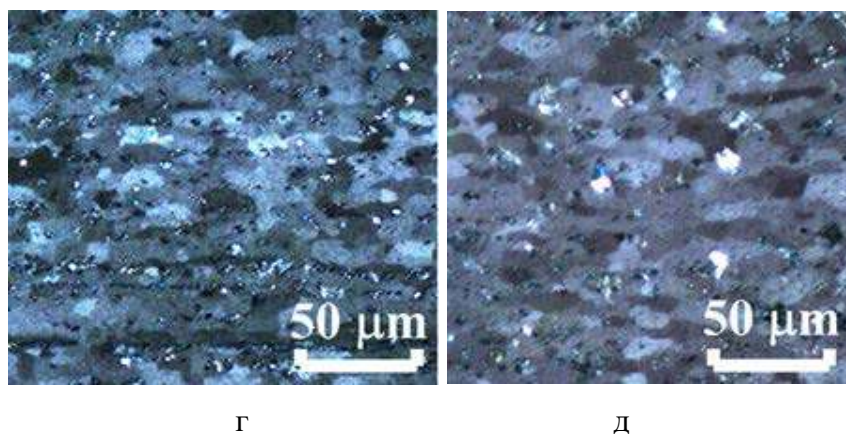


Рисунок 6.30. Зеренная структура листов сплавов $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ (а), $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuY}$ (б), $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{CuEr}$ (в), $\text{Al}_{2,5}\text{Zn}_{2,5}\text{Mg}_{2,5}\text{CuYCr}$ (г), $\text{Al}_{2,5}\text{Zn}_{2,5}\text{Mg}_{2,5}\text{CuErCr}$ (д) после 15 минут отжига при 520°C , кроме сплава $\text{Al}_3\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Cu}$ - 480°C

Результаты испытаний на растяжение листов новых сплавов с 3 и 2,5% Zn/Mg/Cu в различных состояниях представлены в таблице 6.17. Новые деформируемые сплавы с 3 и 2,5% Zn/Mg/Cu в закаленном и состаренном после прокатки состоянии имеют предел текучести 245-340 МПа, предел прочности 370-454 МПа при удлинении 6,8-16,2%. Максимальную пластичность (16-17%) и прочность ($\sigma_b = 454-470$ МПа) обеспечивает естественное старение сплавов с 2,5% Zn/Mg/Cu [362, 366].

Для сравнения в таблице 6.17 представлены свойства промышленных листов сплавов различных групп по ГОСТ 21631-2019 и ASM Handbook. Новые композиции имеют предел текучести на уровне сплавов 1580 (Al-Mg-Sc) и Д16 (Al-Cu-Mg), превосходя магналий по пределу прочности, а дюраль по литейным свойствам (свариваемости) и коррозионной стойкости. Свойства новых сплавов находятся между свариваемыми типа 1915 и 7005 (превосходят) и высокопрочными типа В95А и 7475 (уступают). Однако новые композиции имеют более высокую коррозионную стойкость и литейные свойства (свариваемость) [366].

Таблица 6.17. Механические свойства на растяжение листов новых сплавов [362, 366]

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Al3Zn3Mg3Cu			
480°C, 15 мин/120°C, 48 ч	340±10	440±10	8,0±1,0
480°C, 15 мин/150°C, 32 ч	290±7	435±15	9±3
480°C, 15 мин/180°C, 5 ч	285±5	425±5	12,5±0,5
480°C, 15 мин/210°C, 2 ч	245±10	370±5	6,8±0,3
Al3Zn3Mg3CuY			
520°C, 15 мин/120°C, 48 ч	340±10	440±10	8,0±1,0
520°C, 15 мин/150°C, 32 ч	290±7	435±15	9±3
520°C, 15 мин/180°C, 5 ч	285±5	425±5	12,5±0,5
520°C, 15 мин/210°C, 2 ч	245±10	370±5	6,8±0,3
Al3Zn3Mg3CuEr			
520°C, 15 мин/120°C, 48 ч	334±1	446±1	14,8±0,1
520°C, 15 мин/150°C, 32 ч	300±2	434±3	12,5±2
520°C, 15 мин/180°C, 5 ч	295±13	445±5	14,8±0,5
520°C, 15 мин/210°C, 2 ч	303±1	413±1	11±2
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr			
520°C, 15 мин/ест. старение	300±1	470±10	17±2
520°C, 15 мин/120°C, 72 ч	302±1	437±4	12±2
520°C, 15 мин/150°C, 24 ч	295±1	440±5	16±2
520°C, 15 мин/180°C, 7 ч	280±2	422±3	14±0,2
520°C, 15 мин/210°C, 2 ч	300±3	406±5	9±0,3
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr			
520°C, 15 мин/ест. старение	280±5	454±4	16±1
520°C, 15 мин/120°C, 72 ч	312±2	446±1	15±0,3
520°C, 15 мин/150°C, 24 ч	292±2	439±4	16,2±0,2
520°C, 15 мин/180°C, 7 ч	293±2	420±0	14±1,0
520°C, 15 мин/210°C, 2 ч	299±3	414±3	12,3±0,5
Листы промышленных сплавов (ГОСТ 21631-2019)			
1580 (Al-Mg-Sc)	260-310	360-400	10-15
Д16 (Al-Cu-Mg)	230-360	365-475	8-13
1915 (Al-4Zn-1.6-Mg-Cr-Mn-Zr)	165-195	265-315	10
B95A (Al-Zn-Mg-Cu)	400-410	480-490	6-7
Промышленные сплавы (ASM Handbook) [171]			
7475 (Al-6Zn-2Mg-0.2Cr-Cu)	495	550	12
7039 (Al-4Zn-2.8Mg-Mn)	330-400	380-450	13-14
7005 (Al-4.6Zn-1.4Mg-Cr-Zr-Ti)	262-303	324-345	10

6.2.9 Ретроградное старение новых деформируемых сплавов

Проведено исследование влияния двух режимов ретроградного старения на механические свойства и коррозионную стойкость после литья, гомогенизации, закалки, прокатки, рекристаллизации с закалкой для деформируемых сплавов с 2,5 % Zn/Mg/Cu. Ретроградное старение проведено по двум режимам с разной температурой первой и

третьей ступени (120°C, 72 ч + 210 °C, 2 ч + 120°C, 10 ч) и (180°C, 10 ч + 210°C, 2 ч + 180°C, 3 ч). В упрочнении при старении при 120°C и 180°C участвует фаза η (0,7-1,6% и 0,3-0,7%) в дополнение к фазе Т. При старении при 210°C фазы η присутствовать не должно. Иными словами, после старения на второй ступени фаза η должна раствориться и выделиться при повторном старении при 120°C и 180°C. Повторное старение при 120°C приводит к существенному росту твердости как раз по этой причине. Повторное старение при 180°C ввиду меньших изменений в доле продуктов старения не приводит существенным изменениям твердости, особенно в сплаве Al_{2.5}Zn_{2.5}Mg_{2.5}CuErCr, в котором при 180°C должно образоваться всего 0,3% η и 0,04%S фаз в сравнение со сплавами с Y – 0,7% η и 0,5%S фаз. По результатам испытаний на растяжение сплавы демонстрируют высокий предел текучести (294-327 МПа) и предел прочности (415-440 МПа), равные или большие, чем после одноступенчатого старения (таблица 6.18) [389].

Таблица 6.18. Механические свойства на растяжение после прокатки, закалки и старения по разным режимам [389]

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Al _{2.5} Zn _{2.5} Mg _{2.5} CuYCr			
520°C, 15 мин/120°C, 72 ч	302±1	437±4	12±2
520°C, 15 мин/180°C, 7 ч	280±2	422±3	14±0,2
520°C, 15 мин/210°C, 2 ч	300±3	406±5	9±0,3
520°C / 120°C,72ч+210°C,2ч+120°C,10ч	327±7	439±7	7±2
520°C / 180°C,10ч+210°C,2ч+180°C,3ч	315±4	440±2	10,5±0,4
Al _{2.5} Zn _{2.5} Mg _{2.5} CuErCr			
520°C, 15 мин/120°C, 72 ч	312±2	446±1	15±0,3
520°C, 15 мин/180°C, 7 ч	293±2	420±0	14±1,0
520°C, 15 мин/210°C, 2 ч	299±3	414±3	12,3±0,5
520°C / 120°C,72ч+210°C,2ч+120°C,10ч	319±2	431±3	8,5±2,5
520°C / 180°C,10ч+210°C,2ч+180°C,3ч	294±4	415±3	10±1,5

Результаты испытаний на электрохимическую коррозию деформируемых сплавов с 2,5 % Zn/Mg/Cu в закалённом и состаренном состоянии представлены в таблице 6.19. Сплавы со сниженным до 2,5% содержанием Zn/Mg/Cu и добавкой хрома имеют несколько лучшую коррозионную стойкость чем, сплавы с 3% Zn/Mg/Cu и существенно более высокую стойкость после высокотемпературного и ретроградного старения, чем промышленные сплавы 7475 и АЦ4Мг (таблица 6.19). Общие определены во влиянии температуры старения на коррозионную стойкость. Повышение температуры старения снижает долю продуктов старения и, соответственно, плотность тока коррозии.. Однако, высокотемпературное Ретроградное старение (180°C, 10 ч + 210°C, 2 ч + 180°C, 3 ч) обеспечивает наименьший ток коррозии 0,11-0,14 мкА/см² и в комплексе с высокими

прочностными свойствами ($\sigma_{0,2} = 294-315$ МПа) является режимом, обеспечивающим лучшие свойства. Одноступенчатое старение при 210°C обеспечивает близкое сочетание предела текучести 299-300 МПа и плотности тока коррозии 0,16-0,19 мкА/см². Наибольший предел текучести 319-327 МПа достигнут после ретроградного старения с низкой температурой первой ступени (120°C, 72 ч + 210 °C, 2 ч + 120°C, 10 ч), при этом плотность тока коррозии составила 0,16-0,82 мкА/см². Во всех случаях коррозионная стойкость новых композиций выше, чем коррозионная стойкость промышленных сплавов 7475 и АЦ4Мг состаренных на максимальную прочность [389].

Таблица 6.19. Значения электрохимического потенциала и тока коррозии после прокатки, закалки и старения [389]

Сплав	Режим старения	$E_{кор}$, В	$I_{кор}$, мкА/см ²
Al3Zn3Mg3CuY	210°C, 1 ч	-0,705	0,23
Al3Zn3Mg3CuEr	210°C, 1 ч	-0,71	1,0
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr	120°C, 72 ч	-0,731	7,59
	180°C, 10 ч	-0,772	0,34
	210°C, 2 ч	-0,699	0,19
	120°C, 72 ч + 210°C, 2 ч + 120°C, 10 ч	-0,718	0,82
	180°C, 10 ч + 210°C, 2 ч + 180°C, 3 ч	-0,734	0,14
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr	120°C, 72 ч	-0,715	6,3
	180°C, 10 ч	-0,692	3,5
	210°C, 2 ч	-0,731	0,16
	120°C, 72 ч + 210°C, 2 ч + 120°C, 10 ч	-0,698	0,16
	180°C, 10 ч + 210°C, 2 ч + 180°C, 3 ч	-0,738	0,11
7475	120°C, 10 ч	-0,752	2,9
АЦ4Мг	120°C, 10 ч	-0,871	6,3

6.3 Физические и эксплуатационные свойства новых сплавов

В данном пункте представлены результаты определения плотности, термического расширения износостойкости новых литейных сплавов Al-Zn-Mg-Cu-PЗМ и Al-Cu-Mg-Yb(Gd) [364].

Новые литейные сплавы имеют в 4-6 раз меньший приведенный износ, чем промышленный поршневой силумин АК7ч (таблица 6.20) [364]. Литейные сплавы с 3,5% Zn/Mg/Cu имеют плотность 2,7964-2,7997 г/см³, а деформируемые с 2,5% Zn/Mg/Cu – 2,7331-2,7829 г/см³. Для сравнения плотности деформируемых сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu 7475 и 7039 составляет 2,80 г/см³ и 2,73 г/см³ соответственно. С учетом, что уровень прочности новых сплавов близок к сплаву 7039, то они имеют примерно

одинаковую удельную прочность, при лучшей технологичности при литье и коррозионной стойкости.

Таблица 6.20. Приведенный износ новых сплавов в сравнение с АК7пч[364]

Сплав	Приведенный износ, $\text{мм}^3/(\text{Н} \times \text{м})$
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr	$2,2 \times 10^{-3}$
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr	$1,2 \times 10^{-3}$
Al-Cu-Mg-Yb(Gd)	$(2,0-4,5) \times 10^{-3}$
АК7ч	$8,0 \times 10^{-3}$

Поршневые силумины с содержанием кремния 11-20% среди всех алюминиевых сплавов имеют наименьший КТР. Новый сплав Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr имеет КТР в интервале 20-200°C близкий к КТР поршневого силумина 336.0, аналог отечественного А12ММгН. Термическое расширение сплава Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr находится на уровне силумина АК7 (336.0) [364, 389].

6.4 Выводы по Главе 6

Проведено глубокое исследование микроструктуры и свойств новых сплавов Al-(2,5-4,5)Zn-(2,5-4,5)Mg-(2,5-4)Cu-РЗМ при дополнительном легировании и оптимизации содержания основных легирующих элементов в литом и гомогенизированном состояниях, и после термомеханической обработки [358-367].

1. Введение марганца в сплавы Al-Zn-Mg-Cu-РЗМ приводит к образованию фаз $\text{Al}_{25}\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{PЗМс}$ растворенным в них цинком, что снижает содержание Zn, Mg и Cu в твердом растворе после закалки и, соответственно, упрочнение при старении. Сплавы Al-Zn-Mg-Cu-РЗМ-Mn после прокатки, закалки с 465°C и старения при 120°C имеют предел текучести не менее 400 МПа, предел прочности не менее 510 МПа и относительное удлинение не менее 9%.

2. Сплавы с содержанием Zn/Mg/Cu по 4% демонстрируют отличный уровень литейных свойств, высокую прочность при комнатной и повышенных (200-250°C) температурах, высокую коррозионную стойкость после закалки и старения. Основным недостаток невысокое относительное удлинение и технологическая пластичность из-за большого количества интерметаллидов в структуре и сильно легированной матрицы.

3. В сплавах 3% Zn/Mg/Cu выявлено повышение температуры солидуса и возможность применения двухступенчатой гомогенизации: 480°C + 520°C. Гомогенизация на второй ступени способствует сфероидизации частиц фаз кристаллизационного

происхождения. В процессе двухступенчатой гомогенизации формируются более дисперсные и термически стабильные дисперсоиды $L1_2-Al_3(Er,Zr)$ размером 20-60 нм. Литейные сплавы с 3% Zn/Mg/Cu демонстрирует существенно большее относительное удлинение при высокой прочности при комнатной температуре и 200°C, высокую длительную 100-часовую прочность при 200°C и коррозионную стойкость.

4. В сплавах 3% Zn/Mg/Cu после прокатки, рекристаллизационного отжига, закалки и старения достигнуто отличное сочетание $\sigma_{0,2}=291-345$ МПа и $\delta=11-14,8\%$, что выше, чем в сплаве без РЗМ ($\sigma_{0,2}=245-340$ МПа при 6,8-12,5% пластичности).

5. Хром в сплавах $Al-(2,5-3,5)Zn-(2,5-3,5)Mg-(2,5-3,5)Cu-PЗМ$ распределяется между (Al), в котором содержится 0,2-0,3%, и первичными кристаллами. По результатам точечного анализа состава первичные кристаллы фаз могут быть записаны как $(Al,Zn,Cu)_{(100-x-2y)}(PЗМ,Ti)_xMg_yCr_y$ с учетом известных данных о тройных фазах и возможностях замещения атомов разных элементов в решетке фаз. Согласно теоретическим, расчетным и экспериментальным данным параллельно с гомогенизацией протекает гетерогенизация с образованием дисперсоидов фаз $Al_3(Zr,Y)$ или $Al_3(Zr,Er)$ и $E(Al_{18}Mg_3Cr_2)$. В результате дополнительное легирование хромом снижает долю рекристаллизованного объема при 350°C практически на порядок (с 22-31% до 2,5-5%).

6. Трехступенчатый режим ретроградного старения обеспечивает высокую коррозионную стойкость литейным сплавам с 3,5% Zn/Mg/Cu. Новые сплавы демонстрируют хороший уровень прочности, не уступая после старения сплавам АМ5 и АК8МЗч. В сравнение с литейными аналогами системы Al-Zn-Mg-(Cu) новые композиции имеют существенно большую прочность и лучшую коррозионную стойкость. Ретроградное старение (150°C, 30 ч+ 210°C, 1 ч+150°C, 10 ч) обеспечивает высокую прочность 312-331 МПа и низкий ток коррозии (1,0-2,5) мкА/см²,

7. Новые деформируемые сплавы с 2,5% Zn/Mg/Cu имеют предел текучести на уровне сплавов 1580 (Al-Mg-Sc) и Д16 (Al-Cu-Mg), превосходя магналии по пределу прочности, а дюраль по стойкости к образованию горячих трещин и коррозионной стойкости. Свойства новых сплавов находятся между свариваемыми типа 1915 и 7005 (превосходят) и высокопрочными типа В95А и 7475 (уступают). Однако новые композиции имеют более высокую коррозионную стойкость и литейные свойства.

8. Новые композиции $Al-(2,5-3,5)Zn-(2,5-3,5)Mg-(2,5-3,5)Cu-PЗМ$ имеют высокую износостойкость (выше сплава АК7ч для литейных сплавов), плотность литейных сплавов составляет примерно 2,8 г/см³, а деформируемых – 2,73-2,78 г/см³, низкий КТР в интервале 20-200°C близкий к КТР поршневых силуминов АК7, А12ММгН.

ГЛАВА 7. ОСОБЕННОСТИ АДАПТАЦИИ НОВЫХ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ К РАЗНЫМ СКОРОСТЯМ ОХЛАЖДЕНИЯ

Результаты данной главы полностью представлены в 5 научных статьях [382,390-393]. Современное производство изделий из алюминиевых сплавов охватывает широкий спектр отливок, получаемых кристаллизацией с разными скоростями от единиц градусов в секунду при литье в песчаные формы до 1000 °C/с при аддитивном производстве. В данных условиях важно, чтобы из новых сплавов можно было получить качественное бездефектное изделие в широком диапазоне скоростей охлаждения реализуемых при разных методах литья с сохранением стабильной структуры и свойств.

Новые литейные и деформируемые жаропрочные сплавы на основе систем Al-Cu-PЗМ и Al-Zn-Mg-Cu-PЗМ содержат в своем составе новые для алюминиевой промышленности основные легирующие элементы в достаточно большом количестве: 0,3-2%Y, 1,1-3%Er, до 2%Yb или до 2,7%Gd. Чистые металлы Y, Er, Yb, Gd по сравнению со всеми легирующими элементами в алюминиевых сплавах имеет наибольшую стоимость, дороже только Sc. Иттрий примерно на два порядка дешевле Sc, а Er, Yb, Gd примерно в два раза дороже Y. Среди других наиболее дорогостоящих легирующих элементов в алюминиевых сплавах кроме скандия можно отметить Ni и Ce, которые примерно в 2-4 раза дешевле Y. В результате цена изделий из новых сплавов будет определяться ценой на PЗМ. Однако по представленному превосходству новых композиций Al-Cu-PЗМ и Al-Zn-Mg-Cu-PЗМ по комплексу эксплуатационных свойств, включающих технологические, механические, физические, коррозионные показатели над многими промышленными аналогами можно говорить о более высоких перспективах разработок. Как будет показано далее, новые композиции, полученные кристаллизацией с разной скоростью, сохраняют стабильность структуры при высокотемпературной гомогенизации. Структура сплавов не претерпевает сильных изменений при малых скоростях охлаждения. Составы сплавов могут быть оптимизированы по содержанию основных легирующих элементов и примесей для получения изделий аддитивными технологиями.

7.1 Влияние скорости охлаждения на структуру сплавов Al-Cu-PЗМ

Для детального анализа влияния различных скоростей охлаждения выбран тройной сплав Al-6Cu-3Gd [390]. Различные скорости охлаждения реализованы путем заливки сплава в графитовую изложницу поперечного сечения 15×30 мм комнатной температуре

(С2) и предварительно подогретую до 400°С (С3). Так же расплав охлаждали в муфельной печи в тигле до комнатной температуры (С4). Один из образцов сплава, отлитого в графитовую изложницу, подвергался поверхностному лазерному плавлению (ПЛП) (С1). Таким образом, реализовано четыре существенно разных скорости охлаждения при кристаллизации сплава (Таблица 7.1) [390].

Таблица 7.1. Параметры реализации различных скоростей охлаждения [390]

Обозначение	Метод кристаллизации	Примерная скорость охлаждения, К/с
С1	ПЛП	10^5 - 10^7
С2	Графитовая изложница комнатной температуры	10-15
С3	Графитовая изложница при 400°С	1-3
С4	Охлаждение с печью в тигле	0,02

На рисунке 7.1 представлены микроструктуры сплава Al-6Cu-3Gd, полученного с разными скоростями охлаждения. Микроструктура представлена дендритами алюминиевого твердого раствора (черная основа) и эвтектикой (дисперсная смесь со светлыми частицами) [390]. Зависимость размера дендритной ячейки от скорости охлаждения при кристаллизации $d = B \cdot V^{-n}$, выявлена достаточно давно и подходит для всех групп алюминиевых сплавов, где коэффициенты В и n являются константами системы легирования [127, 395]. Авторами работы [396] установлена такая зависимость $d = 39.4V^{-0.317}$ для силумина А356. Исследуемый сплав с большой долей эвтектики достаточно хорошо подходит по типу структуры к доэвтектическому силумину. Для сплава во всех состояниях измерен и рассчитан размер дендритной ячейки (таблица 7.2). Размер дендритной ячейки сплава С1 измерен по изображению СЭМ при большем увеличении (Рисунок 7.2а), поскольку при малом увеличении в зоне ПЛП (правая часть структуры на рисунке 7.1а) нет возможности ее разрешить. Левая часть изображения на рисунке 7.1а соответствует зоне основного материала. ПЛП проведено на образце сплава, полученного со скоростью С3. При увеличении скорости охлаждения (переход от С4 к С1) размер дендритной ячейки уменьшается со 126 до 0,5 мкм (рисунки 7.1 и 7.2 и таблица 7.2). При этом согласно расчетам по вышеприведенному уравнению размер дендритной ячейки должен составлять 0,49 и 136 мкм [390]. Представленное в работе [395] уравнение достаточно точно подходит для исследуемого сплава. Так же логарифмическая

зависимость размера дендритной ячейки от скорости охлаждения хорошо описывается линейной зависимостью (таблица 7.2), вытекающей из уравнений [127,394,395].

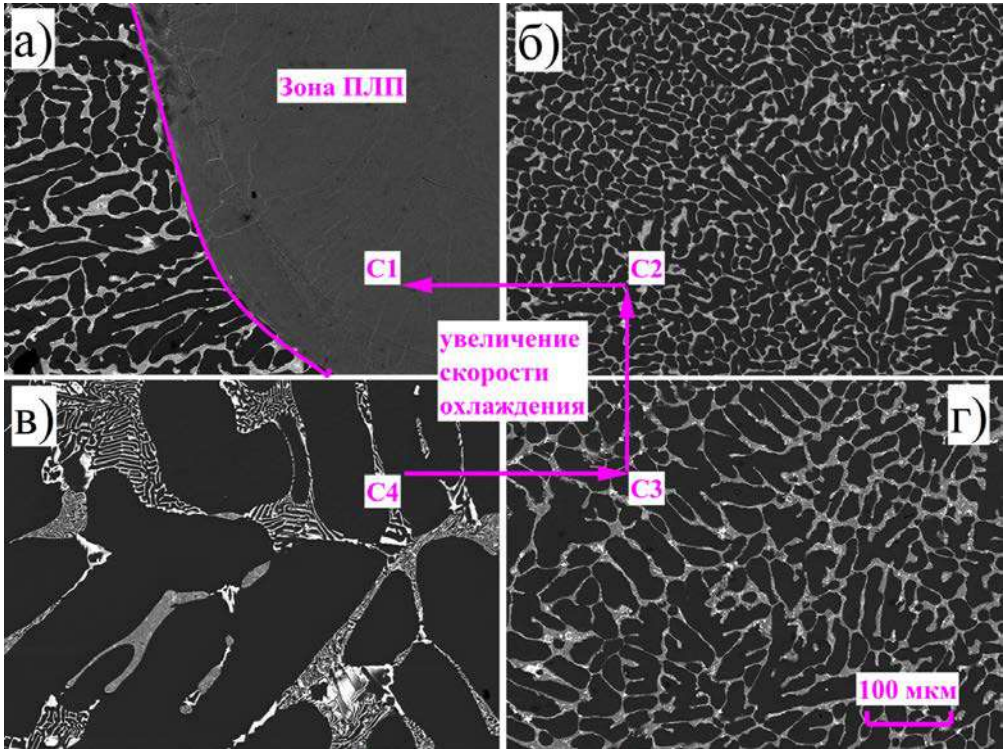


Рисунок 7.1. Микроструктура исследуемого сплава в литом состоянии при увеличении $\times 500$ после разных скоростей охлаждения: а – C1, б – C2, в – C4, г - C3 (СЭМ) [390]

Таблица 7.2. Размер дендритной ячейки в зависимости от скорости охлаждения [390]

Обозначение	Скорость охлаждения, V (К/с)	Расчетный размер дендритной ячейки, d (мкм)	Размер дендритной ячейки, d (мкм)	
C1	10^5 - 10^7	0,49	$0,5 \pm 0,1$	
C2	10-15	17	25 ± 3	
C3	1-3	31	40 ± 3	
C4	0,02	136	126 ± 10	

Согласно тройной фазовой диаграмме и ранее проведенным исследованиям в Главе 5 в структуре квазибинарного сплава должны присутствовать дисперсная эвтектика ((Al)+ $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Gd}$ (τ_1)) и отдельные включения фазы Al_3Gd или $(\text{Al,Cu})_{17}\text{Gd}_2$ (τ_4). Достаточно легко два интерметаллида в структуре можно различить в образце C4 полученном с

минимальной скоростью охлаждения (рисунок 7.2в). При этом размер частиц интерметаллидов $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Gd}$ в дисперсной эвтектике составляет около 0,2 мкм, а отдельных частиц интерметаллидов фазы $(\text{Al,Cu})_{17}\text{Gd}_2$ до 4 мкм (рисунок 7.2г). Отдельные частицы идентифицированы как фаза $(\text{Al,Cu})_{17}\text{Gd}_2$. Увеличение скорости охлаждения до С3 и С2 приводит к формированию более дисперсной эвтектики $((\text{Al})+\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Gd})$ и измельчению частиц фазы $(\text{Al,Cu})_{17}\text{Gd}_2$, которые располагается по границам дендритов алюминиевого твердого раствора и эвтектики (рисунок 7.2 б и г). Размер частиц интерметаллидов для всех состояний приведен в таблице 7.3. В условиях ПЛП (С1) размер частиц интерметаллидов составляет 50-100 нм (рисунок 7.2а и таблица 7.3). При этом выявить наличие различных интерметаллидов в зоне ПЛП с помощью СЭМ не удастся [390].

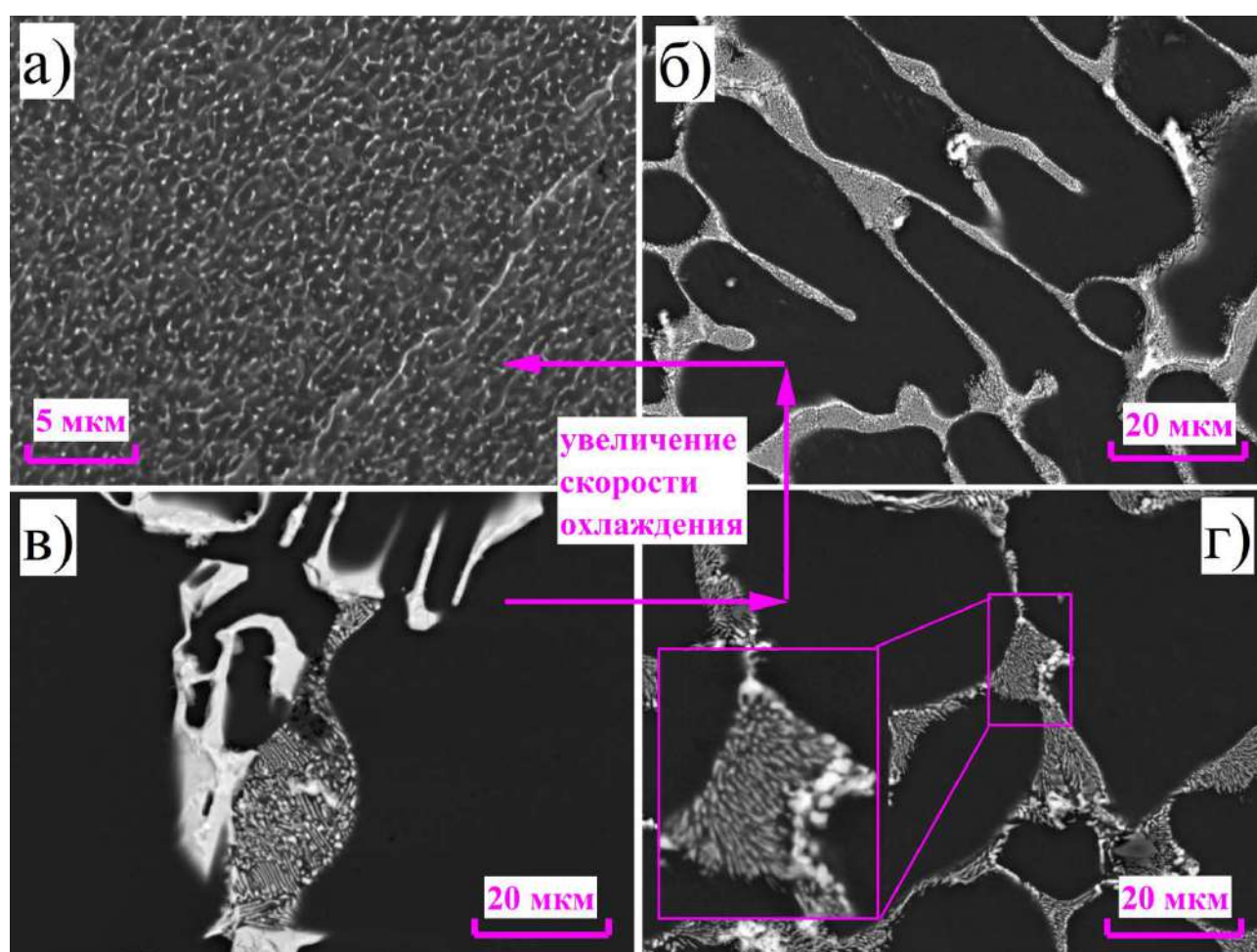


Рисунок 7. 2. Микроструктура исследуемого сплава в литом состоянии при увеличении $\times 3000$ после разных скоростей охлаждения: а – С1, б – С2, в – С4, г - С3 (СЭМ) [390]

Как известно вклад в упрочнение сплавов вносят границы зерен, дислокации, растворенные атомы и частицы избыточных фаз [268,270]. Также была установлена линейная связь между твердостью и размером дендритной ячейки [395,397]. В сплавах С2-

С4 в литом состоянии в алюминиевом твердом растворе содержится примерно 1,6%масс.Сu и 0,2%масс.Gd, в сплаве С1 определить содержание не удастся из-за очень малого размера дендритной ячейки. Зерно в тройном сплаве без модификаторов очень крупное. Из-за большого размера зерна расстояние между границами зерна большое, и границы зерен дают незначительный вклад в упрочнение. В результате твердость сплавов определяют размер дендритной ячейки и частиц фаз кристаллизационного происхождения. Твердость возрастает с увеличением скорости охлаждения с 25 до 75HV за счет измельчения дендритной ячейки и частиц фаз кристаллизационного происхождения (таблица 7.3) [390].

Таблица 7.3. Размер частиц интерметаллидов, дендритной ячейки и твердость в зависимости от скорости охлаждения в литом состоянии [390]

Обозначение	Примерная скорость охлаждения, V (К/с)	Размер частиц, мкм	Размер дендритной ячейки, d (мкм)	Твердость, HV
С1	10^5 - 10^7	0,05-0,1	$0,5 \pm 0,1$	$75 \pm 2^*$
С2	10-15	0,1-0,2	25 ± 3	63 ± 1
С3	1-3	0,2-0,4	40 ± 3	57 ± 2
С4	0,02	0,2-4	126 ± 10	25 ± 2

* измерена микротвердость.

По данным ДСК анализа температура солидуса сплава составляет 600°C. Эволюция микроструктуры сплава в процессе гомогенизации представлена на рисунках 7.3-7.6. Изменение размера частиц фаз кристаллизационного происхождения собрано в таблице 7.4. В процессе гомогенизации происходит фрагментация и сфероидизация частиц фаз кристаллизационного происхождения. Содержание меди в твёрдом растворе не изменяется, поскольку фазы Al_8Cu_4Gd и $(Al,Cu)_{17}Gd_2$ не растворимы, ввиду очень малой растворимости гадолиния в алюминиевой матрице. Уже после литья содержание гадолиния находится на максимальном уровне 0,2%. Фазы Al_8Cu_4Gd и $(Al,Cu)_{17}Gd_2$ идентифицированы как в литом, так и в гомогенизированном состоянии, что продемонстрировано на примере сплава С4 (рисунок 7.6). Только в сплаве С4 процесс фрагментации и сфероидизация практически не протекает до 24 часов выдержки при 590°C, ввиду большого размера интерметаллидов и, соответственно, больших диффузионных путей для меди и гадолиния через алюминиевую матрицу. Это же

обеспечивает и термическую стабильность частиц фаз кристаллизационного происхождения в сплавах С1-С3 (рисунки 7.3-5). В сплавах С1-С3 дисперсные эвтектические частицы быстро фрагментируются, сфероидизируются и увеличиваются в размерах уже после 1 часа отжига и практически не изменяют своих размеров до 6 и 24 часов (рисунки 7.3-5 и таблица 7.4). В сплаве С1 (рисунок 7.3) можно отметить наличие сетки более крупных частиц размером 0,5-1 мкм, в то время как основная доля частиц размером 0,1-0,2 мкм однородно распределена в объеме. Данные крупные частицы расположены по границам зерен, повышенная энергия которых и явилась причиной более интенсивного роста частиц в первый час гомогенизации с практически полным прекращением роста после 3 и 6 часов гомогенизации. Вокруг крупных частиц уже после часа выделены зоны свободные от выделений, которые явились барьерами к дальнейшему росту, поскольку такие диффузионные пути являются не преодолимыми для гадолиния при использованной температуре гомогенизации [390].

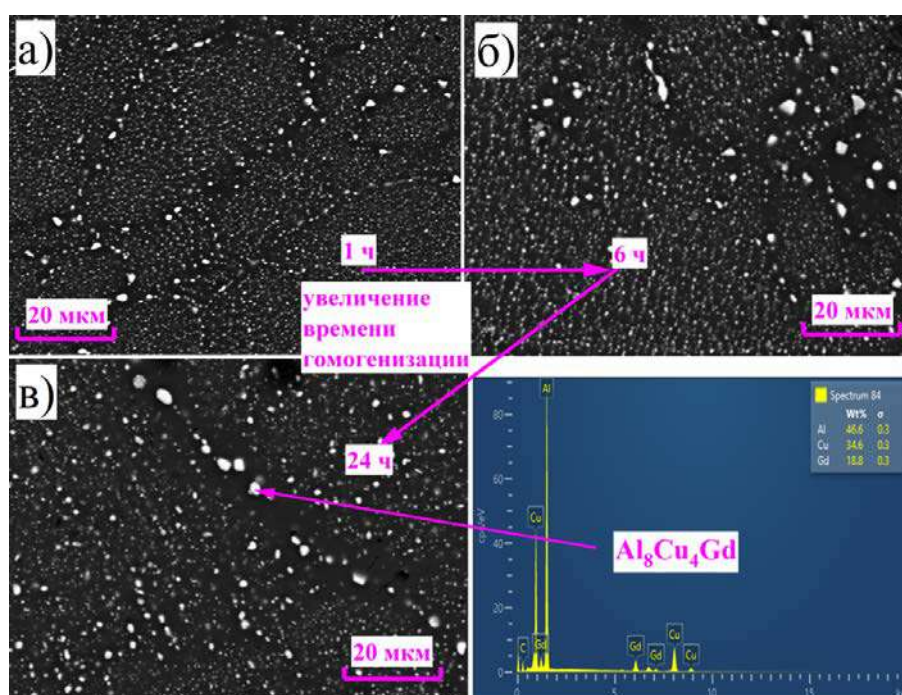


Рисунок 7.3. Микроструктура исследуемого сплава С1 после гомогенизации при 590°C в течение 1 (а), 3 (б) и 6 (в) часов и спектр с крупной частицы на изображении (в) [390]

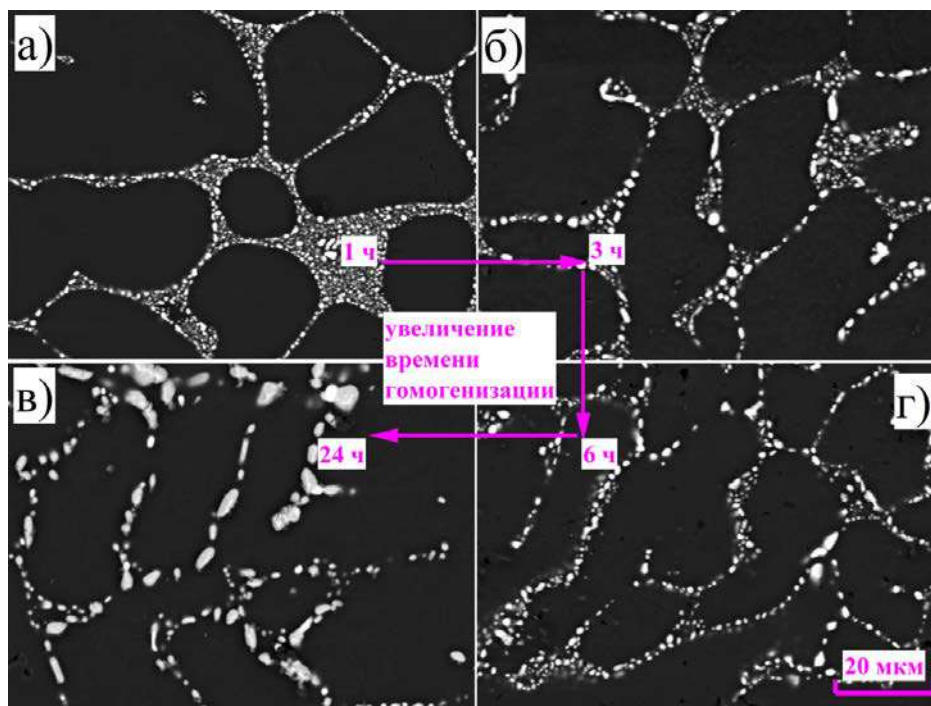


Рисунок 7.4. Микроструктура исследуемого сплава С2 после гомогенизации при 590°С в течение 1 (а), 3 (б), 6 (г) и 24 (в) часов [390]

В сплавах С2 и С3, полученных с относительно близкими скоростями охлаждения, процессы фрагментации и сфероидизации протекают практически одинаково (рисунки 7.4, 7.5). Размер частиц интерметаллидов изменяется от примерно 0,1-0,2 мкм в литом состоянии до 0,5-3 мкм после 1-24 часов гомогенизации. Стоит отметить, что скорости охлаждения С2 и С3 наиболее близки к вариантам промышленной кристаллизации. Малый размер компактных практически сферических термически стабильных интерметаллидов после гомогенизации будет вносить существенный вклад в прочность, как при комнатной, так и при повышенных температурах, не снижая пластичность [390].

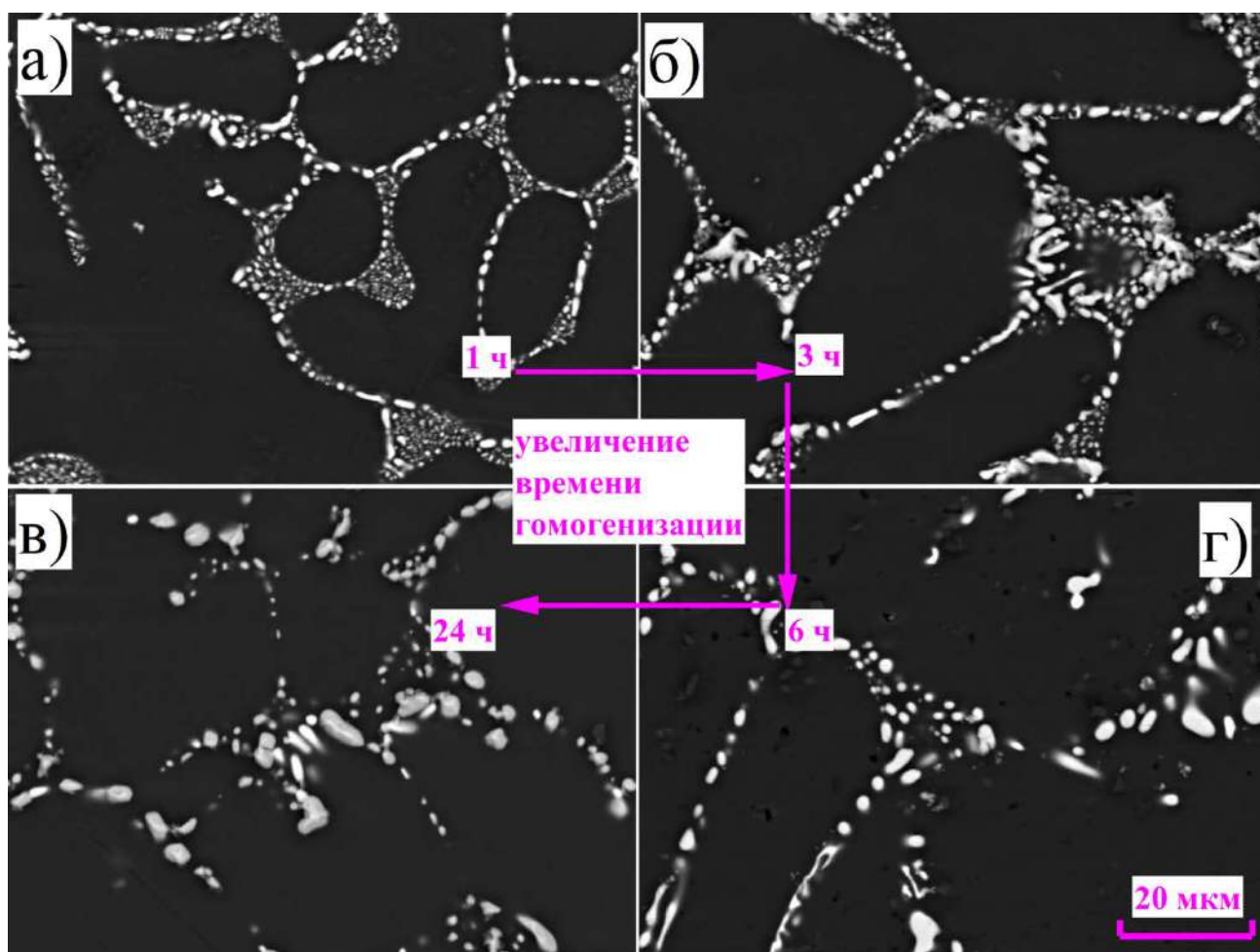


Рисунок 7.5. Микроструктура исследуемого сплава С3 после гомогенизации при 590°C в течение 1 (а), 3 (б), 6 (г) и 24 (в) часов [390]

Точечный анализ частиц фаз в сплаве С4, полученном с самой маленькой скоростью охлаждения позволил точно идентифицировать интерметаллиды в микроструктуре (рисунок 7.6). Полученные результаты хорошо коррелируют с литературными данными по тройной фазовой диаграмме Al-Cu-Gd [390]

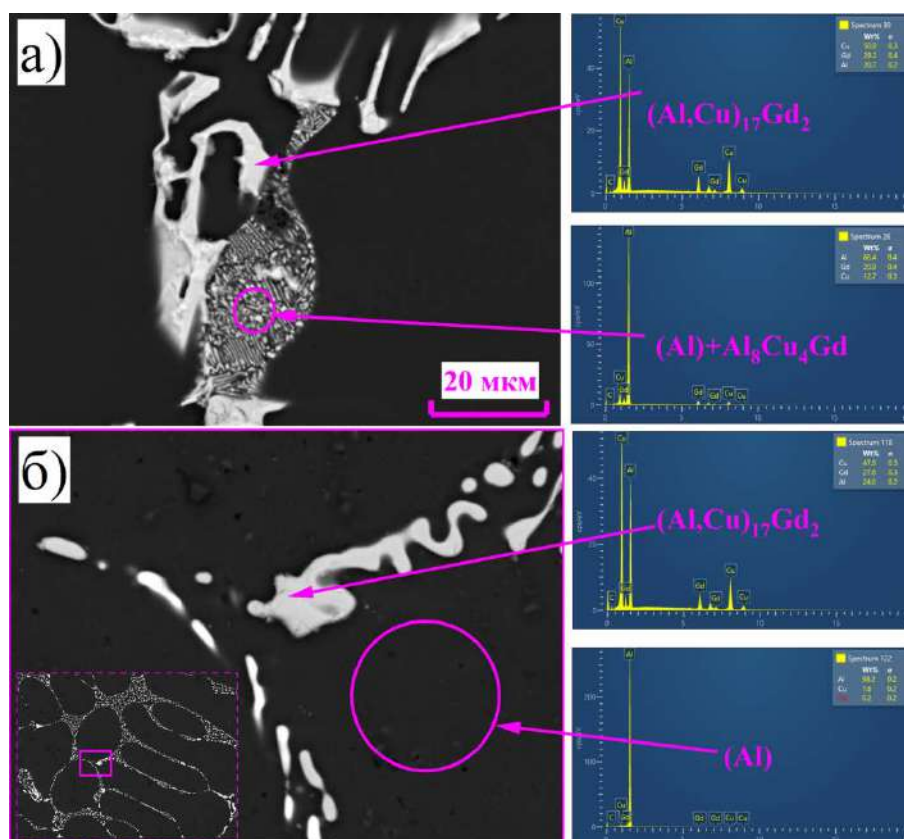


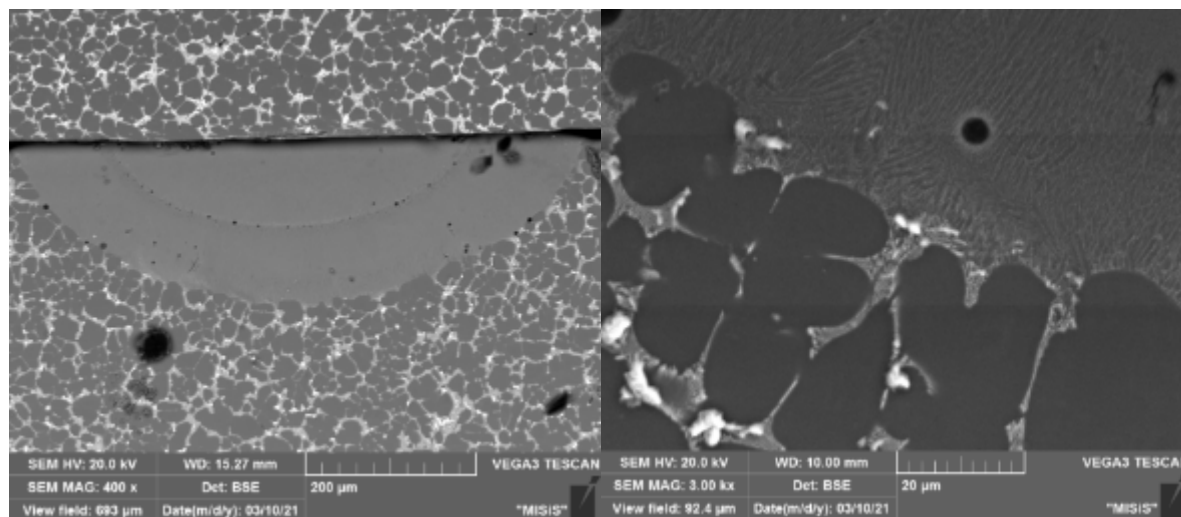
Рисунок 7.6. Микроструктура исследуемого сплава С4 в литом (а) и гомогенизированном при 590°С в течение 24 часов состояниях и спектры с отдельных участков структуры. Изображение б) является увеличенным участком из вставки с меньшим увеличением [390]

Таблица 7.4. Размер частиц интерметаллидов в зависимости от времени гомогенизации [390]

Время гомогенизации, ч	Размер частиц, мкм			
	C1	C2	C3	C4
0	0,05-0,1	0,1-0,2	0,2-0,4	0,2-4
1	0,1-0,2 и 0,5-1	0,1-1	0,1-1	-
3		0,1-1	0,1-1	-
6		0,2-1	0,2-2	-
24		0,5-3	0,5-3	1-10

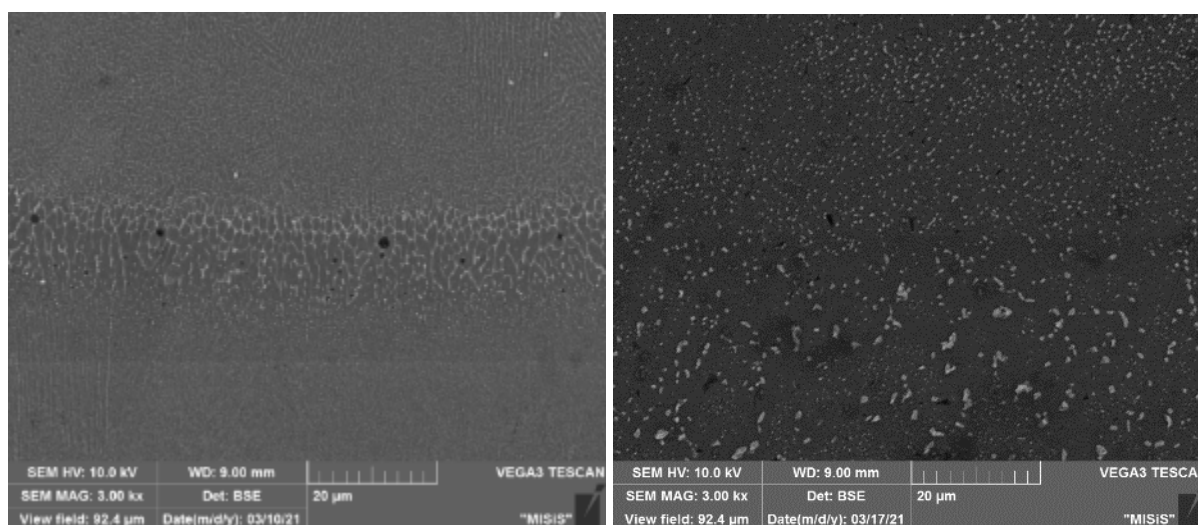
Оценка возможного применения новых литейных сплавов Al-Cu-PЗМ-Mg-Mn-Zr сплавов в аддитивном производстве по структуре после ПЛП с последующей гомогенизацией. Как видно из рисунков 7.7 и 7.8 в зоне ПЛП структура дисперсная и однородная без трещин кристаллизационного происхождения. В переходных зонах наблюдаются отдельные газовые поры. Размер частиц фаз кристаллизационного

происхождения в исходном состоянии ПЛП составляет примерно 200 нм. После гомогенизации перед закалкой происходит фрагментация и небольшой рост частиц максимум до 500 нм при среднем размере около 200 нм (рисунки 7.7г и 7.8г). Интерметаллиды в структуре имеют крайне высокую стабильность, а их существенно меньший размер в сравнение с классическим литьем (Глава 5) обеспечит больший вклад в предел текучести по механизму Орована.



а

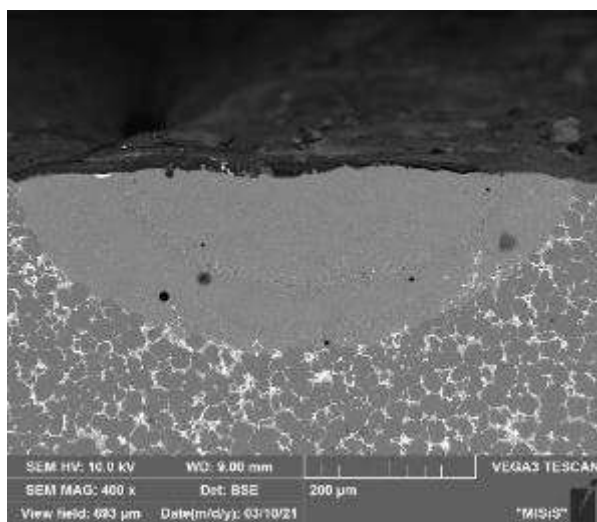
б



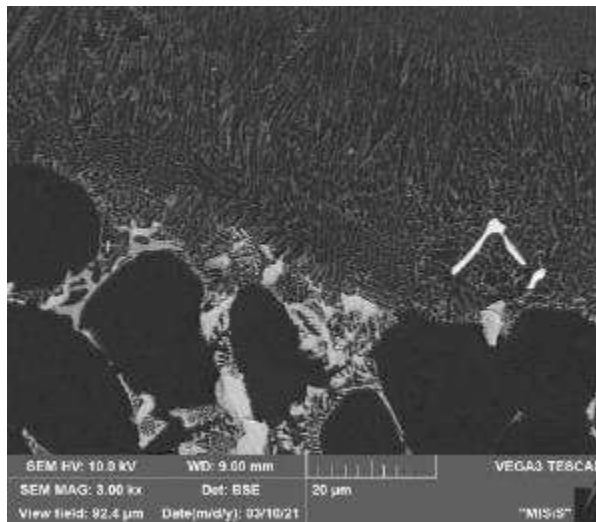
в

г

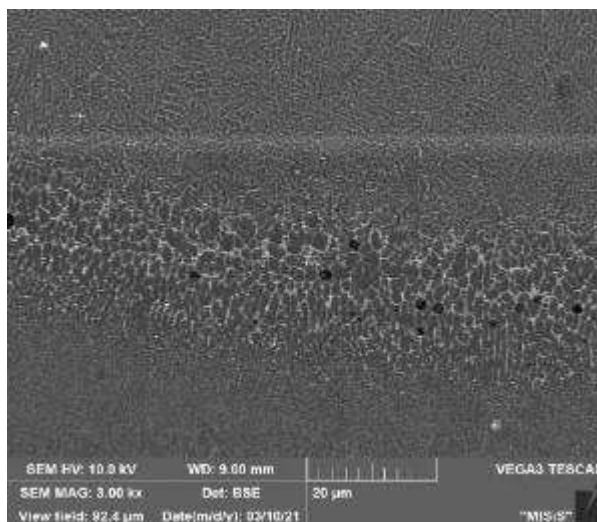
Рисунок 7.7. Микроструктура сплава Al-Cu-Y-Mg-1 после ПЛП в исходном литом состоянии (а-в) и после гомогенизации (г)



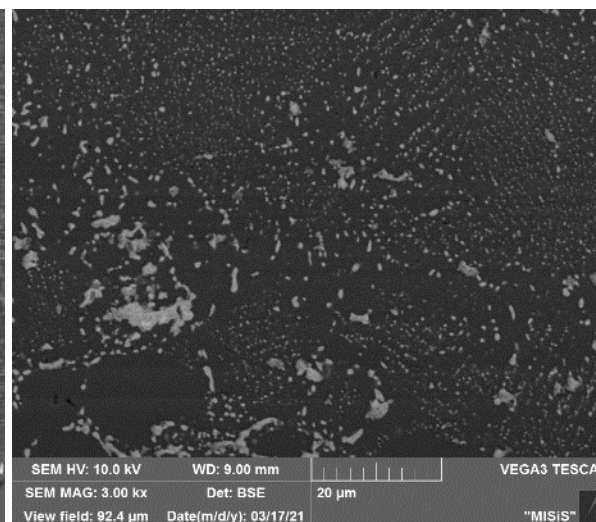
а



б



в



г

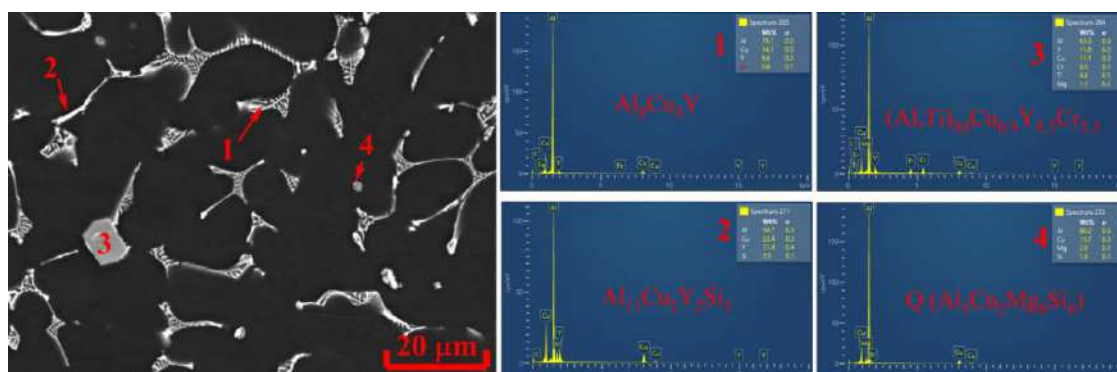
Рисунок 7.8. Микроструктура сплава Al-Cu-Er-Mg-1 после ПЛП в исходном литом состоянии (а-в) и после гомогенизации (г)

7.2 Оптимизация состава сплавов Al-Cu-Mg-PЗМ

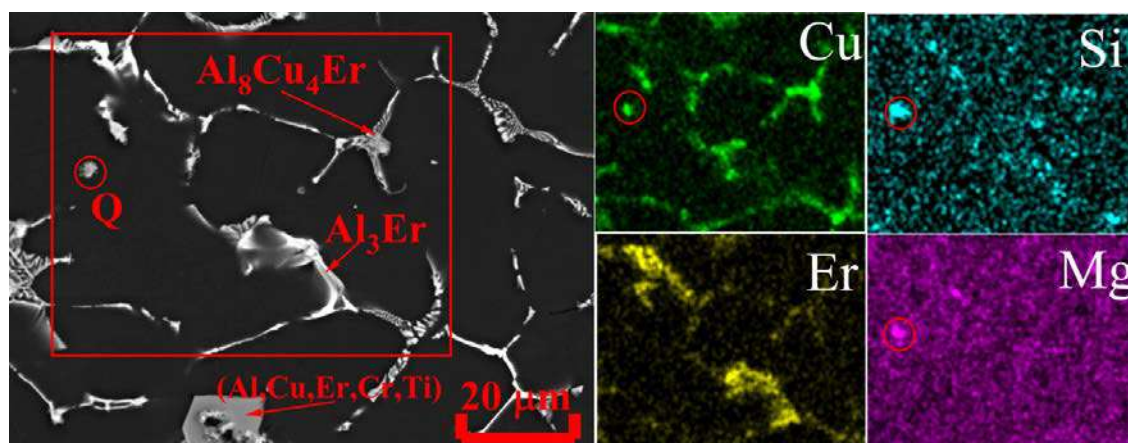
Как показано в Главе 5, для сплавов Al-Cu-PЗМ-Mg-Mn-Zr марганец является неблагоприятным легирующим элементом ввиду связывания части меди в нерастворимые фазы кристаллизационного происхождения. Замена марганца на 0,2%Cr в сплавах Al-Cu-Y-Mg-1 и Al-Cu-Er-Mg-1 позволила повысить прочность и пластичность новых литейных сплавов [391, 382].

Введение хрома в сплавы Al-Cu-Y-Mg-1 и Al-Cu-Er-Mg-1 взамен марганца привело к образованию первичных кристаллов фазы $(Al,Ti)_{84}Cu_{6,4}Y_{4,3}Cr_{5,3}$ [391] или $Al_{75-80}Cu_{10-}$

$Al_{12}Er_3-4Cr_7$ [382] размером около 10 мкм. Около 0,1-0,2 хрома определено в алюминиевой матрице. В остальном микроструктура сплавов Al-Cu-Y-Mg-Cr и Al-Cu-Er-Mg-Cr (рисунок 7.9) не отличается от структуры сплавов Al-Cu-Y-Mg-1 и Al-Cu-Er-Mg-1 (Глава 5).



а



б

Рисунок 7.9. Микроструктура слитков сплавов Al-Cu-Y-Mg-Cr и Al-Cu-Er-Mg-Cr [391,382]

Наличие хрома в пересыщенном после литья Al твердом растворе привело к образованию при гомогенизации дополнительных дисперсоидов фазы $Al_{45}Cr_7$ размером около 6 нм (рисунки 7.10-11). В полученных сплавах было отмечено различие в структуре дисперсоидов, образованных Zr и Y/Er. В сплаве Al-Cu-Y-Mg-Cr (рисунок 7.10) дисперсоиды $Al_3(Y,Zr)$ размером около 60 нм имеют $D0_{23}$ структуру согласно FFT диаграммам. При этом Муаровый эффект свидетельствует о наличии частично когерентной границы, что сохраняет высокий упрочняющий эффект от данных частиц. В то же время в сплаве Al-Cu-Er-Mg-Cr (рисунок 7.11) дисперсоиды $Al_3(Er,Zr)$ имеют размер около 40 нм и $L1_2$ структуру [391,382].

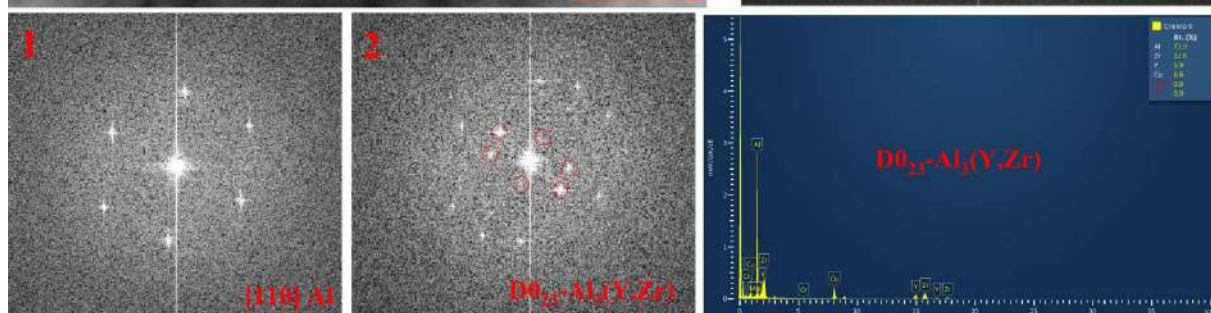
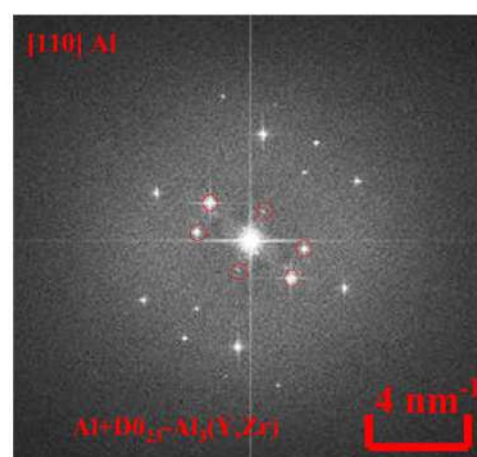
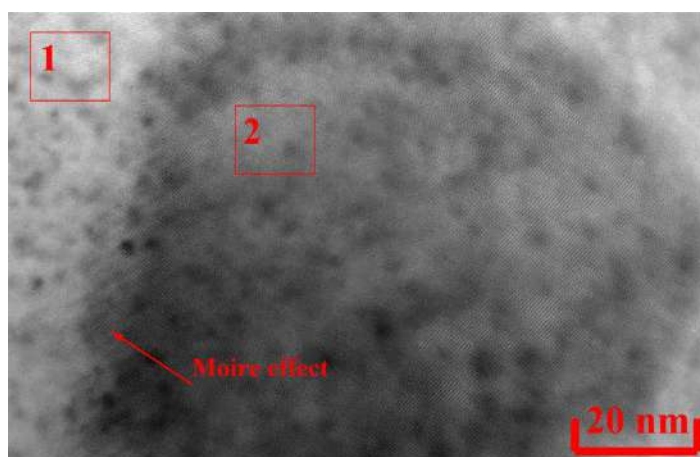
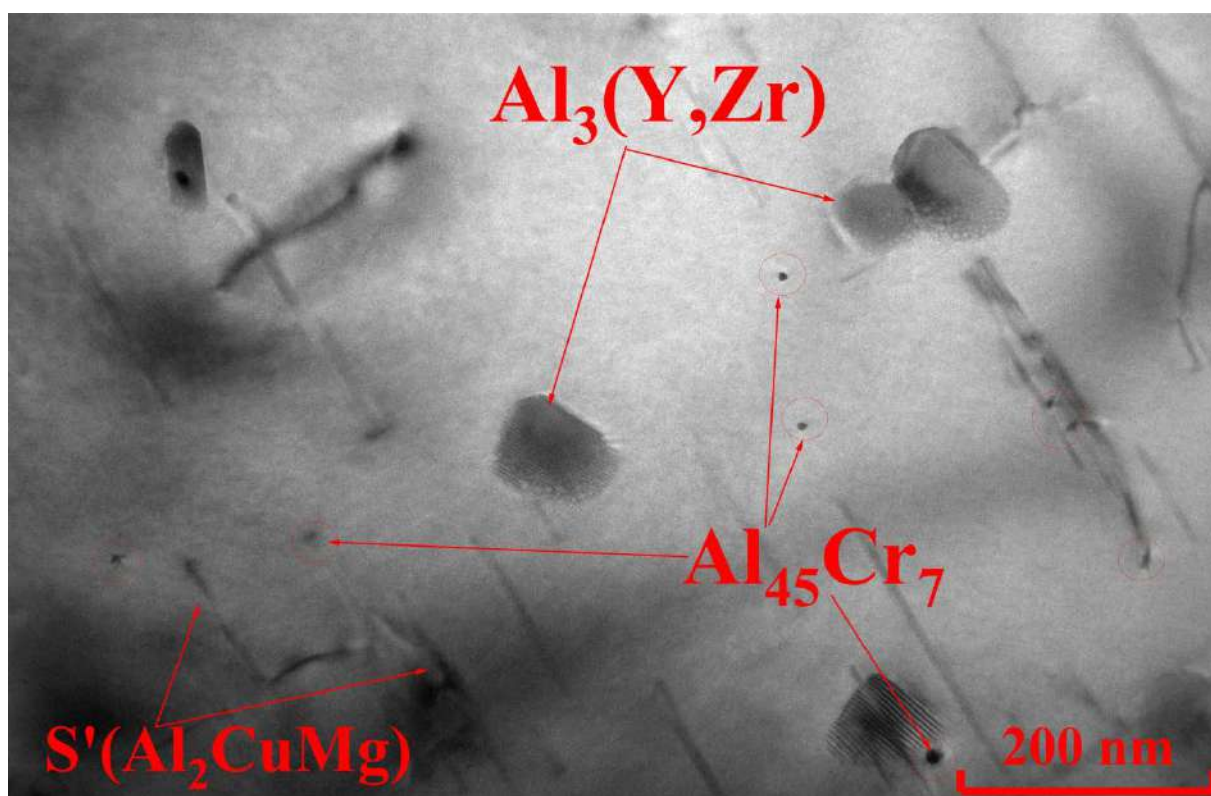


Рисунок 7.10. Микроструктура (ПЭМ) сплава Al-Cu-Y-Mg-Cr после закалки и старение [391]

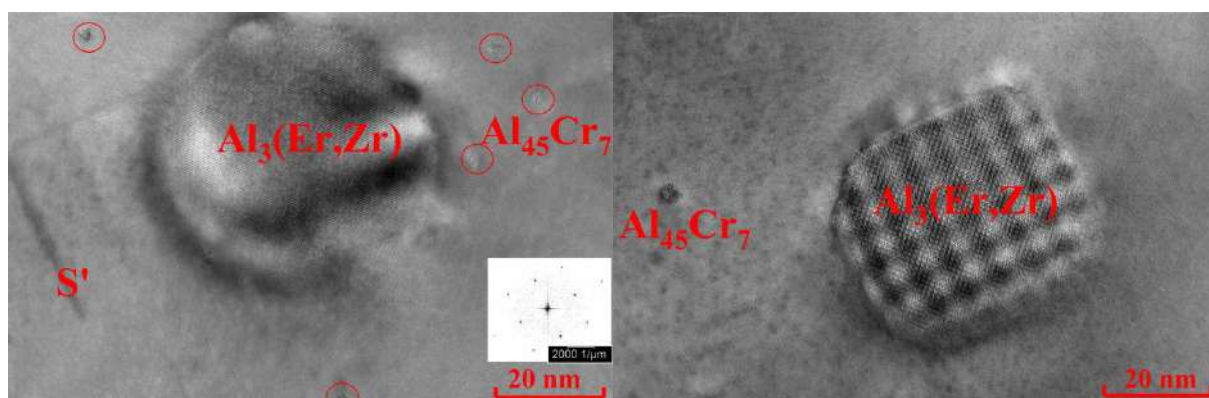
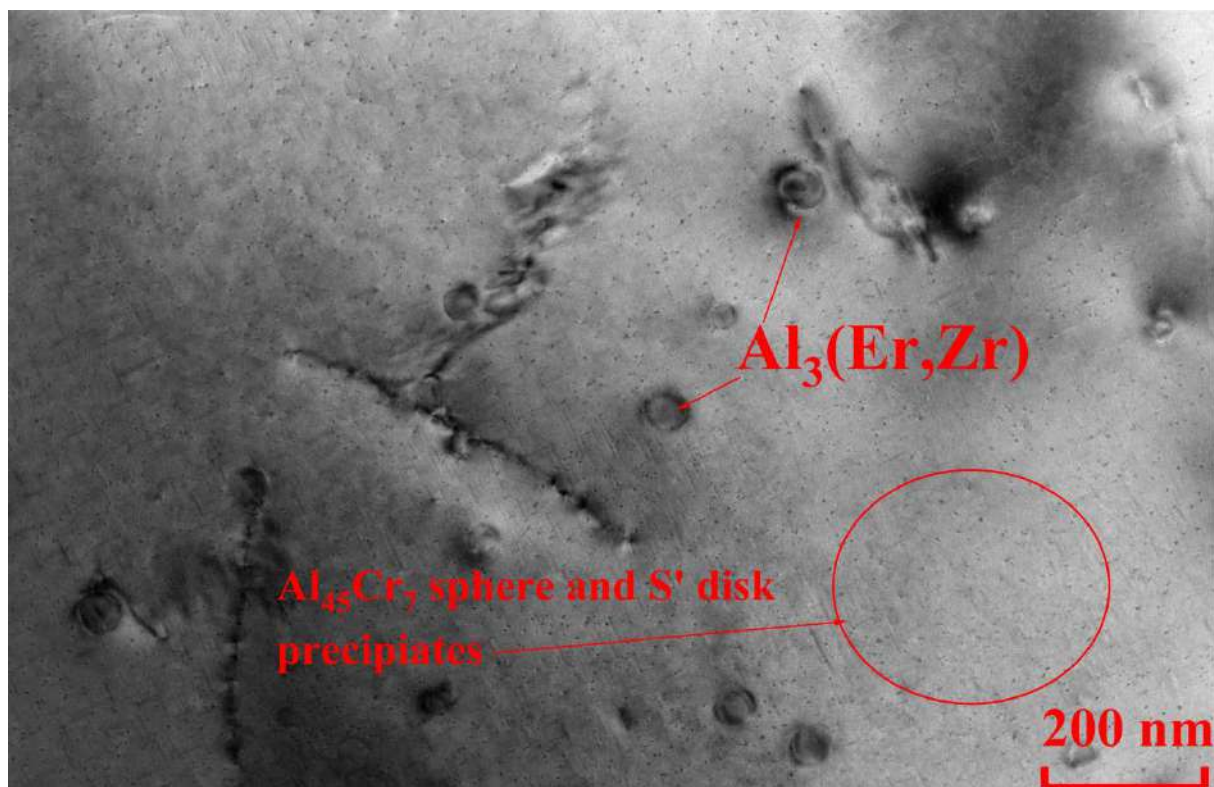


Рисунок 7.11. Микроструктура (ПЭМ) сплава Al-Cu-Er-Mg-Cr после закалки и старение [382]

В результате замена марганца на хром позволила повысить предел прочности до 372 МПа и удлинение до 6% с сохранением высоких характеристик механических свойств до 250°C [382].

Таблица 7.4. Механические свойства при растяжении сплава Al-Cu-Er-Mg-Cr при разных температурах [382]

20°C			200°C			250°C		
$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
301±1	372±2	6±1,5	250±3	314±2	11,5±1,5	225±2	248±2	4,6±0,4

Составы сплавов Al-Cu-PЗМ-Mg-Mn(Cr)-Zr PЗМ и ПМ разработаны для условий классического литья, когда скорость охлаждения при кристаллизации невысока. В условиях же аддитивного производства или ПЛП реализуются существенно большие скорости охлаждения при кристаллизации, и существует возможность подавить образование нежелательных грубых первичных кристаллов интерметаллидов с образованием пересыщенного этими металлами твердого раствора и сформировать дисперсную структуру сплава [392].

С целью обеспечения большей пластичности содержание основных элементов меди и иттрия/эрбия, образующих фазы кристаллизационного происхождения несколько снижено. Содержание магния повышено, ввиду его высокой склонности к окислению в процессе плавки. Содержание основных PЗМ повышено с 0,2 до 0,5 для хрома и циркония, а количество модификатора титана – с 0,15 до 0,25% (Таблица 7.6) [392].

Таблица 7.6. Химический состав исследованных сплавов и сплавов сравнения в масс.% [392]

Обозначение сплава	Al	Cu	Y/Er	Mg	Cr	Zr	Ti	Fe и Si
AlCuYMgCr	ост.	4,8	1,4/-	0,7	0,2	0,2	0,15	по 0,15
AlCuYMgCr-L		3,6	1,3/-	1,4	0,5	0,5	0,25	
AlCuErMgCr		4,0	-/2,6	0,8	0,2	0,2	0,15	
AlCuErMgCr-L		3,6	-/2,5	1,5	0,5	0,5	0,25	

Рисунки 7.13 и 7.14 иллюстрируют исходную литую микроструктуру сплавов AlCuYMgCr-L и AlCuErMgCr-L. Микроструктура одиночных и мультитреков представлена на фоне литой структуры слитков при малых увеличениях. В зоне ПЛП формируется существенно более дисперсная структура, практически полностью отсутствуют первичные компактные интерметаллиды, видимые в слитке. При этом, наличие в сплаве большого количества модификаторов зерна (Ti, Zr, Y, Er) позволяет сформировать уже в слитке зерно размером около 30 мкм, практически равное размеру

дендритной ячейки. Зеренная структура треков представлена узкой зоной (около 50 мкм) столбчатых кристаллов и зоной равноосных кристаллов размером около 5 мкм. Основным и наиболее важным заключением из анализа микроструктуры треков является полное отсутствие дефектов кристаллизационного происхождения, в частности, горячих трещин. При этом зона трека не имеет усадочной раковины и пористости. В некоторых случаях происходит захват атмосферных газов, который формирует газовую пористость в треках. Однако этот случай является недостатком методики, а не сплава [392].

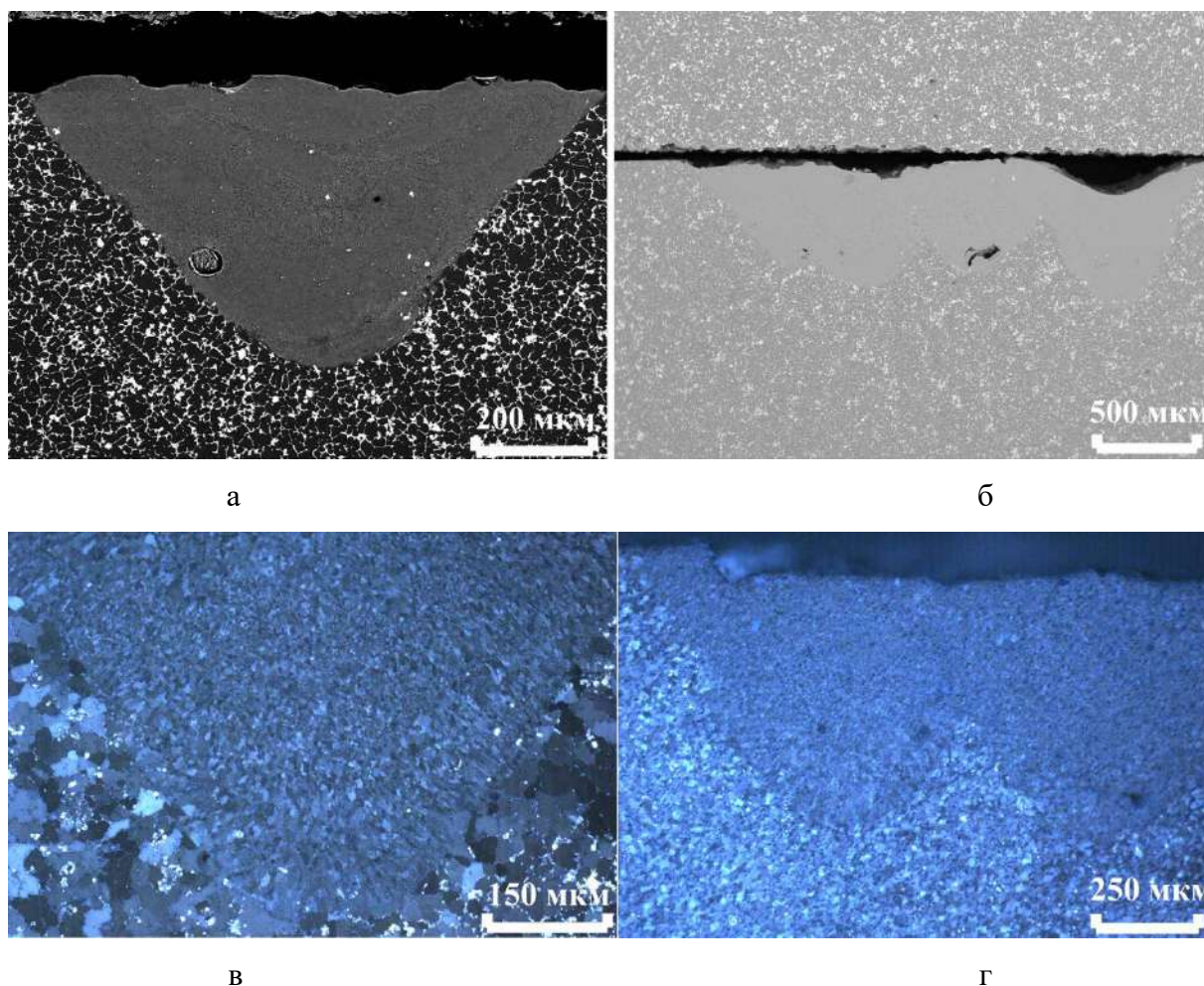


Рисунок 7.13. Микроструктура (СЭМ) (а,б) и зеренная структура (ОМ) (в,г) сплава AlCuYMGCr-L в литом состоянии (а, в - одиночный трек, б, г - мультитрек) [392]

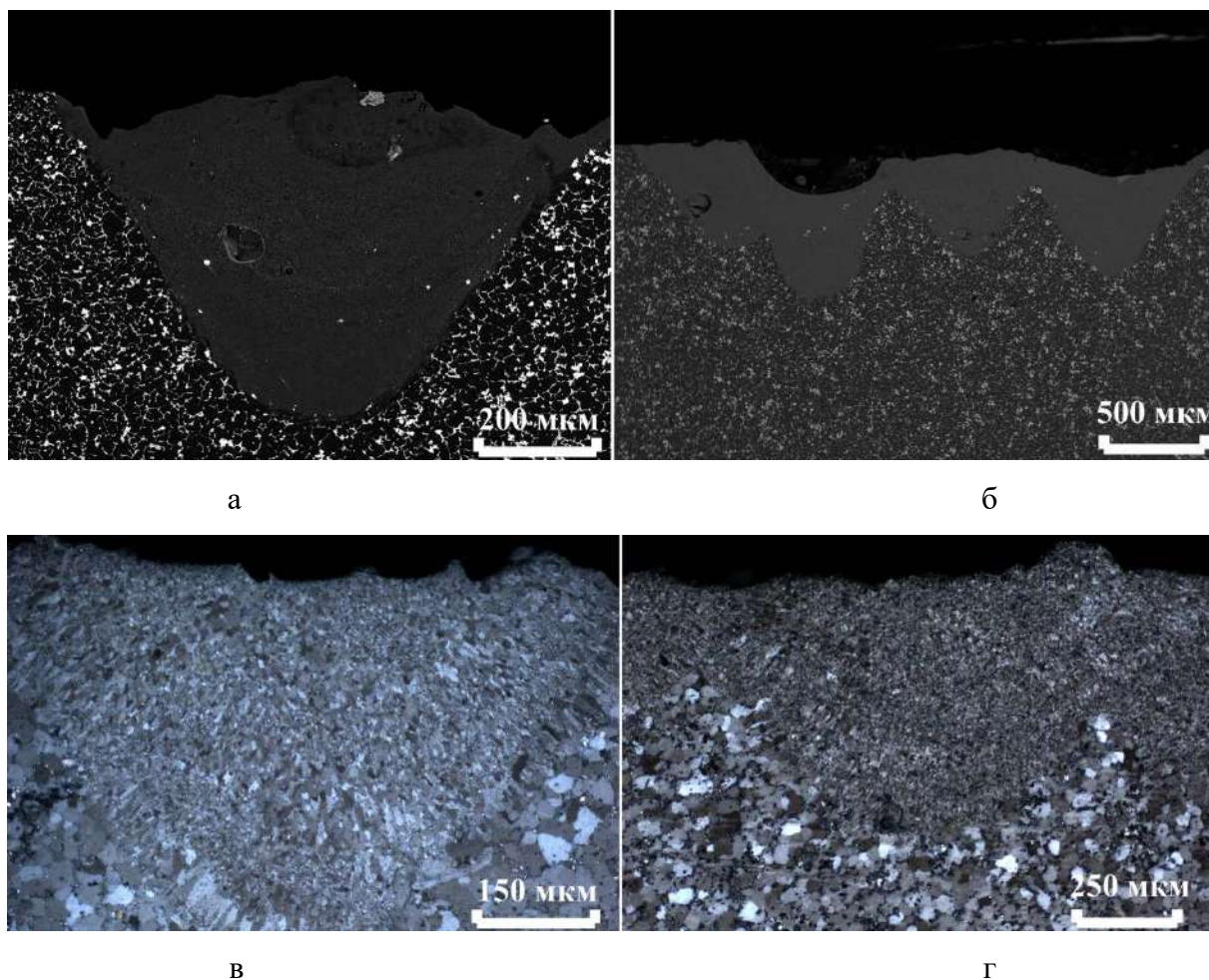


Рисунок 7.14 Микроструктура (СЭМ) (а,б) и зеренная структура (ОМ) (в,г) сплава AlCuErMgCr-L в литом состоянии (а, в - одиночный трек, б, г - мультитрек) [392]

Более детально литую структуру треков и слитков сплавов можно проанализировать по рисунку 3 при больших увеличениях (рисунок 7.15). В условиях высокой скорости охлаждения в зоне треков размер дендритной ячейки составляет около 500 нм. При этом в зонах перекрытия происходит повторный переплава, что снижает скорость охлаждения и приводит к формированию дендритной ячейки большего размера до 1 мкм. Фазы кристаллизационного происхождения при этом имеют размер порядка 100 нм при полном подавлении образования грубых первичных интерметаллидов [393].

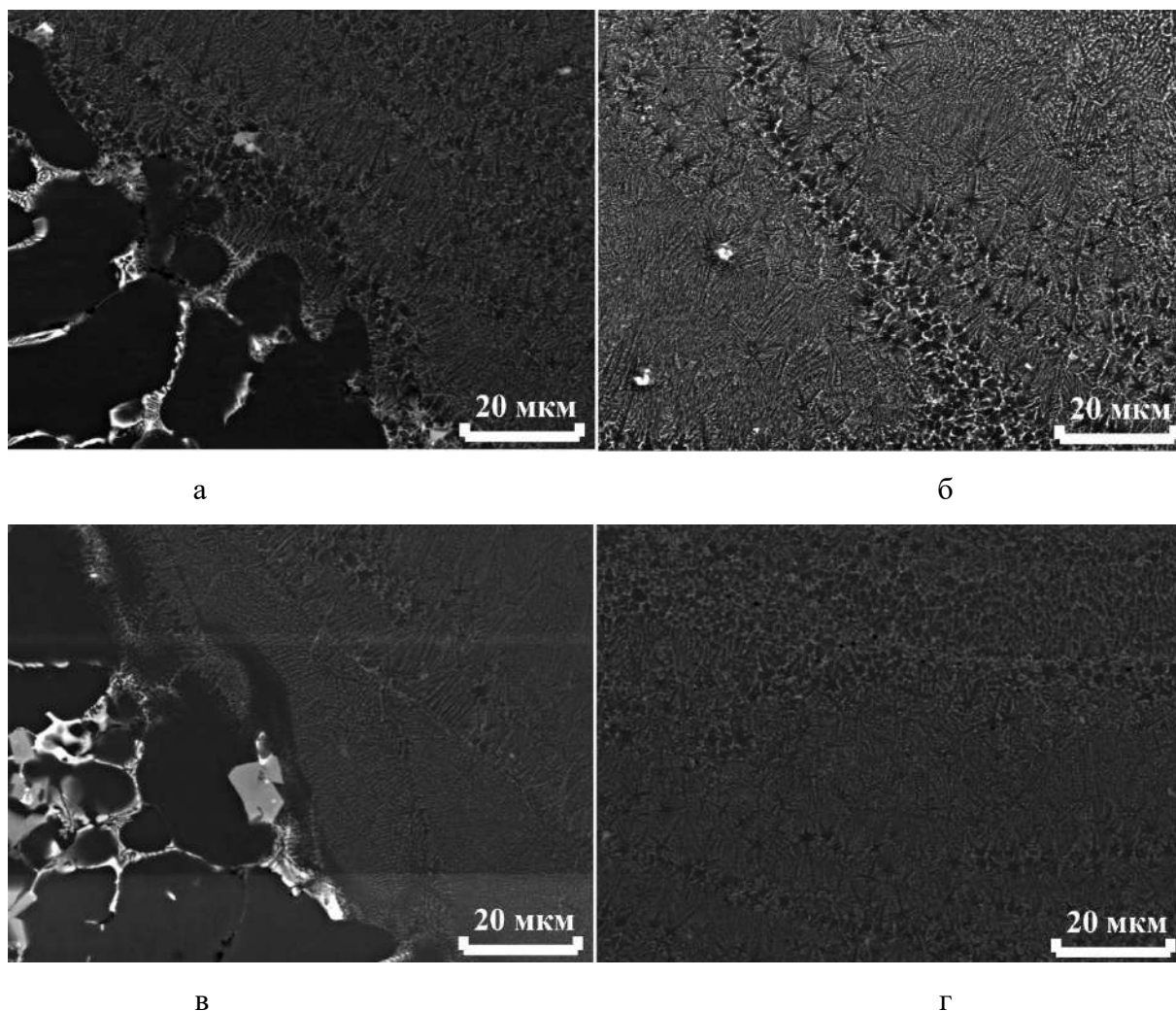


Рисунок 7.15. Микроструктура (СЭМ) треков сплавов AlCuYMgCr-L (а,б) и AlCuErMgCr-L (в,г) в литом состоянии (а, в – граница трека, б, г – середина трека) [392]

По результатам ДСК анализа определены температуры ликвидуса и солидуса исследуемых сплавов (рисунок 7.16). Согласно данным ДСК температуры солидуса сплавов AlCuYMgCr-L и AlCuErMgCr-L составили 576 и 567 °С соответственно. Температуры 565 и 555 °С выбраны как температуры гомогенизации перед закалкой. При условии очень дисперсной структуры и, вероятно, высокой пресыщенности алюминиевого твердого раствора РЗМ, процессы гомогенизации и гетерогенизации должны протекать быстрее. Как показано для сплавов сравнения близкого состава оптимальным временем гомогенизации было 3 ч [391,382]. Для исследуемых сплавов проведена 1-часовая гомогенизация перед закалкой. Ликвидус исследуемых сплавов составил 628-631 °С. Узкий интервал кристаллизации 52-64 °С данных сплавов, высокая доля эвтектики и высокая температура солидуса обеспечивают сплавам стойкость к образованию трещин кристаллизационного происхождения [392].

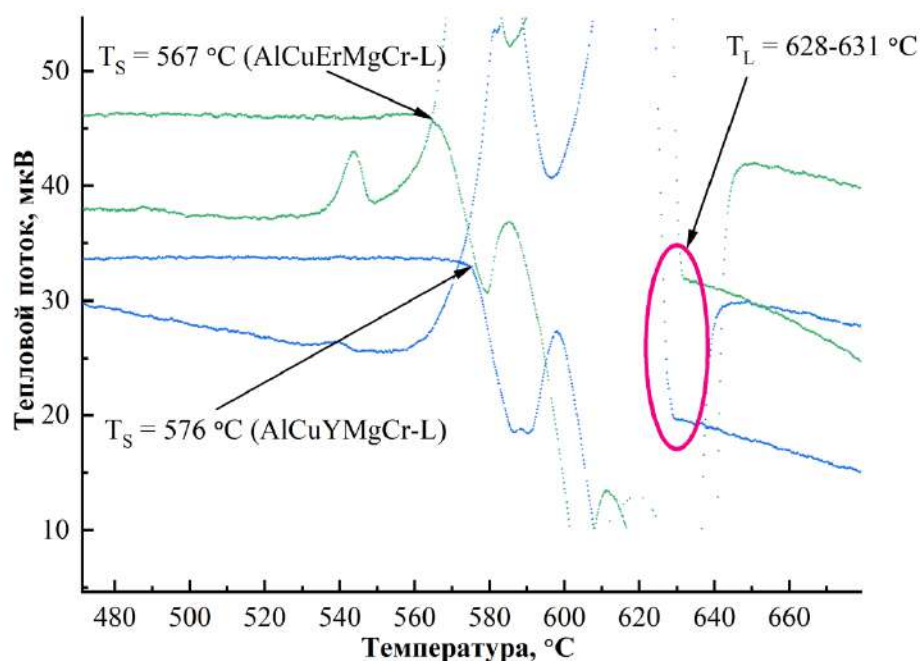


Рисунок 7.15. ДСК кривые исследуемых сплавов [392]

Микроструктура треков исследуемых сплавов после 1-часовой гомогенизации представлена на рисунке 7.16. В процессе гомогенизации происходит фрагментация, сфероидизация частиц фаз кристаллизационного происхождения. В результате после гомогенизации сплава AlCuYMgCr-L частицы фаз кристаллизационного происхождения растут в размере до примерно 500 нм (рисунок 7.16а, б). В сплаве AlCuErMgCr-L (рисунок 7.16в, г) частицы фаз кристаллизационного происхождения вырастают до существенно большего размера до 2 мкм. Разрешающая способность энергодисперсионного анализа в СЭМ позволяет идентифицировать эти частицы как фазу $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$, что хорошо согласуется с фазовым составом сплавов близкого состава. Общей особенностью для обоих сплавов является наличие в алюминиевом твердом растворе большого количества частиц размером менее 100 нм. Согласно выше представленным исследованиям и термодинамическим расчетам [391,382] в процессе гомогенизации исследуемых сплавов должна протекать гетерогенизация с выделением дисперсоидов $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Y,Zr})/\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Er,Zr})$ и $\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$. Согласно термодинамическим расчетам в программе Thermo-Calc (TCAL4) для алюминиевого раствора содержащего 0,5%Zr, 0,5%Cr и 0,25%Ti при температурах 555-565 °C должны присутствовать фазы $\text{Al}_3(\text{Zr,Ti})$ и $\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$ при объемной доле 0,54-0,52% и 0,43-0,33% соответственно. Иттрий или эрбий растворяются в фазе Al_3Zr и увеличивают ее объемную долю [392].

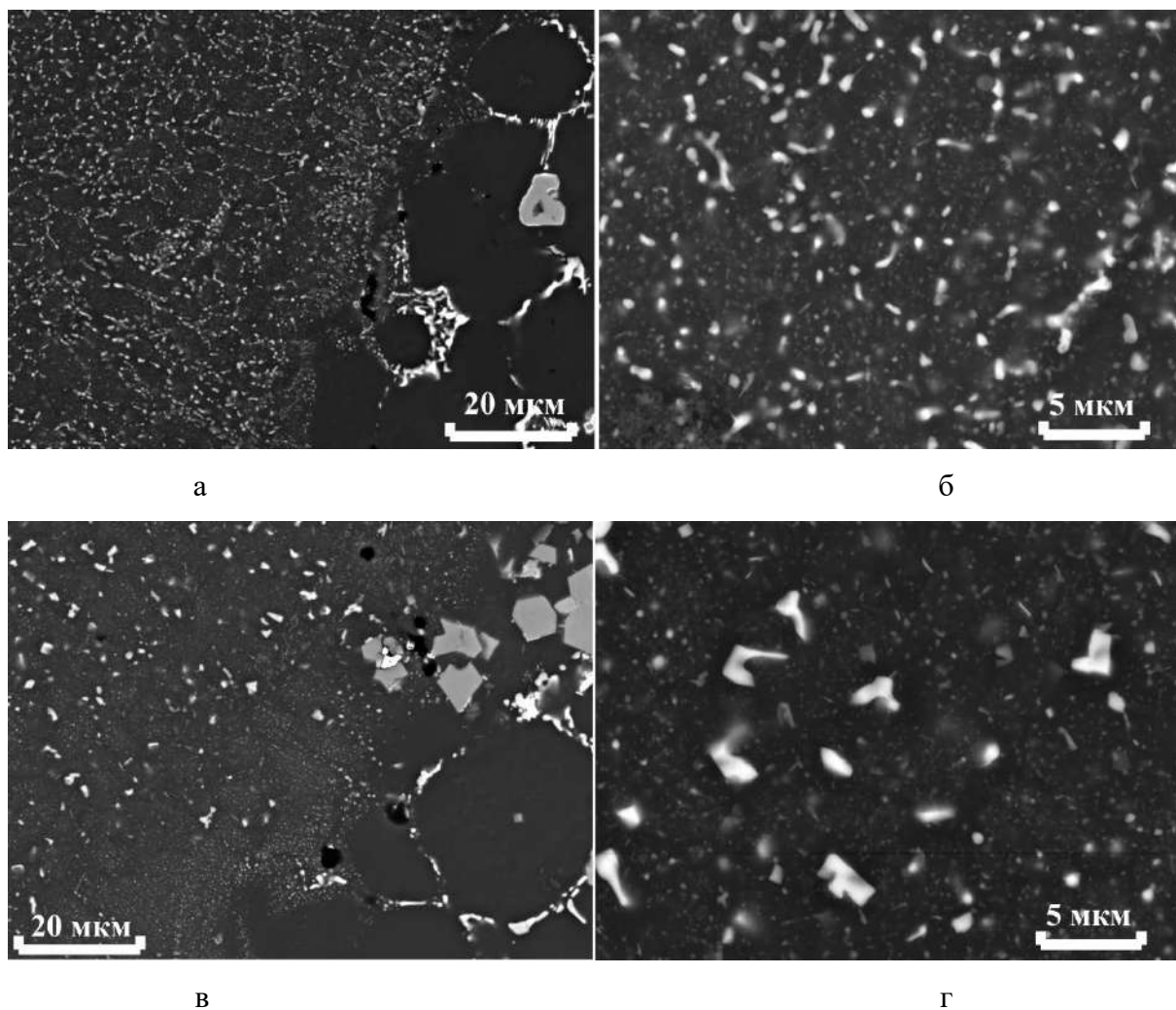


Рисунок 7.16. Микроструктура (СЭМ) треков сплавов AlCuYMgCr-L (а,б) и AlCuErMgCr-L (в,г) в гомогенизированном состоянии (а, в – граница трека, б, г – середина трека) [392]

Основным недостаток используемого метода ПЛП является слабая защита расплава от окисления и потерь легкоплавких металлов. В результате, после ПЛП в исследуемых сплавах содержание магния в треках примерно на 0,4-0,5% меньше, чем в сплаве-основе. Магний вместе с медью обеспечивают упрочнение при старении. В результате потери магния будет снижаться упрочняющий эффект от старения. Однако, несмотря на потери магния, в треках после старения при 210°C твердость несколько выше, чем в сплаве основе (рисунок 7.17). Старение в основе и в треке протекает с разной скоростью. Более дисперсная структура, и отличный от матрицы состав твердого раствора обеспечивают существенно более быстрое старение. В треках сплавов AlCuYMgCr-L и AlCuErMgCr-L максимум твердости отмечен после 5 и 30 минут старения соответственно, в то время как в основе пиковое значение достигнуто после 3 часов старения. Стоит отметить, что такого недостатка нет в современных методах аддитивных технологий [392].

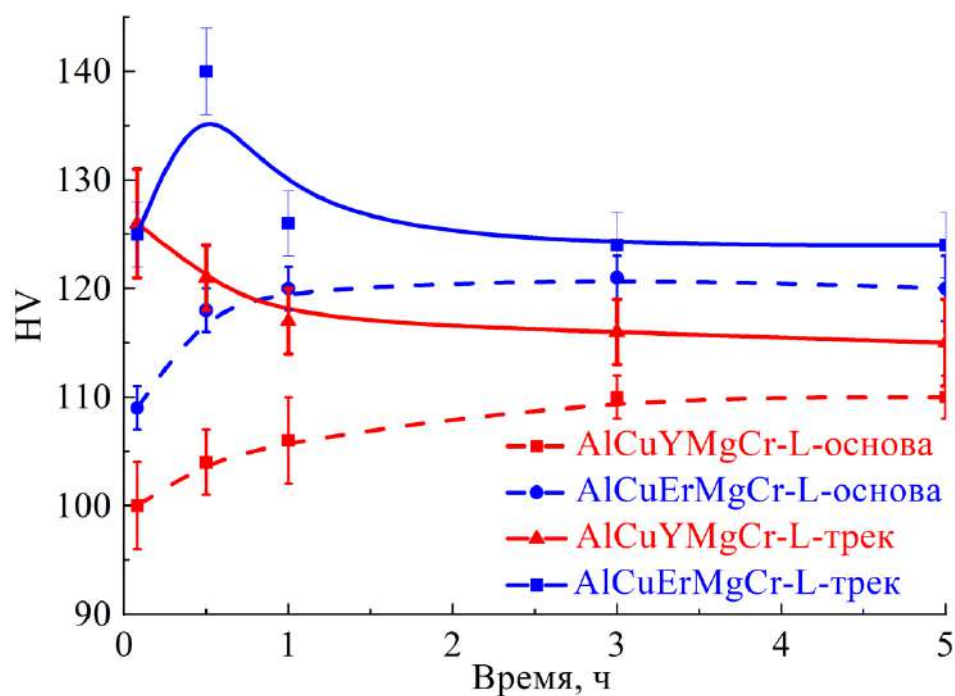


Рисунок 7.17. Зависимости твердости от времени старения в сплаве основе (пунктирные линии) и в треке (сплошные линии) [392]

7.3 Влияние скорости охлаждения на структуру сплавов Al-Zn-Mg-Cu-РЗМ с разным содержанием примесей

Литейные сплавы $\text{Al}_{3,5}\text{Zn}_{3,5}\text{Mg}_{3,5}\text{CuY(Er)Cr}$ представленные в Главе 6 выплавлены на алюминии марки А7 (Глава 6) и марки А0 (новые данные). Заливку проводили в стальной кокиль и медную водоохлаждаемую изложницу. В стальном кокиле реализована первая скорость охлаждения (С1). Образцы из медной водоохлаждаемой изложницы использованы для поверхностного лазерного плавления (вторая скорость охлаждения (С2)) и переплава с последующей кристаллизацией в тигле с печью (третья скорость охлаждения (С3)). Составы исследованных сплавов приведены в таблице 7.7 [393].

Таблица 7.7. Химический состав исследованных сплавов [393]

Обозначение сплава	Содержание, %									
	Zn	Mg	Cu	Y	Er	Zr	Cr	Ti	Fe	Si
AlZnMgCuY	3,5	3,5	3,5	1,0	-	0,2	0,2	0,1	0,15	0,15
AlZnMgCuEr	3,5	3,5	3,5	-	1,6	0,2	0,2	0,1	0,15	0,15
AlZnMgCuYFeSi	3,5	3,5	3,5	1,0	-	0,2	0,2	0,1	0,5	0,5
AlZnMgCuErFeSi	3,5	3,5	3,5	-	1,6	0,2	0,2	0,1	0,5	0,5

Фазовый состав исследуемых сплавов проанализирован по результатам термодинамических расчетов системы $\text{Al-3,5Zn-3,5Mg-3,5Cu-0,2Zr-0,2Cr-0,1Ti-(0-0,7)Fe-(0-0,7)Si}$ без учета иттрия и эрбия, поскольку их нет в имеющихся базах данных. При содержании Fe и Si до 0,7% кристаллизация всех сплавов должна начинаться с образования первичных кристаллов фазы $\text{Al}_3(\text{Zr,Ti})$ с последующим образованием и растворением фазы Al_7Cr по перитектической реакции $\text{L} + \text{Al}_3(\text{Zr,Ti}) \rightarrow \text{Al}_7\text{Cr}$ в интервале температур 630-660°C. В условиях же неравновесной кристаллизации образование этих фаз должно быть полностью подавлено, а добавки хрома и циркония должны раствориться в образующемся далее алюминиевом твердом растворе (Al). Далее для сплавов с содержанием примесей до 0,2% образуются фазы Mg_2Si , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ и $\text{E}(\text{Al}_{18}\text{Mg}_2\text{Cr}_3)$, а при большем содержании примесей взамен фазы $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ должна кристаллизоваться фаза Al_3Fe . По окончании равновесной кристаллизации в твердом состоянии сплавы с содержанием примесей до 0,42% должны содержать фазы (Al), $\text{Al}_3(\text{Zr,Ti})$, Mg_2Si , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, E и $\text{S}(\text{Al}_2\text{CuMg})$. При содержании примесей от 0,42 до 0,53% из перечисленных фаз будет отсутствовать фаза S. Согласно расчетам неравновесной кристаллизации сплава с 0,15% примесей Fe и Si последовательно должны кристаллизоваться фазы Al_3Fe , Mg_2Si , S, T и MgZn_2 , а сплаве с 0,5% - взамен фазы Al_3Fe кристаллизуется фаза $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, подавляя при этом образование фазы T. Далее будет показано как легирование иттрием или эрбием сплавов с различным содержанием примесей повлияло на фазовый состав слитков, полученных с разной скоростью охлаждения [393].

На рисунке 7.18 представлены микроструктуры слитков сплавов, полученных кристаллизацией в стальной изложнице, при малом увеличении. На первый взгляд существенных отличий в структуре сплавов не отмечено. Однако детальный анализ позволяет выявить в структуре сплава AlZnMgCuYFeSi наличие игольчатых частиц длиной до 30 мкм (выделены овалами на рисунке 7.18 б). В дополнение в сплавах с большим содержанием примесей отмечена большая объемная доля черных разветвленных кристаллов типичных для фазы Mg_2Si [393].

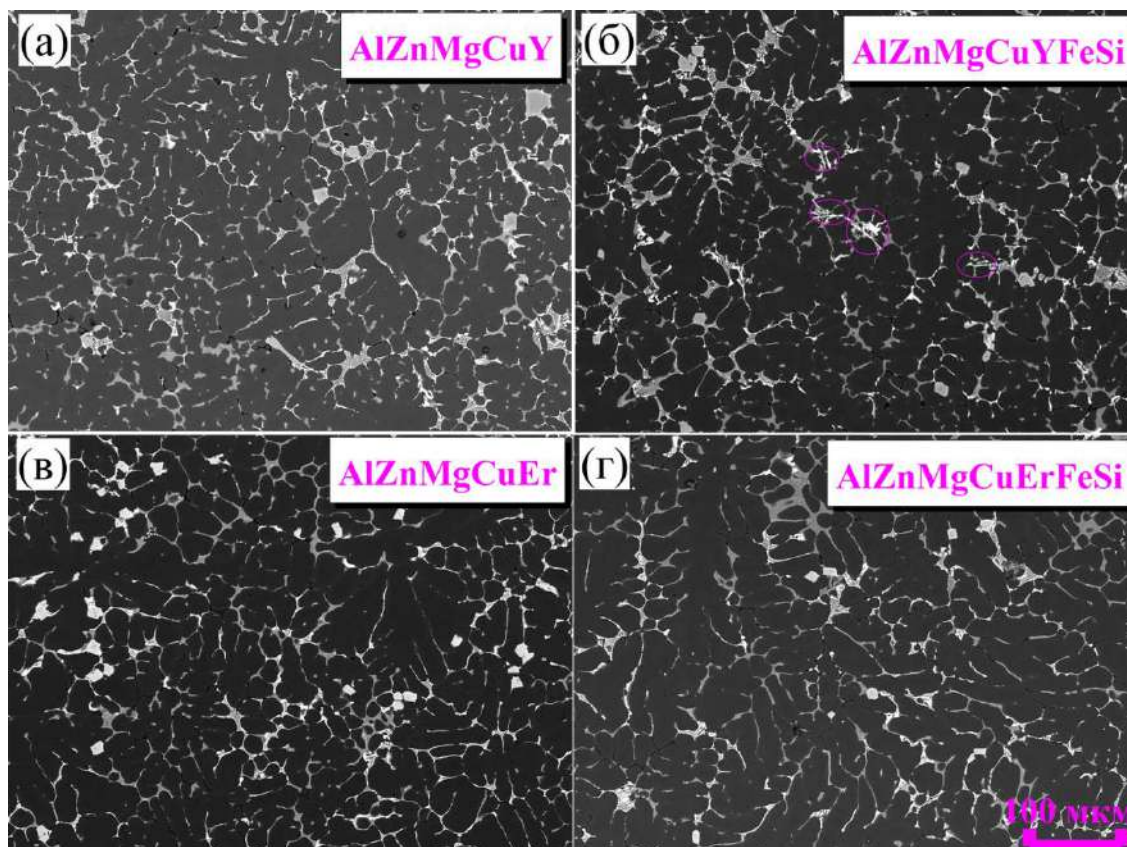
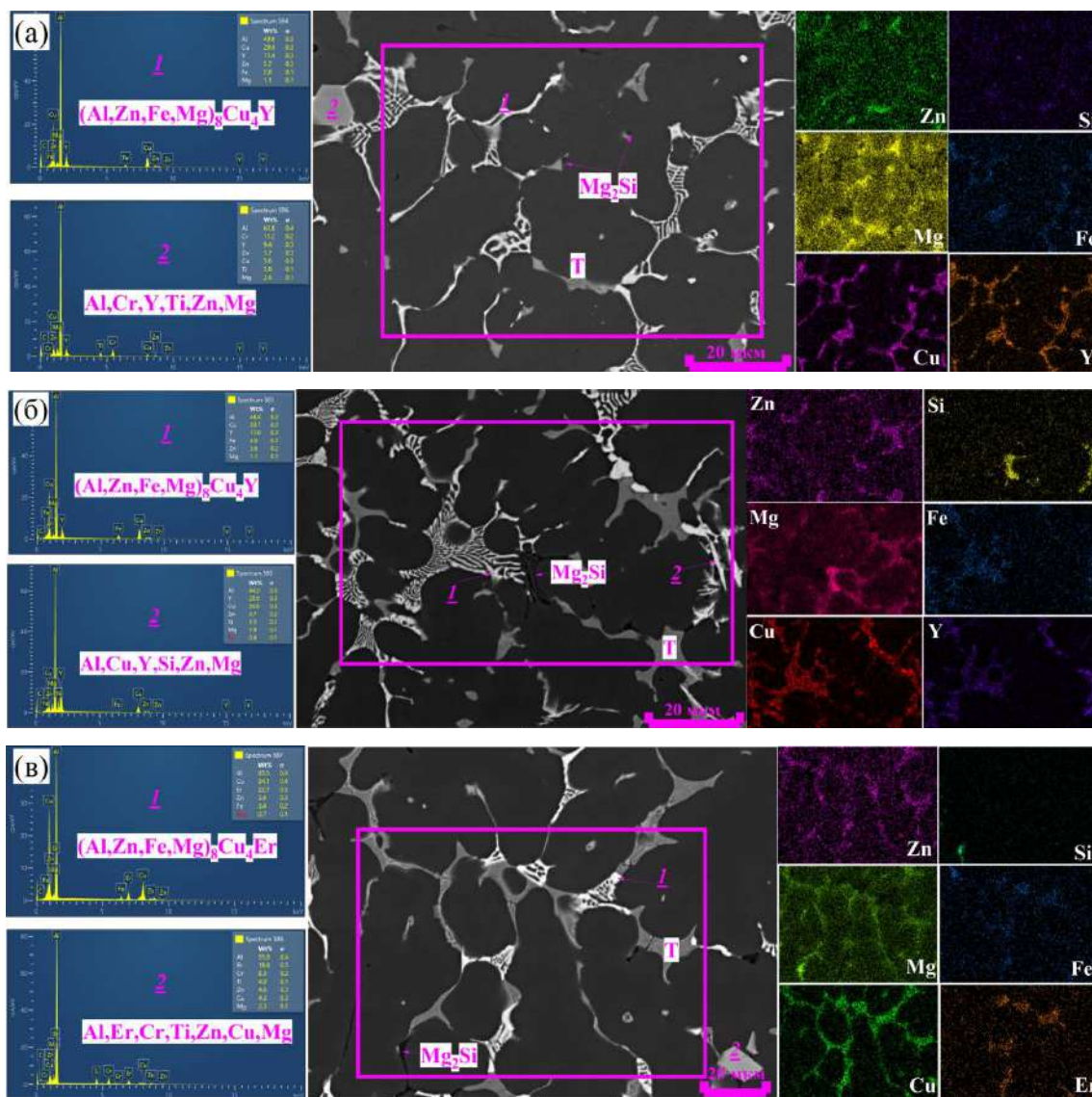


Рисунок 7.18. Микроструктуры слитков сплавов, полученных кристаллизацией в стальной изложнице [393]

Детальный анализ фазового состава сплава AlZnMgCuEr с содержанием примесей по 0,15% и полученного литьем в стальную изложницу проведен в Главе 6. На рисунке 7.19 представлены микроструктуры всех исследованных композиций с анализом фазового состава по картам распределения легирующих элементов между фазами и точечному анализу в СЭМ. Во всех композициях хром приводит к образованию первичных кристаллов фазы, обогащенной также Y(Er), Ti, Zn, Mg, Cu (спектры 2 на рисунке 7.19 а,в,г). Ранее для первичных кристаллов этой фазы была предложена формула $(Al,Zn)_{79,8}Mg_{4,7}Cu_3Cr_{5,5}(Er,Ti)_7$. После дополнительного анализа состава первичных кристаллов в четырех исследуемых композициях в данной работе и анализа имеющихся литературных данных первичным кристаллам могут быть приписаны обобщающие формулы $(Al,Zn,Cu)_{(100-x-2y)}(Y,Ti)_xMg_yCr_y$ и $(Al,Zn,Cu)_{(100-x-2y)}(Er,Ti)_xMg_yCr_y$. Данные фазы содержат в основном РЗМ (Y,Er,Ti) и Cr, при этом атомные доли Cr и Mg примерно одинаковы. В сплавах AlZnMgCuY, AlZnMgCuEr и AlZnMgCuErFeSi после литья в стальную изложницу примесь железа полностью растворяется в фазе $Al_8Cu_4Y(Er)$, в частицах которой также отмечено наличие цинка и магния (спектры 1 на рисунке 7.19). Отдельных частиц содержащих железо в структуре не выявлено. Примесь кремния от 0,15

до 0,5% в этих трех композициях приводит к образованию только фазы Mg_2Si . В сплаве $AlZnMgCuYFeSi$ примесь кремния образует игольчатые частицы фазы (Al,Cu,Y,Si) , в которой отмечено наличие Zn и Mg (спектр 2 на рисунке 7.196). Основные фазы кристаллизационного происхождения являются Т и $(Al,Zn,Fe,Mg)_8Cu_4Y(Er)$. В частицах последней наличие Zn и Mg или их повышенное содержание может быть связано с захватом соседнего (Al) при анализе, на периферии дендритной ячейки сильно повышено содержание этих элементов из-за дендритной ликвации [393].



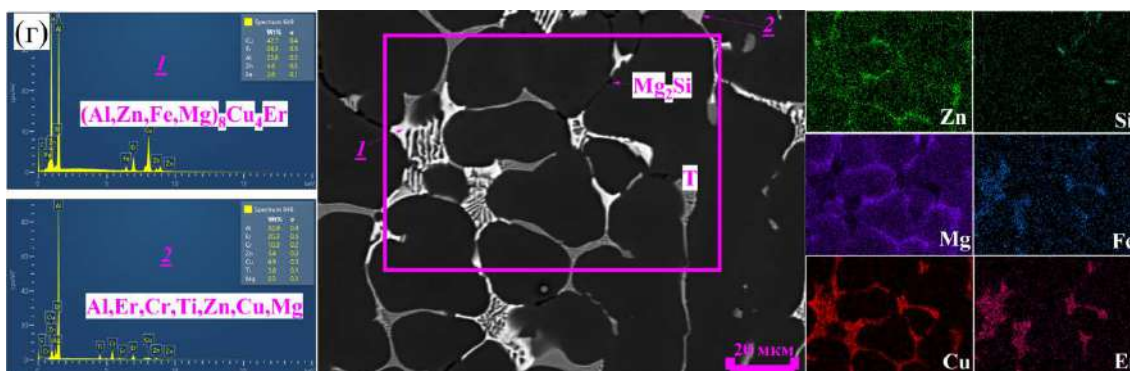


Рисунок 7.19. Микроструктуры слитков сплавов AlZnMgCuY (а), AlZnMgCuYFeSi (б), AlZnMgCuEr (в) и AlZnMgCuErFeSi (г), полученных кристаллизацией в стальной изложнице [393]

Результаты рентгенофазового анализа подтверждают фазовый состав сплавов. Основные пики фазы $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}(\text{Er})$ на углах $40,5-41,5^\circ$ сохраняются во всех композициях. А основной фазой образованной Zn/Mg/Cu является фаза Т (рисунок 7.20) [393].

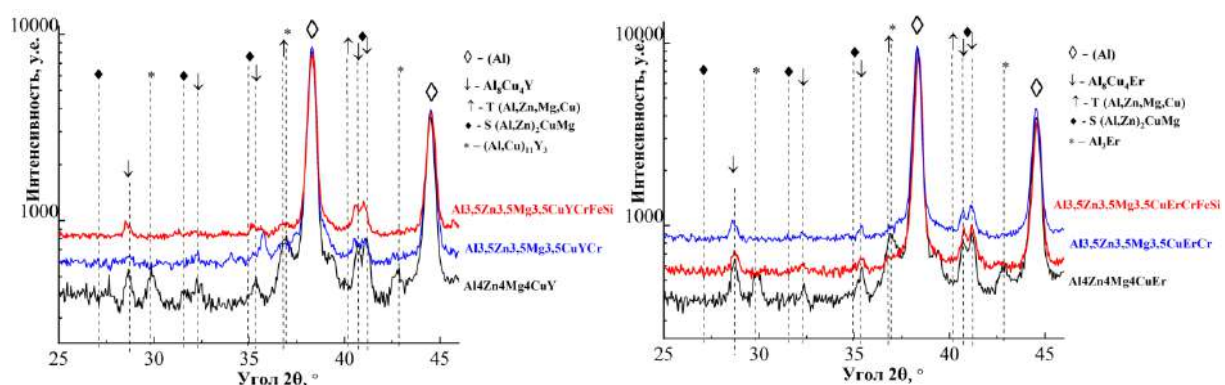
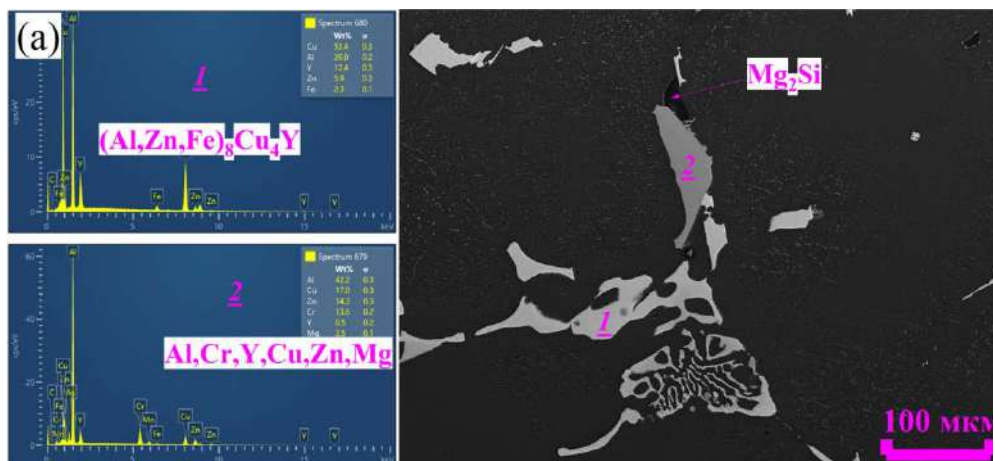


Рисунок 7.20. Рентгенограммы исследованных композиций, полученных кристаллизацией в стальной изложнице в сравнение со сплавами без хрома и малым содержанием примесей [393]

На рисунке 7.21 представлена микроструктура сплавов, полученных кристаллизацией с печью, и спектры основных фаз. Малая скорость охлаждения при кристаллизации привела к формированию существенно более крупных интерметаллидов в структуре. Точечный анализ в СЭМ позволяет более точно определить состав таких частиц. Основная эвтектическая фаза $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}(\text{Er})$. Сохраняется в структуре (спектры 1 на рисунке 7.21). Однако в частицах этой фазы не определено Mg, что подтверждает предположение о захвате при анализе дисперсных частиц этой фазы (Al) и фиксации повышенного содержания Mg. В результате данная фаза идентифицирована как $(\text{Al,Zn,Fe})_8\text{Cu}_4\text{Y}(\text{Er})$, т.е. примесь железа при медленном охлаждении все еще растворяется

в фазе $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Y}(\text{Er})$. Следующим отличием можно отметить формирование вместо Т фазы S с растворенным в ней цинком от 1,8 до 3% (спектры 2 на рисунке 7.21 б-г). Примесь кремния во всех сплавах кроме AlZnMgCuYFeSi образует с магнием фазу Mg_2Si . Анализ состава игольчатых соединений с кремнием в сплаве AlZnMgCuYFeSi позволяет уточнить состав фазы по сравнению с ранее полученными результатами. На примере исследования влияния примеси на структуру и свойства сплава Al-Cu-Y были обнаружены в структуре тонкие иглы фазы $\text{Al}_{11}\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{Si}_2$ (Глава 5). Анализ состава тонких частиц показывал завышенное содержание Al, поскольку охватывал (Al) раствор вокруг частицы. После медленного охлаждения игольчатые частицы выросли более крупными. Точечный анализ игольчатой частицы (спектр 2 на рисунке 7.21б) в сплаве показывает наличие в ней в атомных %: 55Al, 25Cu, 20Y, 20Si. В данном случае фазу можно записать как $\text{Al}_{5,5}\text{Cu}_{2,5}\text{Y}_2\text{Si}_2$, либо $(\text{Al,Cu})_4\text{YSi}$, когда атомы меди замещают атомы алюминия. Такой вариант фазы возможен в системе Al-Cu-Y – $(\text{Al,Cu})_{11}\text{Y}_3$. Согласно тройной диаграмме Al-Si-Y может существовать несколько фаз с соотношением Si/Y равным 1 на квазибинарном разрезе Al-SiY [197,198]. Можно отметить, что в структуре выявлено несколько различных частиц по фазовому контрасту близких к фазе S. Однако они закристаллизованы в сложных эвтектиках и тяжело разделимы в литом состоянии от соседних частиц фазы S. В теле зерна после медленного охлаждения присутствуют вторичные выделения, которые обогащены в основном Zn/Mg/Cu [393].



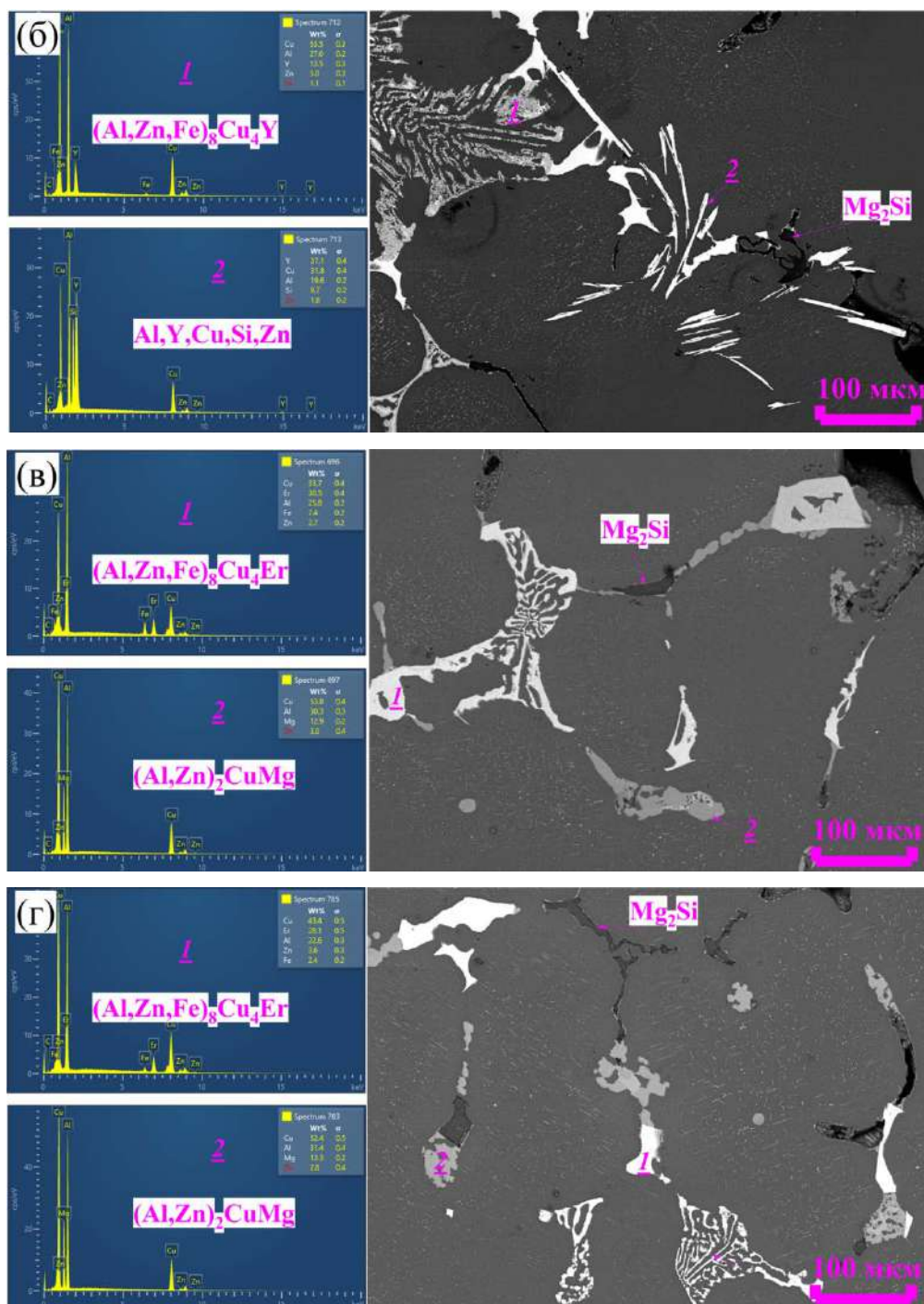


Рисунок 7.21. Микроструктуры слитков сплавов AlZnMgCuY (а), AlZnMgCuYFeSi (б), AlZnMgCuEr (в) и AlZnMgCuErFeSi (г), полученных кристаллизацией с печью [393]

На рисунке 7.22 представлена микроструктура сплавов после ПЛП. Максимальная скорость охлаждения приводит к формированию дисперсной структуры, в которой выявляется в основном один тип интерметаллидов, который нельзя идентифицировать в СЭМ ввиду очень малого размера. При этом полностью подавлено образование первичных граненых кристаллов фазы с Cr. Основной недостаток применения сплавов с Zn и Mg в аддитивном производстве это их низкая температура плавления и высокая

склонность к окислению. В виду недостаточной защиты атмосферы в зоне ПЛП выявлены существенные потери Zn и Mg, которые составили по 1% каждого элемента [393].

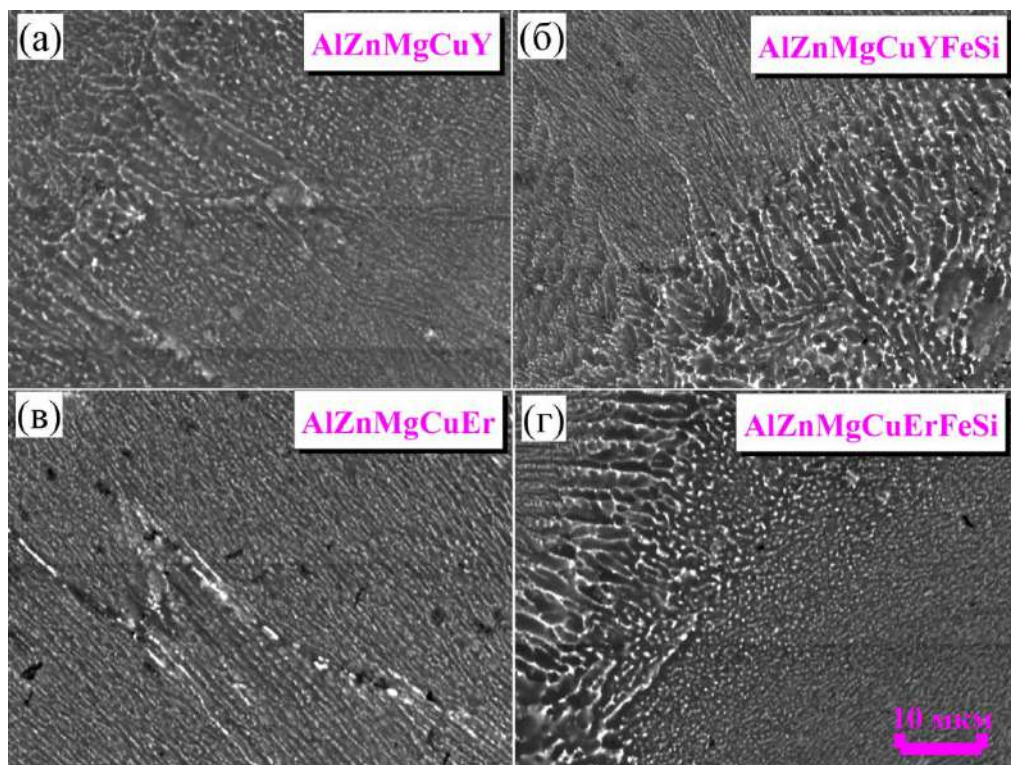


Рисунок 7.22. Микроструктуры слитков сплавов AlZnMgCuY (а), AlZnMgCuYFeSi (б), AlZnMgCuEr (в) и AlZnMgCuErFeSi (г), полученных ПЛП [393]

В таблице 7.8 представлены результаты расчета параметров структуры исследованных сплавов в зависимости от скорости охлаждения по уравнению $d = B \cdot V^{-n}$, где коэффициенты B и n приняты равными 39,4 и 0,317 соответственно [395]. С использованием данных коэффициентов рассчитаны скорости охлаждения, которые были реализованы в работе (таблица 7.8) [393].

Таблица 7.8. Размер частиц интерметаллидов и дендритной ячейки в зависимости от скорости охлаждения в литом состоянии [393]

Метод получения	Расчетная скорость охлаждения, V (К/с)	Размер частиц, мкм	Размер дендритной ячейки, d (мкм)
Печь	0,016	5-20	145 ± 25
Изложница	3	0,5-2	28 ± 7
ПЛП	10^6	0,05-0,1	$0,5 \pm 0,1$

По результатам ДСК анализа определена температура солидуса для исследованных сплавов. Для сплавов с Y первый пик на кривой нагрева отмечен при 457°C, а для сплавов

с Er – при 472°C (рисунок 7.23). Для сравнительного анализа изменений в структуре и термической стабильности нерастворимых частиц фаз кристаллизационного происхождения для всех композиций и состояний проведена гомогенизация при 455°C в течение 3 часов [393].

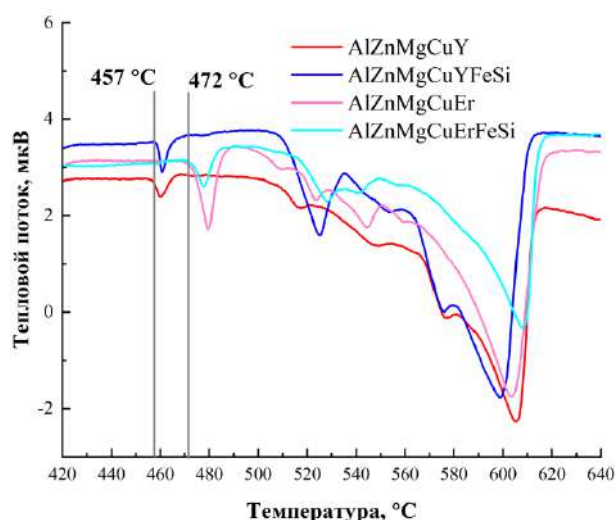
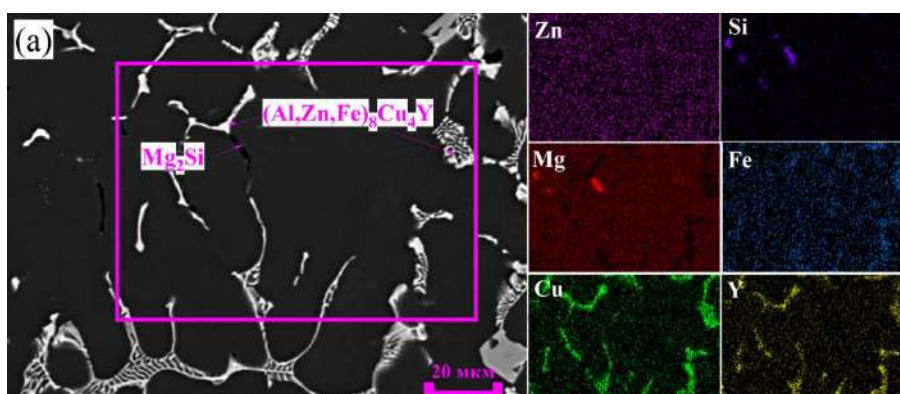


Рисунок 7.23. ДСК кривые нагрева образцов сплавов, полученных литьем в стальную изложницу [393]

На рисунке 7.24 представлены микроструктуры сплавов, полученных кристаллизацией в стальной изложнице, после 3 часов гомогенизации при 455°C. Основной процесс при гомогенизации – растворение неравновесного избытка фазы Т. В сплаве AlZnMgCuY фаза Т растворяется полностью (рисунок 7.24а), а в сплаве AlZnMgCuYFeSi – частично (рисунок 7.24б). В сплавах AlZnMgCuEr и AlZnMgCuErFeSi происходит растворение неравновесного избытка и трансформация в фазу S с полным переходом цинка в (Al) (рисунок 7.24в-г). Частицы фаз $(Al,Zn,Fe)_8Cu_4Y(Er)$ и Mg_2Si не претерпевают существенных изменений во всех композициях, также как и игольчатая фаза $(Al,Cu)_4YSi$ в сплаве AlZnMgCuYFeSi [393].



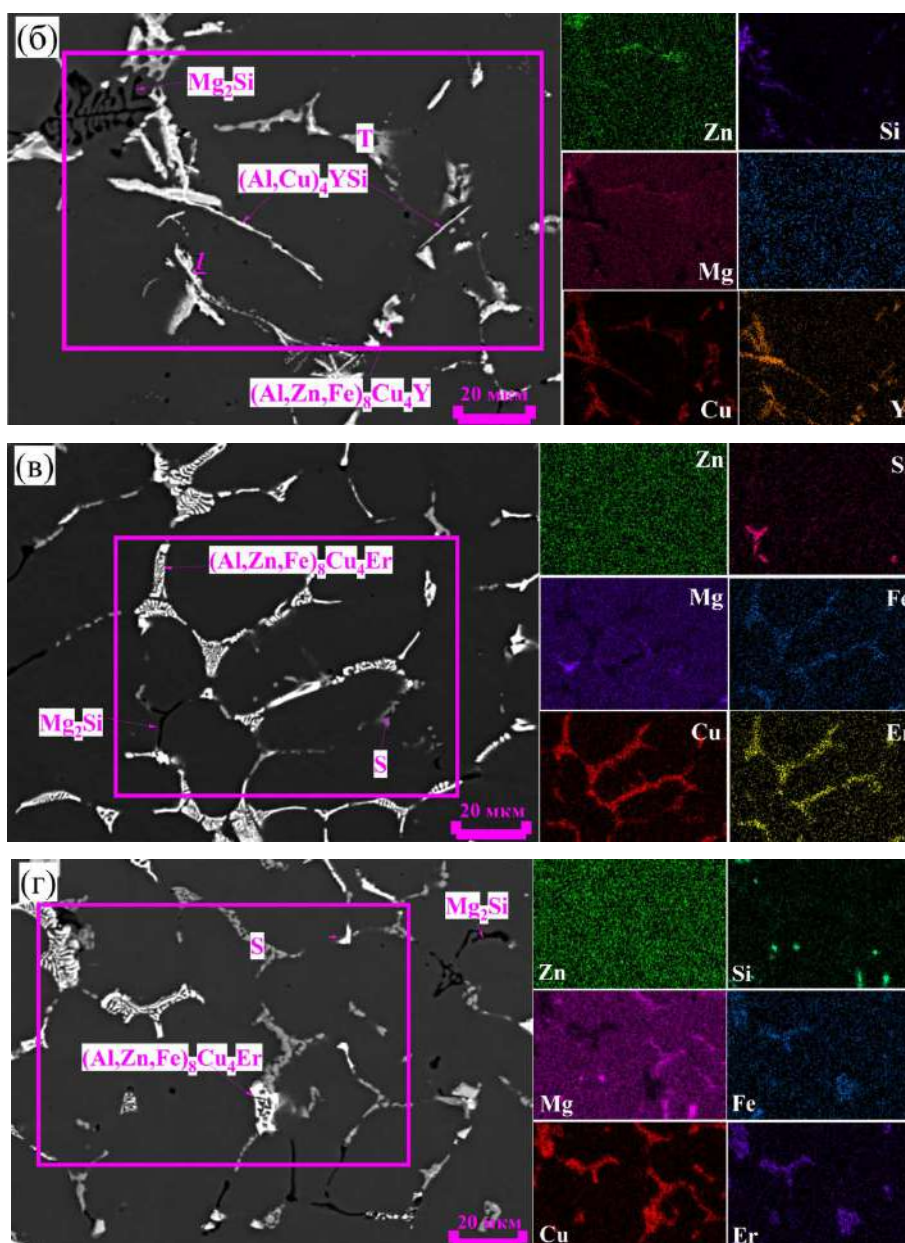


Рисунок 7.24. Микроструктуры гомогенизированных сплавов AlZnMgCuY (а), AlZnMgCuYFeSi (б), AlZnMgCuEr (в) и AlZnMgCuErFeSi (г), полученных кристаллизацией в стальной изложнице [393]

На рисунке 7.25 представлены микроструктуры сплавов, полученных кристаллизацией с печью, после 3 часов гомогенизации при 455°C. Растворение неравновесного избытка фазы Т и ее частичная фрагментация и сфероидизации позволили выделить в структуре сплавов отдельные частицы фазы Al_3Fe обогащенной только железом (рисунок 7.25 б-г). Частицы фазы Al_3Fe имеют малый размер и компактную форму. Также в сплаве с малым количеством примесей и иттрием выявлены пластины фазы $(Al,Cu)_4YSi$ в малом количестве [393].

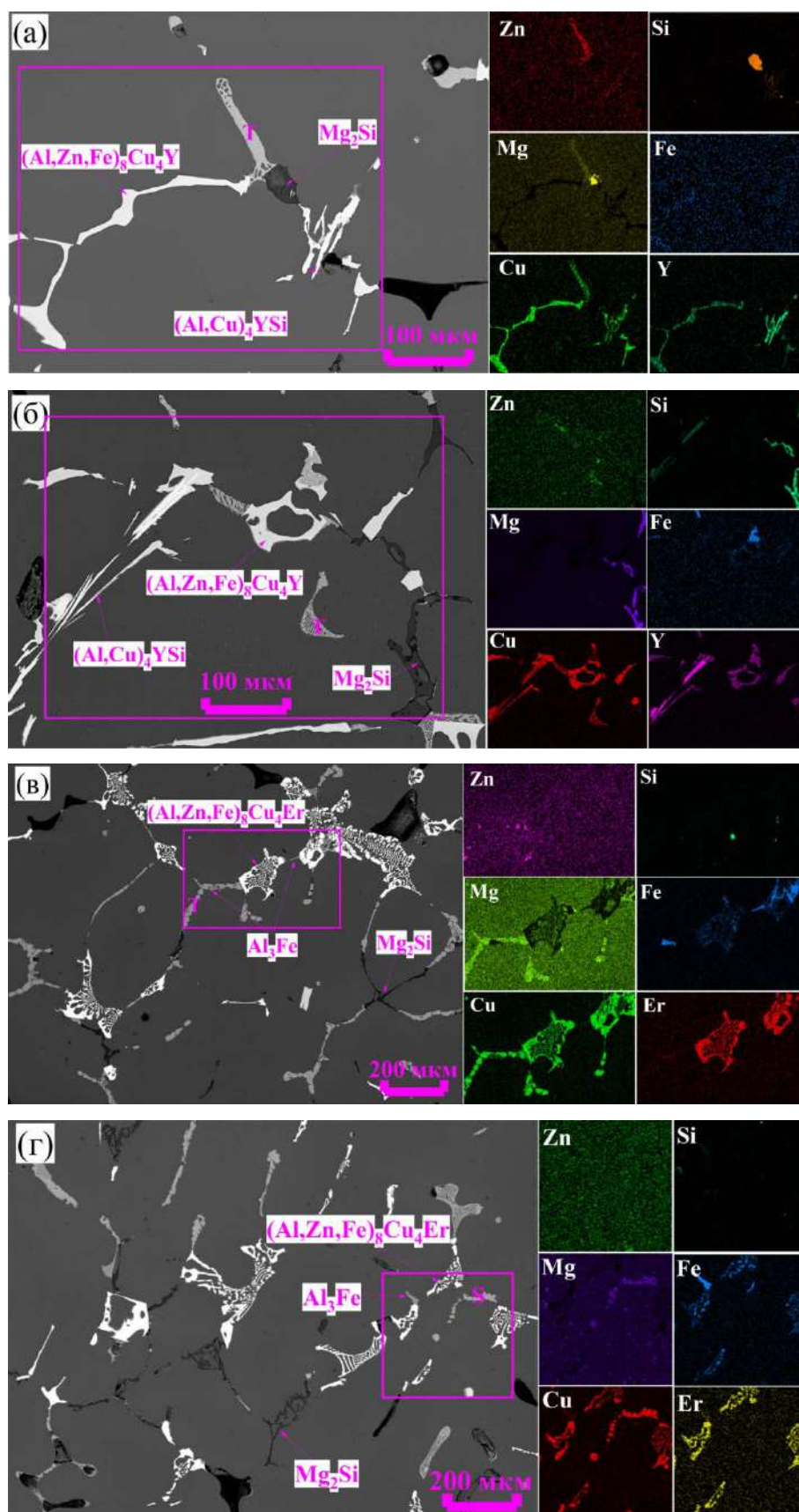


Рисунок 7.25. Микроструктуры гомогенизированных сплавов AlZnMgCuY (а), AlZnMgCuYFeSi (б), AlZnMgCuEr (в) и AlZnMgCuErFeSi (г), полученных кристаллизацией с печью [393]

После 3 часов гомогенизации образцов после ПЛП происходит фрагментация фаз кристаллизационного происхождения без роста частиц в теле зерен (рисунок 7.26). Отмечен рост частиц расположенных на границах зерен с повышенной энергией и соответствующее образование вокруг них зон свободных от выделений [393].

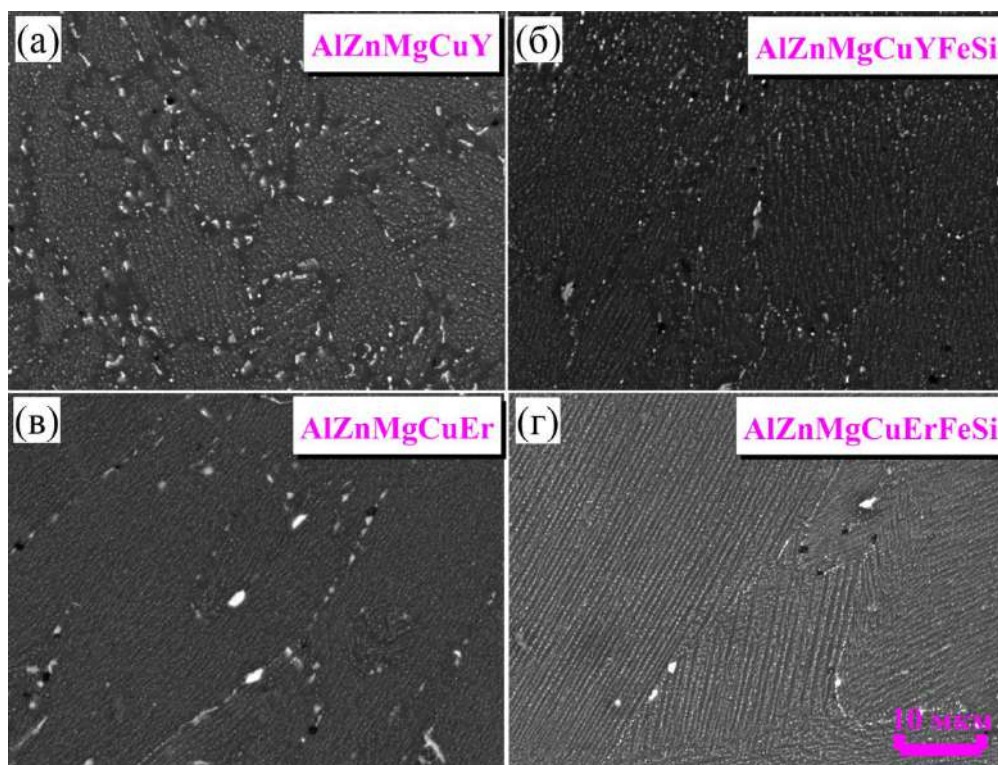


Рисунок 7.26. Микроструктуры гомогенизированных сплавов AlZnMgCuY (а), AlZnMgCuYFeSi (б), AlZnMgCuEr (в) и AlZnMgCuErFeSi (г), полученных ПЛП [393]

7.4 Термическая стабильность интерметаллидов с РЗМ

Обобщая структурные изменения, происходящие в новых сплавах Al-Cu-РЗМ и Al-Zn-Mg-Cu-РЗМ в процессе высокотемпературной гомогенизации при 470-575°C и последующей прокатки, проведены расчеты изменения размера, объемной доли и коэффициента формы интерметаллидов фаз кристаллизационного происхождения с РЗМ в структуре слитков и листов в программе Siams. Коэффициент формы рассчитан как фактор сферичности или коэффициент сферичности. Приближение данного коэффициента к 1 говорит о близости частицы к сфере. Рост данного фактора при увеличении времени гомогенизации является количественной характеристикой процесса сфероидизации. Для всех исследованных композиций сплавов Al-Cu-РЗМ и Al-Zn-Mg-Cu-РЗМ (таблица 7.9) происходит небольшой рост данного коэффициента при увеличении времени

гомогенизации. Размер частиц фаз с РЗМ практически не изменяется в рамках доверительного интервала, который составляет примерно 0,2-0,4 мкм (не указан в таблице). Данные расчетов подтверждают качественные заключения проведенные во всей работе о высокой термической стабильности интерметаллидов с РЗМ в структуре новых сплавов Al-Cu-РЗМ и Al-Zn-Mg-Cu-РЗМ.

Таблица 7.9. Размер, доля и коэффициент формы интерметаллидов в структуре новых сплавов Al-Cu-РЗМ и Al-Zn-Mg-Cu-РЗМ

Сплав	Состояние	Размер, мкм	Объемная доля, %	Коэффициент формы
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuYCr	470°C, 3 ч	2,5	8	0,53
	470°C, 3ч+480°C, 3ч	3,2	11	0,47
	470°C, 3ч+480°C, 10 ч	2,5	6	0,59
Al3.5Zn3.5Mg3.5CuErCr	470°C, 3 ч	1,6	11	0,65
	470°C, 3ч+480°C, 3ч	2	7	0,47
	470°C, 3ч+480°C, 10 ч	2,8	7,5	0,52
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuYCr	слиток	2,2	6	0,53
	480°C + 520°C	1,2	3,7	0,55
	прокатка	0,85	3	0,62
Al2.5Zn2.5Mg2.5CuErCr	слиток	1,9	6	0,48
	480°C + 520°C	1,4	4	0,63
	прокатка	1,2	4	0,63
Al-Cu-Er-Mg	575°C, 1ч	1,8	12	0,59
	575°C, 3ч	1,8	10	0,55
	575°C, 6ч	2	8	0,55
	прокатка	1,3	8	0,6
Al-Cu-Er-Mg-2	575°C, 1ч	1,8	9,5	0,56
	575°C, 3ч	1,7	9,7	0,56
	575°C, 6ч	1,9	9,6	0,61
	прокатка			
Al-Cu-Y-Mg	575°C, 1ч	1,5	11	0,58
	575°C, 3ч	1,1	9	0,6
	575°C, 6ч	1,2	9	0,61
	прокатка	1,3	8	0,6
Al-Cu-Y-Mg-2	575°C, 1ч	1,2	8,5	0,56
	575°C, 3ч	1,6	9	0,6
	575°C, 6ч	1,4	8,8	0,61
AlCuGdMg	565°C, 1ч	1,2	10	0,57
	565°C, 3ч	1,6	10	0,54
	565°C, 6ч	1,7	9,5	0,58
	прокатка	1,1	9,3	0,62
Al-Cu-Gd-Mg	565°C, 1ч	1,8	9	0,5
	565°C, 3ч	1,1	8	0,56
	565°C, 6ч	1,4	9	0,56
	прокатка	1,2	9,8	0,61

Проведено исследование поведения новых литейных сплавов Al-Cu-PЗМ и Al-Zn-Mg-Cu-PЗМ в условиях разных скоростей охлаждения от 0,02 К/с до 10^5 - 10^7 К/с (ПЛП).

1. Проведена оптимизация составов новых сплавов Al-Cu-PЗМ путем замены марганца на хром и корректировка составов для адаптации к аддитивному производству. В структуре треков ПЛП полностью отсутствуют дефекты кристаллизационного происхождения, в частности, горячие трещины. При этом зона трека не имеет усадочной раковины и пористости. В зоне ПЛП формируется существенно более дисперсная структура, практически полностью отсутствуют первичные компактные интерметаллиды, видимые в слитке. При этом наличие в сплаве большого количества модификаторов зерна (Ti, Zr, Y, Er) позволяет сформировать уже в слитке зерно размером около 30 мкм, практически равное размеру дендритной ячейки. Зеренная структура треков представлена узкой зоной (около 50 мкм) столбчатых кристаллов и зоной равноосных кристаллов размером около 5 мкм. Большую скорость старения в треках сплавов AlCuYMGCr-L и AlCuErMgCr-L обеспечивает дисперсная структура, и отличный от матрицы состав твердого раствора.

2. Проведено детальное исследование микроструктуры и фазового состава новых литейных сплавов Al-3,5Zn-3,5Mg-3,5Cu-1Y(1,6Er)-0,2Zr-0,2Cr-(0,15-0,5)Fe-(0,15-0,5)Si-0,1Ti с разным содержанием примесей, полученных с тремя скоростями охлаждения ($0,016 - 3 - 10^6$ К/с) при кристаллизации. Во всех композициях примесь железа практически полностью (0,15-0,5%) растворяется в фазе кристаллизационного происхождения $(Al,Zn,Fe)_8Cu_4Y(Er)$. Отдельные частицы фазы Al_3Fe были выявлены после гомогенизации сплава закристаллизованных с печью (0,016 К/с). Примесь кремния образует только фазу Mg_2Si в процессе кристаллизации в сплавах с Er. В сплавах с Y в дополнение идентифицированы игольчатые кристаллы фазы $(Al,Cu)_4YSi$. В целом можно отметить, что фазовый состав сплавов с эрбием не чувствителен к содержанию примесей в исследованном диапазоне, а в сплавах с иттрием стоит ограничивать 0,15% только содержание примеси кремния во избежание снижения пластичности из-за грубых игольчатых частиц.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

Результаты диссертационного исследования отражают новый подход к легированию алюминия редкоземельными металлами. **Установлена и научно обоснована высокая эффективность РЗМ (Y, Er, Yb, Gd)** в паре со скандием, или чаще с цирконием, не только в качестве малых добавок, но и как основных легирующих элементов. Роль рассмотренных РЗМ (Y, Er, Yb, Gd) позиционирована как: первая роль – совместно с Zr и Ti они повышают эффективность модифицирования зеренной структуры комплекснолегированных сплавов; вторая роль – совместно с Zr и/или Sc повышают прочностные характеристики за счет образования дисперсоидов при отжиге или гомогенизации перед закалкой слитков; третья новая роль - с Cu они образуют дисперсную термически стабильную эвтектику, повышающую технологичность при литье, прочность и жаропрочность.

Предложенный подход к легированию в совокупности с разработанными режимами термической и термомеханической обработки позволили создать новые эффективные проводники электрического тока, снизить содержание дорогостоящего скандия в магналиях для авиации и космоса, повысить прочностные свойства силумина и разработать новые литейные и деформируемые жаропрочные сплавы на основе систем Al-Cu-РЗМ и Al-Zn-Mg-Cu-РЗМ. Основные научные и практические результаты заключены в следующих пунктах.

1. Разработаны новые проводниковые сплавы системы Al-Sc-РЗМ (Y, Yb, Er). Микроструктура, состоящая из Al матрицы и дисперсных частиц фаз кристаллизационного происхождения $Al_3\text{РЗМ}$ или τ_2 ($Al_{75-76}\text{Er}_{11-17}\text{Y}_{7-14}$) размером до 200 нм и $L1_2$ -структурированных дисперсоидов фаз $Al_3(\text{Y},\text{Sc})$, $Al_3(\text{Y},\text{Er},\text{Sc})$, $Al_3(\text{Y},\text{Yb},\text{Sc})$ или $Al_3(\text{Er},\text{Yb},\text{Sc})$ размером 4-11 нм, обеспечивает сплавам высокую термическую стабильность до 100 часов при 300°C после термомеханической обработки. Термомеханическая обработка, включающая отжиг слитков на максимальную твердость, горячую и холодную прокатку и постдеформационный отжиг при 300°C до 100 часов обеспечивает сплав Al-Sc-Y-Er однородную дисперсную субструктуру за счет полного протекания распада твердого раствора и однородного распределения $L1_2$ -дисперсоидов. Разработанный подход обеспечил сплаву предел текучести 185-193 МПа, предел прочности 202-211 МПа, относительное удлинение 12-14% и электропроводность 59,1-61,0% IACS. Результаты защищены патентом РФ. Из сплава Al-Sc-Y-Er в условиях завода ООО «Авиаль» получена проволока диаметрами 2, 2,7 и 3,78 мм. Проволока прошла испытания на количество перегибов (8-10) в соответствие с ТУ 16.К71-088–90. Предел

прочности проволоки после отжига при 300°C в течение 1 часа составил не менее 235 МПа, а электропроводность 58,3-60,7%IACS в зависимости от диаметра.

2. Разработаны новые проводниковые сплавы систем Al-Zr-PЗМ и Al-Zr-PЗМ-Fe-Si (PЗМ=Y, Er, Yb, Gd), превосходящие промышленные аналоги по прочности и электропроводности, а именно:

2.1 Сплавы Al-Y-Er и Al-Zr-Y-Er имеют следующие свойства: $\sigma_{0,2}$ =115-126 МПа, σ_b =125-136 МПа и 63-63,7%IACS для листов сплава Al-Y-Er и $\sigma_{0,2}$ =142-148 МПа, σ_b =152-159 МПа и 57-57,6%IACS для листов сплава Al-Zr-Y-Er. Результат достигнут за счет разработанного режима, обеспечивающего формирование дисперсоидов $Al_3(Er,Y)$ (8 нм) и $Al_3(Er,Y,Zr)$ (5 нм) после отжига при 300°C, горячей и холодной прокатки и постдеформационного отжига при 150-200°C до 4 часов.

2.2 В сплавах Al-Zr-PЗМ-Fe-Si достигается более высокая электропроводность, чем в сплавах без примесей за счет образования фаз кристаллизационного происхождения Al_8Fe_2Si , $Al_3Er_2Si_2$, Al_2Si_2Y , Al_2Si_2Yb , Al_2Si_2Gd , связывающих примесь кремния, а также образования дисперсоидов квазикристаллической фазы $\alpha-(Al_8Fe_2Si)$ диаметром 20-30 нм и кремниевых дисперсоидов размером 20 на 40 нм в процессе отжига, активирования кремнием распада твердого раствора и разработанных режимов термомеханической обработки.

2.3 Эффект легирования кремнием сплавов Al-Zr-PЗМ-Fe-Si позволяет ускорить распад твердого раствора в процессе отжига при 360-400°C за счет образования диффузионных пар Si-PЗМ. В результате, образование $L1_2-Al_3(PЗМ,Zr)$ дисперсоидов размером 4-5 нм с расчетной объемной долей 0,56% вносит основной расчетный вклад в предел текучести примерно 178 МПа.

2.4 В сплавах Al-Zr-PЗМ-Fe-Si достигнуты прочностные свойства на уровне скандий-содержащих сплавов: предел текучести 176-196 МПа, предел прочности 191-210 МПа, относительное удлинение 10-16% и электропроводность 55,7-56,5%IACS. Достигнутые свойства обеспечили легирование и разработанная термомеханическая обработка, включающая отжиг слитков на максимальную твердость, горячую и холодную прокатку и постдеформационный отжиг при 300°C до 100 часов или при 360°C за счет полного протекания распада твердого раствора и однородного распределения $L1_2$ -дисперсоидов.

3. На примере промышленных сплавов 1545K и 1570 для авиации и космоса, научно обоснована и показана возможность частичной замены дорогостоящего и высокоэффективного Sc на более дешевые PЗМ без потери уровня прочностных свойств.

3.1. Малые добавки РЗМ (Y, Er, Yb) в сплавы 1545К и 1570 со сниженным содержанием скандия способствуют измельчению зерна в литой структуре, образованию новых нерастворимых фаз (Al,Mg,Y), (Al,Mg,Er) или (Al,Mg,Yb,Si) и $Al_{10}Fe_2Yb$ с малой объемной долей кристаллизационного происхождения, образованию L_{12} - Al_3 (РЗМ, Sc,Zr) дисперсоидов размером 20-25 нм после отжига при 370-440°C.

3.2. Замена части скандия на иттрий в сплаве 1545К позволила достигнуть того же уровня свойств в сплаве 1545КИ. В сплаве 1545КИ (Al-4,7Mg-0,32Mn-0,15Sc-0,09Zr-0,2Y) в отожженном после прокатки состоянии предел текучести составляет 330-390 МПа, предел прочности 389-434 МПа при удлинении 6,6-9,2%.

3.3. Замена части скандия эрбием в сплаве 1570 с повышением доли холодной прокатки позволила повысить механические свойства в отожженном состоянии с предела текучести 353 МПа и предела прочности 463 МПа в сплаве 1570 до предела текучести 370-374 МПа и предела прочности 450-470 МПа в сплаве 1570Э (Al-5,7Mg-0,4Mn-0,12Sc-0,1Zr-0,38Er).

3.4. Сплавы 1570МИТ (Al-4,7Mg-0,2Mn-0,05Sc-0,25Zr-0,3Yb) и 1570ХИТ Al-4,7Mg-0,2Cr-0,05Sc-0,25Zr-0,3Yb) с минимальным скандием, в сравнение со сплавом 1570, также демонстрируют очень высокие показатели прочности в отожженном состоянии: предел текучести 338-414 МПа, предел прочности 443-475 МПа при удлинении в 5,4-10,5%. Результаты защищены патентом РФ.

4. На примере промышленного сплава АК5М показана высокая эффективность малых добавок РЗМ в увеличении прочностных свойств, особенно при повышенных температурах, что может расширить области применения и срок службы изделий из силуминов - самой используемой группы алюминиевых сплавов в промышленности. Добавки Zr и Er или Y по 0,15% измельчают зеренную структуру силумина АК5М со 150-750 мкм до примерно 200 мкм за счет образования кластеров Al_3 (Zr,РЗМ). Повышение содержания циркония и эрбия до 0,2% каждого приводит к появлению нежелательных первичных кристаллов Al_3 (Zr,Er), что ограничивает эффективный диапазон РЗМ интервалом от 0,15 до 0,2% каждого. Zr и РЗМ в оптимальном количестве по 0,15% существенно повышают (на 30-60 МПа) предел текучести на сжатие сплава АК5М при комнатной температуре (до 282-300 МПа) и при 200°C (до 202-240 МПа) за счет дисперсоидов, образованных Zr и РЗМ. После гомогенизации, горячей и холодной прокатки, рекристаллизации, закалки и старения в сплавах с Zr и РЗМ формируется мелкозернистая структура (8-12 мкм) с высоким уровнем прочностных свойств ($\sigma_{0,2}$ =271-296 МПа, σ_B =337-387 МПа) и пластичности (11-14,7%). Отжиг листов сплава АК5МЦрЭ01 после прокатки при 210°C позволяет сочетать высокие для деформируемых силуминов

предел текучести (273 МПа) и электропроводность (48,2%IACS), которые возможно использовать как проводники.

5. Разработаны составы и режимы термической обработки новых литейных и деформируемых алюминиевых сплавов системы Al-Cu-PЗМ (PЗМ=Y, Er, Yb, Gd). Дисперсная эвтектическая фаза $A_8Cu_4PЗМ$ в тройных сплавах и с цирконием имеет высокую термическую стабильность, сфероидизируются в процессе гомогенизации при 590-605°C и вырастают с менее 200 нм до 1-4 мкм после 3 трех часов и не изменяется при увеличении времени. В процессе гомогенизации происходит образование L_{12} - $Al_3(PЗМ,Zr)$ и $Al_{20}Cu_2Mn_3$ дисперсоидов, вносящих существенный вклад в упрочнение сплавов. $Al_3(PЗМ,Zr)$ дисперсоиды сохраняют L_{12} -структуру после 1-3 часов гомогенизации при 555-605°C, при этом их размер варьируется от 28-32 нм до 50 нм. Дисперсоиды $Al_{20}Cu_2Mn_3$ имеют размер 150-250 на 100-200 нм при максимальной температуре гомогенизации и 100-200 нм при минимальной. В сплавах Al-Cu-PЗМ примесь железа растворяется в фазах $A_8Cu_4PЗМ$, примесь кремния приводит к образованию новых фаз $Al_{11}Cu_2Y_2Si_2$ ($(Al,Cu)_4YSi$), $Al_3Er_2Si_2$, $Al_{80}Yb_6Cu_6Si_8$, $Al_{80}Gd_6Cu_6Si_8$ достаточно компактной формы. Наличие постоянных примесей железа и кремния для алюминия не оказывает негативного влияния на характеристики механических свойств сплавов Al-Cu-PЗМ.

6. Новые литейные сплавы Al-Cu-PЗМ (PЗМ=Y, Er, Yb, Gd) имеют низкую склонность к образованию трещин кристаллизационного происхождения и высокую прочность. В литом, гомогенизированном при 555-565°C, закаленном и состаренном при 210°C состоянии новые сплавы демонстрируют высокую прочность и жаропрочность: при комнатной температуре $\sigma_{0,2}$ =298-312 МПа, σ_B =299-338 МПа, δ = 0,2-0,6%, при 250°C $\sigma_{0,2}$ =206-235 МПа, σ_B =219-270 МПа, δ = 1,4-5,5%. Основной вклад в предел текучести вносят продукты старения S' фаза – более 50% и дисперсоиды $Al_3(PЗМ,Zr)$ и $Al_{20}Cu_2Mn_3$ – более 25%. Результаты защищены 2 патентами РФ.

7. Однородная микроструктура, состоящая из микронных частиц фаз кристаллизационного происхождения и nano размерных частиц дисперсоидов обеспечивает деформируемым сплавам Al-Cu-PЗМ (PЗМ=Y, Er, Yb, Gd) микрозеренную рекристаллизованную структуру после 15 минут отжига при 555-556°C листов, а последующее старение за счет выделения S' фазы высокий уровень механических свойств: $\sigma_{0,2}$ =264-306 МПа, σ_B =356-389 МПа, δ = 5,2-14,5%. Низкотемпературный отжиг (150°C) листов обеспечивает следующий уровень свойств: $\sigma_{0,2}$ =376-417 МПа, σ_B =409-449 МПа, δ = 2,7-4,5%. Результаты защищены 2 патентами РФ.

8 Разработаны составы и режимы термической обработки новых литейных и деформируемых алюминиевых сплавов системы Al-(2,5-4,5)Zn-(2,5-4,5)Mg-(2,5-4)Cu-PЗМ.

В сплавах Al-3Zn-3Mg-3Cu выявлено повышение температуры солидуса при легировании PЗМ и возможность применения двухступенчатой гомогенизации: 480°C, 3 ч + 520°C, 6 ч. Гомогенизация на второй ступени способствует сфероидизации частиц фаз кристаллизационного происхождения. В процессе двухступенчатой гомогенизации формируются более дисперсные и термически стабильные дисперсоиды $L1_2\text{-Al}_3(\text{Er,Zr})$ размером 20-60 нм. Литейные сплавы с 3% Zn/Mg/Cu демонстрирует существенно большее относительное удлинение при высокой прочности при комнатной температуре и 200°C и высокую длительную 100-часовую прочность при 200°C. Коррозионная стойкость сплавов Al-3Zn-3Mg-3Cu-PЗМ, в структуре которых нет фаз кристаллизационного происхождения образованных Zn/Mg/Cu, существенно выше. Трехступенчатый режим ретроградного старения (150°C, 30 ч+ 210°C, 1 ч+150°C, 10 ч) обеспечивает высокую прочность (312-331 МПа) и коррозионную стойкость (низкий ток коррозии (1,0-2,5) мкА/см²) литейным сплавам Al-3.5Zn-3.5Mg-3.5Cu-PЗМ-Cr. Результаты защищены патентом РФ.

9. В сплавах Al-3Zn-3Mg-3Cu-PЗМ после прокатки, рекристаллизационного отжига, закалки и старения достигнуто отличное сочетание $\sigma_{0,2}$ =291-345 МПа и δ =11-14,8. Новые деформируемые сплавы Al-2.5Zn-2.5Mg-2.5Cu-PЗМ-Cr имеют предел текучести (294-327 МПа) на уровне сплавов 1580 (Al-Mg-Sc) и Д16 (Al-Cu-Mg), превосходя магналии по пределу прочности (415-440 МПа), а дюраль по стойкости к образованию горячих трещин и коррозионной стойкости. Свойства новых сплавов находятся между свариваемыми типа 1915 и 7005 (превосходят) и высокопрочными типа В95А и 7475 (уступают). Однако новые композиции имеют более высокую коррозионную стойкость и литейные свойства. Результаты защищены патентом РФ.

10. Новые литейные сплавы Al-Cu-PЗМ-Mg-Mn-Zr, Al-Cu-PЗМ-Mg-Cr-Zr и Al-3.5Zn-3.5Mg-3.5Cu-PЗМ-Cr могут быть легко адаптированы для условия получения изделий путем аддитивного производства. В структуре треков после поверхностного лазерного плавления, имитирующего селективное лазерное плавление, полностью отсутствуют дефекты кристаллизационного происхождения, в частности, горячие трещины. При этом зона трека не имеет усадочной раковины и пористости.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

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

15. Jones M., Humphreys F. Interaction of recrystallization and precipitation: The effect of Al_3Sc on the recrystallization behaviour of deformed aluminium. *Acta Materialia*. 51 (2003) 2149–2159.
16. Iwamura S., Miura Y. Loss in coherency and coarsening behavior of Al_3Sc precipitates. *Acta Materialia*. 52 (2004) 591–600.
17. Sun Y., Song M., He Y. Effects of Sc content on the mechanical properties of Al-Sc alloys. *Rare Metals*. 29 (2010) 451–455.
18. Zakharov V.V. Kinetics of Decomposition of the Solid Solution of Scandium in Aluminum in Binary Al – Sc Alloys. *Metal Science and Heat Treatment*. 57 (2015) 410–414.
19. Ryum N. Precipitation and recrystallization in an Al-0.5 wt%Zr-alloy. *Acta Metall.* 17 (1969) 269–278.
20. Izumi O., Oelschlägel D. Structural investigation of precipitation in an aluminum alloy containing 1.1 weight percent zirconium. *Z. Met.* 60 (1969) 845–851.
21. Nes E., Ryum N. On the formation of fan-shaped precipitates during the decomposition of a highly supersaturated Al-Zr solid solution. *Scripta Metallurgica*. 5 (1971) 987–989.
22. Ohashi T., Ichikawa R. A new metastable phase in rapidly solidified Al-Zr alloys. *Metallurgical Transactions*. 3 (1972) 2300–2302.
23. Nes E., Billdal H. The mechanism of discontinuous precipitation of the metastable Al_3Zr phase from an Al-Zr solid solution. *Acta Metallurgica*. 25 (1977) 1039–1046.
24. Srinivasan S., Desch P.B., Schwarz R.B. Metastable phases in the Al_3X (X = Ti, Zr, and Hf) intermetallic system. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 25 (1991) 2513–2516.
25. Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Nucleation and Precipitation Strengthening in Dilute Al-Ti and Al-Zr Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 38 (2007) 2552–2563.
26. Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al-Zr and Al-Zr-Ti alloys during isothermal aging at 375–425°C. *Acta Materialia*. 56 (2008) 114–127.
27. Knipling K. Precipitation evolution in Al-Zr and Al-Zr-Ti alloys during aging at 450–600°C. *Acta Materialia*. 56 (2008) 1182–1195.
28. Белов Н.А., Алабин А.Н, Прохоров А.Ю. Влияние добавки циркония на прочность и электросопротивление холоднокатаных алюминиевых листов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 4 (2009) 42-47.
29. Белов Н.А., Алабин А.Н., Прохоров А.Ю. Влияние отжига на электросопротивление и механические свойства холоднодеформированного сплава Al–0,6% (мас.) Zr. *Цветные металлы*. 10 (2009) 65-68.
30. Souza P.H.L., Oliveira C.A.S. de, Quaresma J.M. do V. Precipitation hardening in dilute

Al–Zr alloys. *Journal of Materials Research and Technology*. 7 (2018) 66–72.

31. Fuller C.B., Seidman D.N., Dunand D.C. Mechanical properties of Al(Sc,Zr) alloys at ambient and elevated temperatures. *Acta Materialia*. 51(16) (2003) 4803–4814.
32. Robson J.D. A new model for prediction of dispersoid precipitation in aluminium alloys containing zirconium and scandium. *Acta Materialia*. 52 (2004) 1409–1421.
33. Forbord B., Lefebvre W., Danoix F., Hallem H., Marthinsen K. Three dimensional atom probe investigation on the formation of Al₃(Sc,Zr)-dispersoids in aluminium alloys. *Scripta Mater*. 51 (2004) 333.
34. Belov N.A., Alabin A.N., Eskin D.G., Istomin-Kastrovskii V.V. Optimization of hardening of Al–Zr–Sc cast alloys. *Journal of Materials Science*. 41 (2006) 5890–5899.
35. Bakr A., Rometsch P., Chen X.-G. Study of 1xxx aluminum extrusion alloys for brazed heat exchangers: Influences of Sc/Zr microalloying and thermomechanical processing. *Journal of Materials Research and Technology*. 42 (2026) 3072–3090
36. Belov N.A., Alabin A.N. Promising aluminum alloys with zirconium and scandium additions. *Non-Ferrous Metals* 2 (2007) 99.
37. Knipling K.E., Karnesky R.A., Lee C.P., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al–0.1Sc, Al–0.1Zr and Al–0.1Sc–0.1Zr (at.%) alloys during isochronal aging. *Acta Materialia*. 58(15) (2010) 5184–5195.
38. Song M., He Y., Fang S. Effects of Zr Content on the Yield Strength of an Al-Sc Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 20 (2011) 377–381.
39. Rokhlin L.L., Bochvar N.R., Leonova N.P. Study of decomposition of oversaturated solid solution in Al-Sc-Zr alloys at different ratio of scandium and zirconium. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2 (2011) 517–520.
40. McNamara C.T., Kampe S.L., Sanders P.G., Swenson D.J. The Effect of Cold Work on the Precipitation and Recrystallization Kinetics in Al-Sc-Zr Alloys. *Light Metals* 2013 pp 379–382.
41. Deane K., Kampe S.L., Swenson D.S., Sanders P.G. Precipitate Evolution and Strengthening in Supersaturated Rapidly Solidified Al-Sc-Zr Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 48 (2017) 2030–2039.
42. Na X., Wenqing L., Liu Z., Muthuramalingam T. Effect of Scandium in Al–Sc and Al–Sc–Zr Alloys Under Precipitation Strengthening Mechanism at 350°C Aging. *Metals and Materials International* 27 (2020) 5145–5153
43. Harada Y., Dunand D.C. Microstructure of Al₃Sc with ternary transition-metal additions. *Materials Science and Engineering: A*. 329–331 (2002) 686–695.

44. Van Dalen M.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Effects of Ti additions on the nanostructure and creep properties of precipitation-strengthened Al–Sc alloys. *Acta Materialia*. 53(15) (2005) 4225–4235.
45. Karnesky R.A., van Dalen M.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Effects of substituting rare-earth elements for scandium in a precipitation-strengthened Al–0.08at. %Sc alloy. *Scripta Materialia*. 55(5) (2006) 437–440.
46. Van Dalen M.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Nanoscale precipitation and mechanical properties of Al–0.06 at.% Sc alloys microalloyed with Yb or Gd. *Journal of Materials Science*. 41 (2006) 7814–7823.
47. Rokhlin L.L., Dobatkina T.V., Bochvar N.R., Lysova E.V., Tarytina I.E. Effect of yttrium and chromium on the recrystallization of Al–Sc alloys. *Russian Metallurgy (Metally)* 2007 (2007) 335–339.
48. Van Dalen M.E., Seidman D.N., Dunand D.C. Creep- and coarsening properties of Al–0.06at.% Sc–0.06at.% Ti at 300–450°C. *Acta Materialia*. 56(16) (2008) 4369–4377.
49. Harada Y., Dunand D.C. Microstructure of Al₃Sc with ternary transition-metal additions. *Intermetallics*. 17(1–2) (2009) 17–24.
50. Karnesky R.A., Dunand D.C., Seidman D.N. Evolution of nanoscale precipitates in Al microalloyed with Sc and Er. *Acta Materialia*. 57(14) (2009) 4022–4031.
51. Krug M.E., Werber A., Dunand D.C., Seidman D.N. Core–shell nanoscale precipitates in Al–0.06 at.% Sc microalloyed with Tb, Ho, Tm or Lu. *Acta Materialia*. 58(1) (2010) 134–145.
52. Rokhlin L.L., Bochvar N.R., Boselli J., Dobatkina T.V. Investigation of the Phase Relations in the Al-Rich Alloys of the Al–Sc–Hf System in Solid State. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 31 (2010) 327–332.
53. Van Dalen M.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Microstructural evolution and creep properties of precipitation-strengthened Al–0.06Sc–0.02Gd and Al–0.06Sc–0.02Yb (at.%) alloys. *Acta Materialia*. 59(13) (2011) 5224–5237.
54. Berezina A., Monastyrskaya T., Davydenko O., Molebnyom O., Polishchuk S. Effect of Severe Plastic Deformation on Structure and Properties of Al–Sc–Ta and Al–Sc–Ti Alloys. *Nanoscale Research Letters*. 12 (2017) 220.
55. Zhang C., Jiang Y., Guo X., Song K. Formation and Relative Stabilities of Core-Shelled L12-Phase Nano-structures in Dilute Al–Sc–Er Alloys. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* (2020)
56. Knipling K.E., Dunand D.C. Creep resistance of cast and aged Al–0.1Zr and Al–0.1Zr–0.1Ti (at.%) alloys at 300–400°C. *Scripta Materialia*. 59(4) (2008) 387–390.

57. Wen S.P., Gao K.Y., Li Y., Huang H., Nie Z.R. Synergetic effect of Er and Zr on the precipitation hardening of Al–Er–Zr alloy. *Scripta Materialia*. 65(7) (2011) 592-595.
58. Li H., Bin J., Liu J., Gao Z., Lu X. Precipitation evolution and coarsening resistance at 400 °C of Al microalloyed with Zr and Er. *Scripta Materialia*. 67 (1) (2012) 73-76.
59. Wen S.P., Gao K.Y., Huang H., Wang W., Nie Z.R. Precipitation evolution in Al–Er–Zr alloys during aging at elevated temperature. *Journal of Alloys and Compounds*. 574 (2013) 92-97.
60. Gao Z., Li H., Lai Y., Ou Y., Li D. Effects of minor Zr and Er on microstructure and mechanical properties of pure aluminum. *Materials Science and Engineering: A*. 580 (2013) 92-98.
61. Li H., Gao Z., Yin H., Jiang H., Su X., Bin J. Effects of Er and Zr additions on precipitation and recrystallization of pure aluminum. *Scripta Materialia*. 68(1) (2013) 59-62.
62. Peng G., Chen K., Fang H., Chen. A study of nanoscale Al₃(Zr,Yb) dispersoids structure and thermal stability in Al–Zr–Yb alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 535 (2012) 311-315.
63. Zhang Y., Zhou W., Gao H., Han Y., Wang K., Wang J., Sun B., Gu S., You W. Precipitation evolution of Al–Zr–Yb alloys during isochronal aging. *Scripta Materialia*. 69(6) (2013) 477-480.
64. Huang H., Wen S.P., Gao K.Y., Wang W., Nie Z.R. Age Hardening Behavior and Corresponding Microstructure of Dilute Al–Er–Zr Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 44 (2013) 2849–2856.
65. Wen S.P., Gao K.Y., Huang H., Wang W., Nie Z.R. Role of Yb and Si on the precipitation hardening and recrystallization of dilute Al–Zr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 599 (2014) 65-70.
66. Gao H., Feng W., Wang Y., Gu J., Zhang Y., Wang J., Sun B. Structural and compositional evolution of Al₃(Zr,Y) precipitates in Al–Zr–Y alloy. *Materials Characterization*. 121 (2016) 195-198.
67. Yue X., Liu C., Liu H., Xiao S., Tang Z., Tang T. Effects of hot compression deformation temperature on the microstructure and properties of Al–Zr–La alloys. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 25 (2018) 236–243.
68. Zhang C., Yin D., Jiang Y., Wang Y.. Precipitation of L12-phase nano-particles in dilute Al–Er–Zr alloys from the first-principles. *Computational Materials Science*. 162 (2019) 171-177.
69. Liu X., Du Y., Liu S., Pan Y. Measurement of the phase equilibria in the Al–Zr–Y system at 673 and 823 K. *Calphad*. 68 (2020) 101726.

70. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3-х томах. Под общ. ред. Н.П.Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.
71. A.A. Mohammed, S. Chankitmunkong, S. Wang, D.G. Eskin. Ussadawut Patakham, Chaowalit Limmaneevichitr, Phromphong Pandee, Enhancing ambient and elevated temperature performance of hypoeutectic Al–Ce cast alloys by Al₃(Sc,Zr) precipitate, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 28, 2024, Pages 1188-1197.
72. J.Xiao, J. Ye, Z. Wang, J. Li, K. Dai. New insights into the effects of Sc/Zr addition on heat-resistant Al-8Ce alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 1014, 2025, 178728.
73. J.Ye, K. Dai, Z. Wang, J. Chen, M. Gao, R. Guan. Beneficial effects of Sc/Zr addition on hypereutectic Al–Ce alloys: Modification of primary phases and precipitation hardening, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 835, 2022, 142611.
74. P. Zhang, C. Wu, S. Shen, W. Huang, S. Zhong, A. Zhou, Z. Gan, J. Zhang, G. Luo, J. Liu. Microstructural evolution and elevated-temperature strengthening mechanism of super-gravity solidified Al-Ce-Sc alloy during cold rolling and aging, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 931, 2025, 148188.
75. J. Xiao, J. Ye, P. Li, S. Jiang, F. Zhu, Z. Wang. Optimization of microstructure and properties of new Al-Ce-Sc alloy wires in drawn state, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 1027, 2025, 180623.
76. S. Chen, Y. Jin, H. Wei, Z. Li. Study on the effect of rare earth elements La, Ce, Y and Sc doping on the mechanical properties of aluminum–lithium alloys, *Applied Surface Science*, Volume 680, 2025, 161334.
77. Vasina M., Naumova E., Barykin M. et al. Effect of Zr, Sc, Mn and Cr Additions on Hardening of Al-Ca-Ce (-Ni) System Alloys. *JOM* 77, 7867–7879 (2025).
78. Qin, G., Lv, X., Li, K. et al. Excellent mechanical properties and corrosion resistance of Al–Ce–Zr alloys. *Sci Rep* 15, 21965 (2025).
79. W.Liu, Y.Li, J. Qiu, X.Luo, H.Zhou, G.Bi, T.Chen. Strength-thermal conductivity synergy of aluminum alloys revealed by Al–RE (RE = Ce, La, Gd, Y, Sm, Yb, Er) intermetallic compounds, *Materials & Design*, Volume 255, 2025, 114221.
80. ГОСТ 4784-2019. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Москва, Стандартинформ, 2019.
81. Hou J.P., Li R., Wang Q., Yu H.Y., Zhang Z.J., Chen Q.Y., Ma H., Wu X.M., Li X.W., Zhang Z.F. Breaking the trade-off relation of strength and electrical conductivity in pure Al wire by controlling texture and grain boundary // *J. Alloy Compd.* 2018. Vol. 769. P. 96–109.

82. Hou J.P., Li R., Wang Q., Yu H.Y., Zhang Z.J., Chen Q.Y., Ma H., Wu X.M., Li X.W., Zhang Z.F. Three principles for preparing Al wire with high strength and high electrical conductivity // *J. Mater. Sci. Technol.* 2019. Vol. 35. P. 742–751.
83. Valiev R.Z., Murashkin M.Y., Sabirov I. A nanostructural design to produce high strength Al alloys with enhanced electrical conductivity // *Scr. Mater.* 2014. Vol. 76. P. 13–16.
84. Karabay S. Modification of AA-6201 alloy for manufacturing of high conductivity and extra high conductivity wires with property of high tensile stress after artificial aging heat treatment for all-aluminium alloy conductors // *Mater. Des.* 2006. Vol. 27. P. 821–832.
85. Murashkin M.Y., Sabirov I., Kazykhanov V.U., Bobruk E.V., Dubravina A.A., Valiev R.Z. Enhanced mechanical properties and electrical conductivity in ultrafinegrained Al alloy processed via ECAP-PC // *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48. P. 4501–4509.
86. Sauvage X., Bobruk E.V., Murashkin M.Y., Nasedkina Y., Enikeev N.A., Valiev R.Z. Optimization of electrical conductivity and strength combination by structure design at the nanoscale in Al-Mg-Si alloys // *Acta Mater.* 2015. Vol. 98. P. 355–366.
87. Ji X.K., Zhang H., Luo S., Jiang F.L., Fu D.F. Microstructures and properties of AlMg-Si alloy overhead conductor by horizontal continuous casting and continuous extrusion forming process // *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. Vol. 649. P. 128–134.
88. Lin G., Zhang Z., Wang H., Zhou K., Wei Y. Enhanced strength and electrical conductivity of Al-Mg-Si alloy by thermo-mechanical treatment // *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. Vol. 650. P. 210–217.
89. Liu L., Jiang J.-T., Zhang B., Shao W.-Z., Zhen L. Enhancement of strength and electrical conductivity for a dilute Al-Sc-Zr alloy via heat treatments and cold drawing // *J. Mater. Sci. Technol.* 2019. Vol. 35. P. 962–971.
90. Guan R., Shen Y., Zhao Z., Wang X. A high-strength, ductile Al-0.35Sc-0.2Zr alloy with good electrical conductivity strengthened by coherent nanosized-precipitates // *J. Mater. Sci. Technol.* 2017. Vol. 33. P. 215–223.
91. Na X., Wenqing L., Liu Z., Muthuramalingam T. Effect of Scandium in Al–Sc and Al–Sc–Zr Alloys Under Precipitation Strengthening Mechanism at 350 °C Aging // *Met. Mater. Int.* 2021. Vol. 27. P. 5145–5153.
92. Komelkov A.V., Nokhrin A.V., Bobrov A.A., Sysoev A.N. Thermal Stability of Microstructure and Properties of Ingots and Fine Wires from Al–Zr Alloys // *Phys. Met. Metallogr.* 2024. Vol. 125. P. 673–682.
93. Bergardt V.A., Drozdova T.N., Orelkina T.A., Sidelnikov S.B., Fedorova O.V., Trifonenkov L.P., Frolov V.F., Salnikov A.V. Development of annealing conditions wire rod

alloy of Al-Zr system to reach required properties // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2014. Vol. 5. P. 587-595.

94. Shadrina I.S., Nokhrin A.V., Chuvil'deev V.N. et al. Investigation of Thermal Stability and Mechanical Properties of Composite Wire Obtained by the Al-0.25% Zr-0.1% (Sc,Hf) Aluminum Alloys. Inorg. Mater. Appl. Res. 14, 430–440 (2023).

95. Hu X., Wang C., Ma G. et al. Effect of Er on Microstructure, Electrical Conductivity, Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of an Al-Zr Alloy. J. of Materi Eng and Perform 34, 6026–6034 (2025).

96. Besspalov V.M., Sidelnikov S.B., Berngardt V.A. et al. Evaluation the influence of combined thermal-deformation treatment parameters on the physical and mechanical properties of long-length semi-finished conductive products from Al-REM-Zr alloy. Appl. Phys. A 131, 747 (2025).

97. Aliev R., Gradoboev A., Ryabov D., Vakhromov R., Krokhin A., Mann V. (2023). Effect of Sc, Zr, and Other REE on the 1XXX Conductive Aluminum Alloy Properties. In: Broek, S. (eds) Light Metals 2023. TMS 2023. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham.

98. J.G. Kaufman. Properties of Aluminum Alloys // ASM International, 1999.

99. Yu. A. Filatov, V.I. Yelagin, V.V. Zakharov. New Al-Mg-Sc alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 280. P. 97-101.

100. Алюминиевые сплавы. Структура и свойства полуфабрикатов из алюминиевых сплавов // М.: Металлургия, 1984.

101. V.G. Davydov, T.D. Rostova, V.V. Zakharov, Yu. A. Filatov, V.I. Yelagin, Scientific principles of making an alloying addition of scandium to aluminium alloys, Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 280. P. 30-36.

102. Ю.А. Филатов, Г.Г. Байдин, Р.И. Доброжинская, Е.А. Хамнагдаева, Б.В. Овсянников. Новый термически упрочняемый, свариваемый, криогенный сплав 1545K на основе системы Al-Mg-Sc // Технология легких сплавов. 2014. №1. С. 32-36.

103. O. Roder, T. Wirtz, A. Gysler, G. Lutjering. Fatigue properties of Al-Mg alloys with and without scandium // Mater. Sci. Eng. A. 1997. V. 234-236. P. 181-184.

104. A. Washikita, K. Kitagawa, V.I. Kopylov, A. Vinogradov. Tensile and Fatigue Properties of Al-Mg-Sc-Zr Alloy Fine-Grained by Equal-Channel Angular Pressing, in: Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.S. Mishra, S.L. Semiatin, M.J. Saran, T.C. Lou (Eds.) // Ultrafine grain metals II, TMS, 2002. Pp. 341.

105. R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov. Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation // Mater. Sci. Eng. A. 1993. V. 168. P. 141-148

106. Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation, in: T.C. Lowe and R.Z. Valiev (Eds.) // NATO Science Series. Series 3. High Technology, Kluwer Academic Publisher, The Netherlands. 2000. V. 80. P. 394.
107. Sabirov M.Yu. Murashkin R.Z. Valiev. Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deformation: New horizons in development // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 560. P. 1-24.
108. R.Z. Valiev, T.G. Langdon. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement // Prog. Mater. Sci. 2006. V. 51. P. 881-981.
109. Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai. Novel ultra-high straining process for bulk materials—development of the accumulative roll-bonding (ARB) process // Acta Mater. 1999. V. 47. P. 579-583.
110. A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications // Prog. Mater. Sci. 2008. V. 53. P. 893-979.
111. Y.J. Chen, Y.C. Chai, H.J. Roven, S.S. Gireesh, Y.D. Yu, J. Hjelen. Microstructure and mechanical properties of Al-xMg alloys processed by room temperature ECAP // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V. 545. P. 139-147.
112. A. Vinogradov, A. Washikita, K. Kitagawa, V.I. Kopylov. Fatigue life of fine-grain Al-Mg-Sc alloys produced by equal-channel angular pressing // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 349. P. 318-326.
113. H.J. Roven, H. Nesboe, J.C. Werenskiold, T. Seibert. Mechanical properties of aluminium alloys processed by SPD: Comparison of different alloy systems and possible product areas // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 410-411. P. 426-429.
114. E.V. Avtokratova, R.O. Kaibyshev, O.Sh. Sitdikov. Fatigue of a fine-grained high-strength Al-6Mg-Sc alloy produced by equal-channel angular pressing // The Phys of Met and Metall. 2008. V. 105(5). P. 500-508.
115. S.P. Wen, W. Wang, W.H. Zhao, X.L. Wu, K.Y. Gao, H. Huang, Z.R. Nie, Precipitation hardening and recrystallization behavior of Al-Mg-Er-Zr alloys Journal of Alloys and Compounds, 687 (2016) 143-151.
116. M. Song, K. Du, Z.Y. Huang, H. Huang, Z.R. Nie and H.Q. Ye, Deformation-induced dissolution and growth of precipitates in an Al-Mg-Er alloy during high-cycle fatigue, Acta Materialia 81 (2014) 409-419.
117. H. Li, Z. Gao, H. Yin, H. Jiang, X. Sua and J. Bina. Effects of Er and Zr additions on precipitation and recrystallization of pure aluminum, Scripta Mater. 68 (2013) 59-62.

118. M.E van Dalen, R.A. Karnesky, J.R. Cabotaje, D.C. Dunand, D.N. Seidman, Erbium and ytterbium solubilities and diffusivities in aluminum as determined by nanoscale characterization of precipitates, *Acta Materialia* 57 (2009) 4081-4089.
119. Елагин В.И. История, успехи и проблемы легирования алюминиевых сплавов переходными металлами // *Технология легких сплавов*. 3 (2004) 6–29.
120. Cao F., Zhu X., Wang S., Shi L., Xu G., Wen J. Quasi-superplasticity of a banded-grained Al-Mg-Y alloy processed by continuous casting-extrusion. *Materials Science and Engineering: A*. 690 (2017) 433–445.
121. Song M., Wu Z., He Y. Effects of Yb on the mechanical properties and microstructures of an Al–Mg alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 497 (2008) 519–523.
122. Xiao He, Zhou Q., Chen X. et al. Mechanical and Microstructural Characterization of Al–Mg Alloy via Sc/Er and Zr Modification. *Phys. Metals Metallogr.* 126, 472–480 (2025).
123. Chuvil'deev, V.N., Gryaznov M.Y., Shotin S.V. et al. Superplasticity of Ultrafine-Grained Al–6% Mg–0.12% Sc–0.10% Zr Alloys with 0.10% Yb, Er, and Hf Additions. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 16, 417–428 (2025).
124. Fu L., Xu X., Wang Y. et al. Microstructure and intergranular corrosion behavior of Al–Mg–Er alloy joints fabricated by metal inert gas and laser welding. *J Mater Sci* 60, 19169–19183 (2025).
125. Aryshenskii E.V., Aryshenskii V.Y., Drits A.M. et al. Influence of Hf and Er on the Microstructure Evolution during Heat Treatment of Al–Mg Alloys with Combined Sc–Zr Microalloying. *Phys. Metals Metallogr.* 126, 262–271 (2025).
126. Lu, G., Xu, C., Wang, X. et al. Composition Optimization of Al-Mg-Mn Alloys for Continuous Casting-Direct Rolling and Influence of Er and Zr on Their Microstructure and Mechanical Properties. *J. of Materi Eng and Perform* 33, 10589–10602 (2024).
127. В.С. Золоторевский, Н.А. Белов. *Металловедение литейных алюминиевых сплавов* М.: МИСиС, 2005. – 376 с.
128. Н. А. Белов. *Фазовый состав алюминиевых сплавов: Научное издание.* – М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. – 392 с.
129. J. Guo, Z.P. Guan, R.F. Yan, P.K. Ma, M.H. Wang, P. Zhao, J.G. Wang, Effect of modification with different contents of Sb and Sr on the thermal conductivity of hypoeutectic Al-Si alloy, *Metals* 10 (2020) 1637.
130. J.B. Zhu, Z.M. Luo, S. Wu, H. Yan, The effect of Sr on the microstructure and wear properties of AlSi5Cu1Mg alloy, *Adv. Mech. Eng.* 10 (2018) 1–10.

131. C.R. Qiu, S.N. Miao, X.R. Li, X.C. Xia, J. Ding, Y.N. Wang, W.M. Zhao, Synergistic effect of Sr and La on the microstructure and mechanical properties of A356.2 alloy, *Mater. Des.* 114 (2017) 563–571.
132. C. Xu, R.X. Zheng, S.J. Hanada, W.L. Xiao, C.L. Ma, Effect of hot extrusion and subsequent T6 treatment on the microstructure evolution and tensile properties of an Al-6Si-2Cu-0.5Mg alloy, *Mat. Sci. Eng. A* 710 (2018) 102–110.
133. W.W. Ding, X.Y. Zhao, T.L. Chen, H.X. Zhang, X.X. Liu, Y. Cheng, D.K. Lei, Effect of rare earth Y and Al-Ti-B master alloy on the microstructure and mechanical properties of 6063 aluminum alloy, *J. Alloy. Compd.* 830 (2020) 154685.
134. Hu X., Jiang F., Ai F., Yan H. Effects of rare earth Er additions on microstructure development and mechanical properties of die-cast ADC12 aluminum alloy // *J. Alloys Compd.* 2012 V.538. P. 21-27.
135. Shi Z.M., Wang Q., Zhao G., Zhang R.Y. Effects of erbium modification on the microstructure and mechanical properties of A356 aluminum alloys // *Mater. Sci. Eng. A* 2015. V.626. P.102-107
136. G. Mao, S. Liu, Z. Wu, C. Zhu, W. Gao, The effects of Y on primary α -Al and precipitation of hypoeutectic Al-Si alloy, *Mat. Lett.* 271 (2020) 127795.
137. G. Mao, H. Yan, C. Zhu, Z. Wu, W. Gao, The varied mechanisms of yttrium (Y) modifying a hypoeutectic Al-Si alloy under conditions of different cooling rates, *J. Alloys Compd.* 806(2019) 909-916.
138. G. Mao, S. Liu, Z. Wu, C. Zhu, W. Gao. The effects of Y on primary α -Al and precipitation of hypoeutectic Al-Si alloy. *Materials Letters* Volume 271, 15 July 2020, 127795.
139. G.Mao, H.Yan, C.Zhu, Z. Wu, W. Gao. The varied mechanisms of yttrium (Y) modifying a hypoeutectic AlSi alloy under conditions of different cooling rates. *Journal of Alloys and Compounds* 806 (2019) 909-916.
140. Colombo M., Gariboldi E., Morri A. Er addition to Al-Si-Mg-based casting alloy: effects on microstructure, room and high temperature mechanical properties // *J. Alloys Compd.* 2017. V.708. P. 1234-1244.
141. Colombo M., Gariboldi E., Morri A. Influences of different Zr additions on the microstructure, room and high temperature mechanical properties of an Al-7Si-0.4Mg alloy modified with 0.25%Er // *Mater. Sci. Eng. A* 2018. V.713 P. 151-160.
142. Y.-C. Tsai, C.-Y. Chou, S.-L. Lee, C.-K. Lin, J.-C. Lin, S.W. Lim, Effect of trace La addition on the microstructures and mechanical properties of A356 (Al-7Si-0.35Mg) aluminum alloys, *J. Alloys Compd.* 487 (1-2) (2009)157-162,

143. R. Ahmad, M.B.A. Asmael, Influence of lanthanum on solidification, microstructure, and mechanical properties of eutectic Al-Si Piston alloy, *J. Mater. Eng. Perform.* 25 (7) (2016) 2799-2813
144. J.H. Li, S. Suetsugu, Y. Tsunekawa, and P. Schumacher, Refinement of Eutectic Si Phase in Al-5Si Alloys with Yb Additions, *Metall. And Mater. Trans. A.* 44 (2013) 669–681
145. K. Jia, W.-B. Yu, J.-M. Yao, S. Zhang, H. Wu. Al–9.00%Si–0.25%Mg alloys modified by ytterbium. *Rare Metals.*36 (2017) 95–100.
146. Q. Li, T. Xia, Y. Lan, P.Li, Lu Fan. Effects of rare earth Er addition on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al–20% Si alloy, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 588, 2013, Pages 97-102.
147. J. Bi, W. Wei, Y. Guo, P. Qi, W. Shi, X. Zhou, S. Wen, H. Huang, Z. Nie. Evolution of multi-cellular structure on Zr and Er modified Al6Si1Mg alloy fabricated by laser powder bed fusion, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 25, 2023, Pages 398-410.
148. Z.Peng, L.Cui, D. He, X. Guo, Y. Zeng, Q.Cao, H.Huang. Effect of Er and Zr addition on laser weldability of AlSi10Mg alloys fabricated by selective laser melting, *Materials Characterization*, Volume 190, 2022, 112070.
149. Y. He, H. Xi, W.Ming, Q.Shao, R.Shen, Y. Lai, C.Wu, J.Chen. Thermal stability and precipitate microstructures of Al–Si–Mg–Er alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 31, Issue 1, 2021, Pages 1-10.
150. Y. Guo, W. Wei, H. Huang, S. Wen, W. Shi, X. Zhou, X. Wu, K. Gao, L. Rong, P. Qi, Z. Nie. Approaching an ultrafine microstructure and excellent tensile properties of a novel Er/Zr modified Al–7Si-0.6 Mg alloy fabricated by selective laser melting, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 22, 2023, Pages 1625-1637.
151. S.Cengiz, H. Aboulfadl, M. Thuvander. Effect of Ce addition on microstructure, thermal and mechanical properties of Al-Si alloys, *Materials Today Communications*, Volume 34, 2023, 105518.
152. B. Chen, F. Wang, S. Ren, P. Xia, Z.Wang, J. Hao, Z. Chen, R. Li, H. Jiang. Influence of erbium addition on microstructure and performances of AlSi10Mg alloy prepared by selective laser melting, *Journal of Rare Earths*, Volume 42, Issue 10, 2024, Pages 1988-1994.
153. S. Yuan, J. Peng, W.Wang, P. Gan, J. Ji, J. Zeng. Microstructure evolution of a novel Al-8Si-0.4Mg-0.2Sc-0.2Er alloy solidified under permanent magnet stirring, *Materials Letters*, Volume 368, 2024, 136725.
154. Peng Tang, Jinshu Lu, Yixue Yang, Fan Mo, Lintong Wei, Effect of various Er/Al-Ti-C ratios on microstructure and tensile properties of the As-cast Al-10Si-0.8Fe alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 968, 2023, 172237.

155. W. Guo, W. Wei, W. Shi, D. Xue, X.R. Zhou, S.P. Wen, X.L. Wu, K.Y. Gao, H. Huang, Z.R. Nie, Selective laser melting of Er modified AlSi7Mg alloy: Effect of processing parameters on forming quality, microstructure and mechanical properties, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 842, 2022, 143085.
156. Z.Wu, Z. Shi, H. Yan, C. Luo, H. Li, X. Xie, Q. Nie, Z. Hu. Modification and strengthening mechanism of high strength-toughness as-cast Al–11Si–3Cu alloy modified with minor Sr and Er content, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 903, 2024, 146670.
157. X. Chen, Q. Zhou, Y. Pan, J.Leng. Er-modified AlSi7Mg alloy with high-density cellular structure and nano precipitates produced by selective laser melting, *Materials Letters*, Volume 377, 2024, 137446.
158. B. Zhang, W. Wei, W. Shi, Y. Guo, S. Wen, X.Wu, K. Gao, L. Rong, H.Huang, Z. Nie. Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Er-containing Al–7Si–0.6 Mg alloy by laser powder bed fusion, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 18, 2022, Pages 3073-3084.
159. K. Nogita, A. Knuutinen, S.D. McDonald, A.K. Dahle, Mechanisms of eutectic solidification in Al–Si alloys modified with Ba, Ca, Y and Yb, *Journal of Light Metals*, Volume 1, Issue 4, 2001, Pages 219-228.
160. A. Knuutinen, K. Nogita, S.D. McDonald, A.K. Dahle, Modification of Al–Si alloys with Ba, Ca, Y and Yb, *Journal of Light Metals*, Volume 1, Issue 4, 2001, Pages 229-240.
161. X.Fang, T. Zhang, B. Dong, Z. Yuan, Z. Huang, F. Yan, F.Zu. Simultaneous refinement of α -Al and modification of Si in Al–Si alloy achieved via the addition of Y and Zr, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 30, 2024, Pages 1822-1833.
162. G. Mao, S. Liu, Z. Wu, C. Zhu, W. Gao, The effects of Y on primary α -Al and precipitation of hypoeutectic Al-Si alloy, *Materials Letters*, Volume 271, 2020, 127795.
163. Q. Li, Y. Zhu, S. Zhao, Y.Lan, D. Liu, G. Jian, Q. Zhang, H.Zhou. Influences of Fe, Mn and Y additions on microstructure and mechanical properties of hypoeutectic Al–7%Si alloy, *Intermetallics*, Volume 120, 2020, 106768.
164. G.Mao, H.Yan, C.Zhu, Z. Wu, W.Gao. The varied mechanisms of yttrium (Y) modifying a hypoeutectic Al–Si alloy under conditions of different cooling rates, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 806, 2019, Pages 909-916.
165. Новиков И.И. Горячеломкость цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 1966.
166. Eskin D.G, Suyitno, Katgerman L. Mechanical properties in the semi-solid state and hot tearing of aluminium alloys // *Prog. in Mat. Sci.* 2004. V. 49. P. 629–711
167. ASM HANDBOOK. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. V.2. The Materials Information Company, 2010.

168. Belov N.A., Kovalev A.I., Vinnik D.A. et al. Analysis of the Phase Composition of the Al–Cu–Mn–Ca System as the Base for Heat-Resistant Aluminum Alloys. *Phys. Metals Metallogr.* 125, 927–935 (2024).
169. Akopyan T.K., Letyagin N.V. & Koshmin A.N. New Wrought Heat Treatable Aluminum Alloy Based on the Al-Cu-Ca-Si System. *JOM* 76, 5278–5288 (2024).
170. Rogachev S.O., Naumova E.A., Tabachkova N.Y. et al. The Effect of High-Pressure Torsion on the Structure and Mechanical Properties of the Al–Ca–Cu Alloy. *Phys. Metals Metallogr.* 124, 632–638 (2023).
171. T.K. Akopyan, N.A. Belov, N.V. Letyagin, T.A. Sviridova, S.O. Cherkasov, New quaternary eutectic Al-Cu-Ca-Si system for designing precipitation hardening alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 993, 2024, 174695
172. T.K. Akopyan, N.A. Belov, T.A. Sviridova, N.V. Letyagin, I.S. Solovev, S.O. Cherkasov, New quaternary Al-Cu-Ca-Fe system utilizing iron for designing precipitation hardening alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 1036, 2025, 181731
173. N.Belov, T. Akopyan, K. Tsydenov, T. Sviridova, S. Cherkasov, A. Kovalev. Effect of Ca addition on structure, phase composition and hardness of Al–6 %Cu–2 %Mn sheet alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 1009, 2024, 176955
174. T.K. Akopyan, T.A. Sviridova, N.A. Belov, N.V. Letyagin, A.V. Korotitskiy, Intermetallic compounds in equilibrium with aluminum in Al–Ca–Cu ternary alloying system, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 34, Issue 5, 2024, Pages 1380-1392
175. Zolotarevskiy V.S., Pozdniakov A.V. Determining the hot cracking index of Al-Si-Cu-Mg casting alloys calculated using the effective solidification range.// *Int. J. of Cast Met. Res.* 2014. V.27. №4. P. 193-198.
176. Zolotarevskiy V.S., Pozdniakov A.V., Churyumov A.Yu. Search for promising compositions for developing new multiphase casting alloys based on Al-Cu-Mg matrix using thermodynamic calculations and mathematic simulation // *The Phys. of Met. and Metall.* 2012. V. 113. № 11. P. 1052–1060.
177. F.E. Saldanha, J. R. da Silva Leal, J.E. Spinelli, G. L. de Gouveia. Microstructural evolution and intermetallic formation in as-cast Al-5 %Cu-1.2 %Fe and Al-5 %Cu-1.2 %Fe-1 %Ni: A solidification path variation induced by Ni, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 1039, 2025, 183280.
178. J. Li, Z. Xiang, Z. Yang, W.Sun, Y.Han, J. Huang, X. Gu, X. Ma, Z. Chen. Enhancing Fe tolerance in Al–Cu alloys by controlling the microstructure and mechanical properties with Mn and Cr additions, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 36, 2025, Pages 9597-9618.

179. Belov N.A., Khvan A.V., Alabin A.N. Microstructure and phase composition of Al-Ce-Cu alloys in the Al-rich corner // Mater. Sci. Forum 2006. V. 519-521(PART 1). P. 395-400
180. Belov N.A., Khvan A.V. The ternary Al–Ce–Cu phase diagram in the aluminum-rich corner // Acta Mater. 2007. V. 55. P. 5473–5482.
181. Chuanhai Li, Yuxiu Zhang, Zihan Xiang, Dianfei Shao, Jun Liang, Tailoring the creep resistance of Al-Cu-Mg alloys via the addition of Ce and heat treatment, Materials Science and Engineering: A, Volume 951, 2026, 149615.
182. J. Wang, S. Dong, F. Wang, J. Liang, F. Wang, J. Zeng, L. Jin, J. Dong. Microalloying to refine intragranular precipitates and introduce thermally stable phases for significantly enhancing mechanical properties of the cast heat-resistant Al-Cu-Ce-Mn-Sc-Zr alloy, Materials Science and Engineering: A, Volume 949, 2026, 149440.
183. J.Jun, S. Nam, Y.-F.Su, M.J. Thompson, R.T. Ott, D.Weiss, M.S. Kesler. Corrosion analysis of Al-Ce-Ni and Al-Cu-Ce cast alloys in dilute boric acid at room and elevated temperatures, Materials Today Communications, Volume 49, 2025, 114368
184. J. Liu, T. Gao, J. Hu, X. Liu. Microstructure characteristic and elevated-temperature mechanical properties of Al-Ce-Cu (-Mn-Zr) alloys, Journal of Alloys and Compounds, Volume 1042, 2025, 184096.
185. C. Wu, S. Zhong, S. Shen, W. Huang, P. Zhang, Q. Xu, Z. Gan, G. Luo, J. Liu. Influence of solution temperature on eutectic structure and elevated-temperature mechanical properties of super-gravity solidified Al-Cu-Ce alloy, Journal of Alloys and Compounds, Volume 1011, 2025, 178410.
186. J.Wang, S. Dong, F.Wang, C. Qian, Z. Deng, F. Wang, J.Zeng, L.Jin, J. Dong. The combined strengthening of multiple intragranular precipitates and intergranular eutectic structure in a cast heat-resistant Al-Cu-Ce-Mn-Sc-Zr alloy, Materials Science and Engineering: A, Volume 945, 2025, 148979.
187. Chen, W., Chen, Z., Zhu, R. et al. Effect of Ce on Microstructure and Mechanical Properties of Al-Cu-Mn Alloys. J. of Materi Eng and Perform (2025).
188. Mohammadi H., Taghiabadi R. & Malekan M. Assessment of Ce-rich intermetallics formation in Al-Cu-Mg-xCe alloys using thermal analysis cooling curves. J Therm Anal Calorim 149, 7973–7985 (2024).
189. Xiang Z., Zhang Y., Liang J. et al. Regulating the Microstructures, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Hot-Rolled Al-Cu-Mg Alloys through Ce Addition and Heat Treatment. J. of Materi Eng and Perform 34, 20719–20731 (2025).
190. Yue C., Zheng B., Su M. et al. Effect of Y and Ce Micro-alloying on Microstructure and Hot Tearing of As-Cast Al–Cu–Mg Alloy. Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.) 37, 939–952 (2024).

191. Tang W., Lv Z., Mao C. et al. Characterization of the Microstructure and High-temperature Mechanical Properties of Ce-modified 2024 Aluminum Alloy. *J. of Materi Eng and Perform* 34, 10754–10763 (2025).
192. Moore E.E., Turchi P.E.A., Lordi V. et al. Thermodynamic Modeling of the Al-Ce-Cu-Mg-Si System and Its Application to Aluminum-Cerium Alloy Design. *J. Phase Equilib. Diffus.* 41, 764–783 (2020).
193. S. Bahl, K. Sisco, Y. Yang, F. Theska, S. Primig, L.F. Allard, R.A. Michi, C. Fancher, B. Stump, R. Dehoff, A. Shyam, A. Plotkowski. Al-Cu-Ce(-Zr) alloys with an exceptional combination of additive processability and mechanical properties, *Additive Manufacturing*, Volume 48, Part B, 2021, 102404.
194. S.Bahl, A. Plotkowski, K.Sisco, D.N. Leonard, L.F. Allard, R.A. Michi, J.D. Poplawsky, R. Dehoff, A. Shyam. Elevated temperature ductility dip in an additively manufactured Al-Cu-Ce alloy, *Acta Materialia*, Volume 220, 2021, 117285.
195. F. Theska, Y. Yang, K.D. Sisco, A. Plotkowski, S. Primig, On the high-temperature stability of the Al₈Cu₃Ce intermetallic in an additively manufactured Al-Cu-Ce-Zr alloy, *Materials Characterization*, Volume 191, 2022, 112109.
196. A. Perrin, S. Bahl, D.N. Leonard, R. Michi, K.Sisco, A. Plotkowski, A. Shyam, R. Dehoff, D. Shin, Y. Yang. Phase stability in cast and additively manufactured Al-rich Al-Cu-Ce alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 926, 2022, 166984.
197. T. Krachan, B. Stel'makhovych, Yu. Kuz'ma, The Y–Cu–Al system, *J. of All. and Comp.* 349 (2003) 134–139
198. L. Zhang, P.J. Masset, X.Tao, G. Huanga, H. Luo, L. Liu, Z. Jin. Thermodynamic description of the Al–Cu–Y ternary system, *CALPHAD: Comp. Coup. of Ph. Diag. and Thermochem.* 35 (2011) 574–579.
199. Zhang L., Masset P.J., Cao F., Meng F., Liu L., Jin Z. Phase relationships in the Al-rich region of the Al–Cu–Er system // *J. of All. and Comp.* 2011. V. 509. P. 3822–3831.
200. Zhang L.G., Liu L.B., Huang G.X., Qi H.Y., Jia B.R., Jin Z.P. Thermodynamic assessment of the Al–Cu–Er system // *Comp. Coup. of Ph. Diag. and Thermochem.* 2008. V. 32. P. 527–534.
201. Zhang L., Masset P.J., Cao F., Meng F., Liu L., Jin Z. Phase relationships in the Al-rich region of the Al–Cu–Er system // *J. of All. and Comp.* 2011. V. 509. P. 3822–3831.
202. Zhang L.G., Liu L.B., Huang G.X., Qi H.Y., Jia B.R., Jin Z.P. Thermodynamic assessment of the Al–Cu–Er system // *Comp. Coup. of Ph. Diag. and Thermochem.* 2008. V. 32. P. 527–534.

203. Huang G, Liu L, Zhang L and Jin Z Thermodynamic description of the Al-Cu-Yb ternary system supported by first-principles calculations *J. Min. Metall. Sect. B Metall.* 52 177–83 2016.
204. Zhang L G, Dong H Q, Huang G X, Shan J, Liu L B and Jin Z P 2009 Thermodynamic assessment of the Al-Cu-Gd system *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 33 664–72.
205. T. Dorin, M. Ramajayam, T.J. Langan, Impact of scandium and zirconium on extrudability, microstructure and hardness of a binary Al-Cu alloy. *Mater. Today Proc.* 10, 242–247 (2019).
206. B. Rouxel, M. Ramajayam, T.J. Langan, J. Lamb, P.G. Sanders, T. Dorin, Effect of dislocations, Al₃(Sc,Zr) distribution and ageing temperature on Θ' precipitation in Al-Cu-(Sc)-(Zr) alloys. *Materialia* 9, 100610 (2020).
207. L. Jiang, B. Rouxel, T. Langan, T. Dorin, Coupled segregation mechanisms of Sc, Zr and Mn at Θ' interfaces enhances the strength and thermal stability of Al-Cu alloys. *Acta Mater.* 206, 116634 (2021).
208. B.A. Chen, L. Pan, R.H. Wang, G. Liu, P.M. Cheng, L. Xiao, J. Sun, Effect of solution treatment on precipitation behaviors and age hardening response of Al-Cu alloys with Sc addition. *Mater. Sci. Eng. A* 530, 607–617 (2011).
209. V.V. Zakharov, T.D. Rostova, On the possibility of scandium alloying of copper-containing aluminum alloys. *Met Sci Heat Treat* 37(2), 65–69 (1995).
210. L.S. Toropova, D.G. Eskin, M.L. Kharakterova, *Advanced Aluminum Alloys Containing Scandium: Structure and Properties* (Eds., Gordon & Breach, Amsterdam, 1998).
211. T. Dorin, M. Ramajayam, J. Lamb, T. Langan, Effect of Sc and Zr additions on the microstructure/strength of Al-Cu binary alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 707, 58–64 (2017).
212. M. Li, H. Wang, Z. Wei, Z. Zhu. The effect of Y on the hot-tearing resistance of Al–5 wt.% Cu based alloy, *Mat. and Des.* 31 (2010) 2483–2487.
213. X. Hou, S. Wen, P. Qi, W. Wei, X. Wu, H. Huang, K. Gao, X. Xiong, Z. Nie. Synergistic effects of Er and Sc on aging behavior and Θ' precipitation stability of Al–Cu alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 35, Issue 8, 2025, Pages 2435–2448.
214. Z. Rong, X. Wu, F. He, S. Wen, X. Xiong, K. Gao, W. Wei, H. Huang, Z. Nie. Hot deformation behavior, dynamic recrystallization and precipitation behavior of a novel Er, Zr-microalloyed Al–Cu–Mg alloy, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 36, 2025, Pages 5381–5395.
215. R. Peng, H. Liu, P. Yi, M. Ao, Improving strength-conductivity synergy of Al-Cu-(Sn/Er) alloy with nanoscale substructure, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 1010, 2025, 177159.

216. J.Cai, L. Zhang, L. Li, G. Lu, C. Xu, R. Jiang, Y. Zhang, L. Wu, S. Guan. The synergistic effect of ultrasound and Er on the microstructure and mechanical properties of an Al–Cu alloy with high Fe content, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 36, 2025, Pages 2053-2063.
217. Красильников Г.Л. Разработка и исследование высокопрочного литейного сплава на основе системы алюминий–цинк–магний, Дис. канд. техн. наук, М.: МИСиС, 1978.
218. Постников Н.С. Упрочнение алюминиевых сплавов и отливок. М., Metallurgia, 1983. -118 с.
219. Гоцев И.С. Структурно–фазовый анализ системы Al–Cu–Si–Mn и разработка высокопрочного и жаропрочного сплава, Автореф. дис. канд. техн. наук, М.: ВИАМ, 1989.
220. Заварзин И.А. Исследование и разработка вторичных литейных сплавов на базе системы Al–Mg–Zn–Cu, Дис. канд. техн. наук, М.: МИСиС, 1981.
221. Золоторевский В.С, Ратнер А.Д., Белов Н.А., Аксенов А.А., Алексеев В.Ф, Баев В.А. Структура новых высокопрочных литейных алюминиевых сплавов на основе технического алюминия, сб.: «Металловедение и обработка цветных сплавов», М.: Наука, 1992, С. 142-157.
222. Белов Н.А. Закономерности влияния состава и структуры на вязкость разрушения литейных сплавов системы Al–Mg–Zn–Cu и разработка высокопрочного сплава на базе этой системы с повышенным содержанием примесей, Дис. канд. техн. наук, М.: МИСиС, 1985.
223. Белов Н.А., Золоторевский В.С. Новые высокопрочные литейные сплавы на основе алюминиево-никелевой эвтектики (никалины), Научно-технологическое обеспечение деятельности предприятий, институтов и фирм: Материалы семинары. М. МГИУ, 2003, С.584-593.
224. Белов Н.А., Золоторевский В.С. «Литейные сплавы на основе алюминиево-никелевой эвтектики (никалины) как возможная альтернатива силуминам», Цветные металлы, 2003, №2, С.99-105.
225. Чеверикин В.В. Влияние эвтектикообразующих элементов на структуру и свойства высокопрочных сплавов системы Al-Zn-Mg. Дис. канд. техн. наук, М.: МИСиС, 2007.
226. Pan Y., Zhang D., Liu H., Zhuang L., Zhang J. Precipitation hardening and intergranular corrosion behavior of novel Al-Mg-Zn(-Cu) alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. V. 853. 157199
227. Золоторевский В.С. Микростроение и механические свойства литых алюминиевых сплавов: Дисс. док. техн. наук, М.: МИСиС, 1978.

228. Chen S, Li J, Hu G-y, Chen K, Huang L. Effect of Zn/Mg ratios on SCC, electrochemical corrosion properties and microstructure of Al-Zn-Mg alloy. *J Alloys Compd* 2018; 757:259-64.
229. Dong P, Chen S, Chen K. Effects of Cu content on microstructure and properties of super-high-strength Al- 9.3Zn-2.4Mg-xCu-Zr alloy. *J Alloys Compd* 2019; 788:329-37.
230. Cassell AM, Robson JD, Race CP, Eggeman A, Hashimoto T, Besel M. Dispersoid composition in zirconium containing Al-Zn-Mg-Cu (AA7010) aluminium alloy. *Acta Mater* 2019; 169:135-46.
231. Cai Y-h, Liang R-g, Su Z-p, Zhang J-s. Microstructure of spray formed Al-Zn-Mg-Cu alloy with Mn addition. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2011;21(1):9-14.
232. Y. Shi, Qi. Pan, M. Li, X. Huang, B. Li. Effect of Sc and Zr additions on corrosion behaviour of Al–Zn–Mg–Cu alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 612 (2014) 42–50.
233. M.J. Jones, F.J. Humphreys, Interaction of recrystallization and precipitation: the effect of Al₃Sc on the recrystallization behaviour of deformed aluminium, *Acta Mater.* 51 (2003) 2149–2159.
234. V.G. Davydov, T.D. Rostova, V.V. Zakharov, Yu.A. Filatov, V.I. Yelagin, Scientific principles of making an alloying addition of scandium to aluminium alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 280 (2000) 30–36.
235. Y.D. He, X.M. Zhang, J.H. You, Effect of minor Sc and Zr on microstructure and mechanical properties of Al–Zn–Mg–Cu alloy, *Chin. J. Nonferrous Met.* 16 (2006) 1228–1235.
236. H.C. Fang, H. Chao, K.H. Chen. Effect of Zr, Er and Cr additions on microstructures and properties of Al–Zn–Mg–Cu alloys. *Materials Science & Engineering A* 610 (2014) 10–16.
237. Y.-P. Xiao, Q.-L. Pan, W.-B. Li, X.-Y. Liu, Y.-B. He. Influence of retrogression and re-aging treatment on corrosion behaviour of an Al–Zn–Mg–Cu alloy. *Materials & Design* Volume 32, Issue 4, April 2011, Pages 2149-2156.
238. L. Huang, K. Chen, S. Li. Influence of grain-boundary pre-precipitation and corrosion characteristics of inter-granular phases on corrosion behaviors of an Al–Zn–Mg–Cu alloy. *Materials Science and Engineering: B* Volume 177, Issue 11, 25 June 2012, Pages 862-868.
239. Y. Deng, Z.M. Yin, K. Zhao, J.Q. Duan, J. Hu, Z.B. He, Effects of Sc and Zr microalloying additions and aging time at 120 °C on the corrosion behaviour of an Al–Zn–Mg alloy, *Corros. Sci.* 65 (2012) 288–298.
240. W. Yang, S. Ji, Q. Zhang, M. Wang. Investigation of mechanical and corrosion properties of an Al–Zn–Mg–Cu alloy under various ageing conditions and interface analysis of η' precipitate. *Materials & Design* Volume 85, 15 November 2015, Pages 752-761.
241. Y. Xiao, Q. Pan, W. Li, X. Liu, Y. He, Influence of retrogression and re-aging treatment on corrosion behaviour of an Al–Zn–Mg–Cu alloy, *Mater. Des.* 32 (2011) 2149–2156.

242. Y. Wang, Q. Pan, L. Wei, B. Li, Y. Wang, Effect of retrogression and reaging treatment on the microstructure and fatigue crack growth behaviour of 7050 aluminum alloy thick plate, *Mater. Des.* 55 (2014) 857–863.
243. J.F. Li, Z.W. Peng, C.X. Li, Z.Q. Jia, W.J. Chen, Z.Q. Zheng, Mechanical properties, corrosion behaviors and microstructures of 7075 aluminium alloy with various aging treatments, *Chin. J. Nonferrous Met.* 18 (2008) 755–762.
244. M. Bobby Kannan, V.S. Raja, Hydrogen embrittlement susceptibility of over aged 7010 Al–alloy, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 5495–5499.
245. M. Bobby Kannan, V.S. Raja, Role of coarse intermetallic particles on the stress corrosion cracking behavior of peak aged and over aged Al–Zn–Mg–Cu–Zr alloys, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 5458–5464.
246. M. Bobby Kannan, V.S. Raja, R. Raman, A.K. Mukhopadhyay, Influence of multi- step aging on the stress corrosion cracking behavior of 7010 Al Alloy, *Corros.* 59 (2003) 881–889.
247. M. Bobby Kannan, V.S. Raja, Enhancing stress corrosion cracking resistance in Al–Zn–Mg–Cu–Zr alloy through inhibiting recrystallization, *Eng. Fract. Mech.* 77 (2010) 249–256.
248. K.H. Chen, H.C. Fang, Z. Zhang, X. Chen, G. Liu, Effect of Yb, Cr and Zr additions on recrystallization and corrosion resistance of Al–Zn–Mg–Cu alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 497 (2008) 426–431.
249. H.C. Fang, K.H. Chen, X. Chen, H. Chao, G.S. Peng. Effect of Cr, Yb and Zr additions on localized corrosion of Al–Zn–Mg–Cu alloy. *Corrosion Science* Volume 51, Issue 12, December 2009, Pages 2872-2877.
250. H.C. Fang, K.H. Chen, X. Chen, L.P. Huang, G.S. Peng, B.Y. Huang. Effect of Zr, Cr and Pr additions on microstructures and properties of ultra-high strength Al–Zn–Mg–Cu alloys. *Materials Science and Engineering: A* Volume 528, Issues 25–26, 25 September 2011, Pages 7606-7615.
251. H.C. Fang, H. Chao, K.H. Chen. Effect of Zr, Er and Cr additions on microstructures and properties of Al–Zn–Mg–Cu alloys. *Materials Science & Engineering A* 610 (2014) 10–16.
252. D. Raabe, C.C. Tasan, E.A. Olivetti, Strategies for improving the sustainability of structural metals, *Nature.* 575 (2019) 64–74.
253. L. Stemper, M.A. Tunes, R. Tosone, P.J. Uggowitzer, S. Pogatscher, On the potential of aluminum crossover alloys, *Prog. Mater. Sci.* 124 (2022) 100873.
254. Z. Zhang, Y. Li, H. Li, D. Zhang, J. Zhang, Effect of high Cu concentration on the mechanical property and precipitation behavior of Al–Mg–Zn–(Cu) crossover alloys, *J. Mater. Res. Technol.* 20 (2022) 4585–4596.

255. L. Zhang, G. Peng, Y. Gu, S. Chen, J. Li, Composition optimization and mechanical properties of Al–Zn–Mg–Si–Mn crossover alloys by orthogonal design, *Mater. Chem. Phys.* 307 (2023) 128216.
256. Z. Zhang, Y. Li, Y. Liu, H. Li, D. Zhang, J. Zhang, A novel Al-Mg-Zn(-Cu) crossover alloy with ultra-high strength, *Mater. Lett.* 347 (2023) 134640.
257. X. Zhang, C. Yang, L. Meng, Z. Chen, W. Gong, B. Sun, S. Zhao, D. Zhang, Y. Li, D. Zhou, The influence of precipitation on plastic deformation in a high Mg-containing AlMgZn-based crossover alloy: Slip localization and strain hardening, *Int. J. Plast.* 173 (2024) 103896.
258. B. Trink, I. Weißensteiner, P.J. Uggowitzer, K. Strobel, A. Hofer-Roblyek, S. Pogatscher, Processing and microstructure–property relations of Al-Mg-Si-Fe crossover alloys, *Acta Mater.* 257 (2023) 119160.
259. Z. Zhang, Z. Hao, H. Wang, D. Zhang, J. Zhang, Modifying the microstructure and stress distribution of crossover Al-Mg-Zn alloy for regulating stress corrosion cracking via retrogression and re-aging treatment, *Mater. Sci. Eng. A.* 884 (2023) 145564.
260. P. Tan, Z. Liu, J. Qin, Q. Wei, B. Wang, D. Yi, Enhanced corrosion performance by controlling grain boundary precipitates in a novel crossover Al-Cu-Zn-Mg alloy by optimizing Zn content, *Mater. Charact.* 208 (2024) 113615.
261. Поздняков А.В. Расчет показателя горячеломкости и его использование при разработке новых литейных алюминиевых сплавов. Дисс.канд.техн. наук. 2013.
262. C. Zener, J. H. Hollomon, Effect of strain rate upon plastic flow of steel, *J. Appl. Phys.* 15 (1944) 22–32.
263. Y.V.R.K. Prasad, H.L. Gegel, S.M. Doraivelu, J.C. Malas, J.T. Morgan, K.A. Lark, D.R. Barker, Modeling of dynamic material behavior in hot deformation: Forging of Ti-6242, *Metall. Trans. A* 15 (1984) 1883–1892.
264. M.A. Rust, R.I. Todd Surface studies of Region II superplasticity of AA5083 in shear: Confirmation of diffusion creep, grain neighbour switching and absence of dislocation activity *Acta Mater.*, 59 (2011), pp. 5159-5170.
265. Brandes E.A., Brook G.B. *Smithells Metals Reference Book.*// Butterworth-Heinemann. 1992. P. 1794.
266. O.A. Ruano, O.D. Sherby, On constitutive equations for various diffusion-controlled creep mechanisms *Rev. Phys. Appl.* 23 (1988) 625–637.
267. Zhixin Shen, Lingying Ye, Xiaodong Liu, Yu Dong, Achieving high strain rate superplasticity in an Al-Cu-Li alloy processed by thermo-mechanical processing, *Materials Letters*, Volume 340, 2023, 134142.

268. M.J.Starink, S.C. Wang, A model for the yield strength of overaged Al–Zn–Mg–Cu alloys. *Acta Mater.* 51 (2003) 5131–5150.
269. A. Deschamps, Y. Brechet, Influence of predeformation and ageing of an Al–Zn–Mg alloy—II. Modeling of precipitation kinetics and yield stress. *Acta Mater.* 47 (1998) 293–305.
270. K.Ma, H. Wen, T.Hu, T.D. Topping, D. Isheim, D.N. Seidman, E.J. Lavernia, J.M. Schoenung, Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy. *Acta Mater.* 62 (2014) 141–155.
271. J. Dong, N. Gao, Y. Chen, L. Cao, H. Song, H. Fröck, B. Milkereit, M.J. Starink, Achieving ultra-high strength of Al–Cu–Li alloys by the combination of high pressure torsion and age-hardening. *Mater. Sci. Eng. A* 832 (2022) 142504.
272. Y. Chen, N. Gao, G. Sha, S.P. Ringer, M.J. Starink, Microstructural evolution, strengthening and thermal stability of an ultrafine-grained Al–Cu–Mg alloy. *Acta Mater.* 109 (2016) 202–212.
273. S.C. Weakley-Bollin, W. Donlon, C. Wolverton, J.E. Allison, J.W. Jones, Modeling the age-hardening behavior of Al–Si–Cu alloys. *Metall. Mater. Trans. A* 35 (2004) 2407–2418.
274. N.Yu. Zolotarevsky, A.N. Solonin, A.Yu. Churyumov, V.S. Zolotarevsky. Study of work hardening of quenched and naturally aged Al–Mg and Al–Cu alloys *Materials Science and Engineering A* 502 (2009) 111–117.
275. A. V. Pozdnyakov, A. A. Osipenkova, D. A. Popov, S. V. Makhov, V. I. Napalkov. Effect of Low Additions of Y, Sm, Gd, Hf and Er on the Structure and Hardness of Alloy Al–0.2%Zr–0.1%Sc. *Metal Science and Heat Treatment* 58(9-10) (2017) 537-542.
276. A.V. Pozdniakov, A.A. Aytmagambetov, S.V. Makhov, V.I. Napalkov. Effect of impurities of Fe and Si on the structure and strengthening upon annealing of the Al-0.2% Zr-0.1% Sc alloys with and without Y additive. *Physics of Metals and Metallography* 118 (5) (2017) 479–484.
277. A.V. Pozdnyakov, R.Yu. Barkov. Effect of impurities on the phase composition and properties of a new alloy of the Al–Y–Er–Zr–Sc system. *Metallurgist* 63(1-2) (2019) 79-86.
278. A.V. Pozdniakov, R.Yu. Barkov. Microstructure and mechanical properties of novel Al–Y–Sc alloys with high thermal stability and electrical conductivity. *Journal of Materials Science & Technology* 36 (2020) 1-6.
279. R.Yu. Barkov, O.A. Yakovtseva, O.I. Mamzurina, I.S. Loginova, S.V. Medvedeva, A. S. Proviryakov, A.V. Mikhailovskaya, A.V. Pozdniakov. Effect of Yb on the Structure and Properties of an Electroconductive Al–Y–Sc Alloy. *Physics of Metals and Metallography* 121(6) (2020) 604-609.
280. L.E. Gorlov, I.S. Loginova, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Novel precipitation strengthened Al–Y–Sc–Er alloy with high mechanical properties, ductility and

electrical conductivity produced by different thermomechanical treatments. *Journal of Alloys and Compounds* 918 (2022) 165748.

281. Механические свойства и электропроводность холоднодеформированного сплава Al–Y–Sc–Er Л.Е. Горлов, М.В. Главатских, Р.Ю. Барков, А.В. Поздняков. *Известия вузов. Цветная металлургия* 2023 Т. 29 № 2 С. 49–56 (№1276 с 01.02.2022 Перечня ВАК от 25.11.2025).

282. R.Yu Barkov, A.V. Mikhaylovskaya, O.A. Yakovtseva, I.S. Loginova, A.S. Prosviryakov, A.V. Pozdniakov. Effects of thermomechanical treatment on the microstructure, precipitation strengthening, internal friction, and thermal stability of Al–Er–Yb–Sc alloys with good electrical conductivity. *Journal of Alloys and Compounds*. 855 (Part 1) (2021) 157367.

283. Патент РФ №2743499. «Термостойкий электропроводный алюминиевый сплав (варианты)», Барков Р.Ю., Поздняков А.В. приоритет 31.07.2020, опубл. 19.02.2021.

284. A.V. Pozdniakov, R.Yu. Barkov, A.S. Prosviryakov, A.Yu. Churyumov, I.S. Golovin, V.S. Zolotarevskiy. Effect of Zr on the microstructure, recrystallization behavior, mechanical properties and electrical conductivity of the novel Al–Er–Y alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 765 (2018) 1-6.

285. L. E. Gorlov, A. O. Mosleh, M. V. Glavatskikh, R. Yu. Barkov, A. V. Pozdniakov. Effect of iron and silicon impurities on the phase composition and hardening under annealing of Al–0.3Zr–REM (REM = Er, Y, Yb, Gd) alloys ingots. *Metallurgist* 69 (4) (2025) 488–496.

286. L.E. Gorlov, A.O. Mosleh, O.M. Ryzhakova, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov, High hardening effect and formation of three types precipitates in the Al-0.3Zr-0.3Gd(Yb) with Fe and Si impurities., *Journal of Alloys and Compounds* 1021 (2025) 179724.

287. L.E. Gorlov, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Competing recovery and recrystallization with precipitation hardening under annealing of Al–Zr–Gd(Yb) with Fe and Si impurities obtained by different thermo-mechanical treatment. *Journal of Alloys and Compounds* 1045 (2025) 184757.

288. Yongzhi Zhang, Haiyan Gao, Yuan Kuai, Yanfeng Han, Jun Wang, Baode Sun, Sunwang Gu, Weiren You. Effects of Y additions on the precipitation and recrystallization of Al–Zr alloys // *Mater. Charact.* 2013. V. 86. P. 1–8.

289. X. Liu, Y. Du, S. Liu, K. Cheng, Z. Zhang, Phase equilibria and crystal structure of ternary compounds in Al-rich corner of Al–Er–Y system at 673 and 873K. *J. Mater. Sci. Tech.* 60 (2021) 128-138.

290. I.S. Golovin, A.V. Mikhailovskaya, M.A. Ryazantseva, A.Y. Geptin, A.N. Solonin, *Phys. of Met. and Metall.* 112 (6) (2011) 622-632.

291. I.S. Golovin, A.V. Mikhaylovskaya, H.-R. Sinning, *J. of All. and Comp.* 577 (2013) 622–632.
292. R.B. Schwarz, *J. Phys. (Paris), Colloq.* 46 (C10) (1985) 207–214.
293. Raghavan V. Al-Er-Si (Aluminum-Erbium-Silicon) *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* Vol. 31 No. 1 2010 p 44-45.
294. Raghavan V. Al-Er-Fe (Aluminum-Erbium-Iron). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* Vol. 31 No. 5 2010. 453-454.
295. Yang, L.; Qin, H.; Yang, Q.; Huang, K.; Lu, Z.; Yao, Q.; Deng, J.; Cheng, L.; Huang, C.; Long, Q.; et al. Experimental Investigation of the Isothermal Section in the Al–Si–Y System at 773 K. *Metals* 2022, 12, 2020.
296. Waerenborgh J.C., Salamakha P., Sologub O., Sério S., Godinho M., Gonçalves A.P., Almeida M., Y–Fe–Al ternary system: partial isothermal section at 1070 K: Powder X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study, *Journal of Alloys and Compounds*, Volumes 323–324, 2001, Pages 78-82.
297. Mingzong Zhang, Jianbao Gao, Wang Yi, Shenglan Yang, Shaoji Zhang, Zhao Lu, Enlang Feng, Liying Luo, Lijun Zhang, Thermodynamic descriptions of ternary Al–Si–Yb system and their application to understand solidification behaviors of Yb-modified Al–Si alloys, *Calphad*, Volume 83, 2023, 102625.
298. Yanson T.I., Mykola Manyako, Bodak O. I., Roman Gladyshevskii, Radovan Černý and Klaus Yvon. “Crystal structures of ytterbium iron aluminium, YbFe_xAl_{12-x} (x = 3.08 and 4.56).” *Zeitschrift Fur Kristallographie* 211 (1996): 217-218.
299. Cardinale A.M., Parodi N. The Gd-Al-Si Isothermal Section at 500 °C. *J. Phase Equilib. Diffus.* 39, 68–73 (2018).
300. Feng, H., Guo, H., Tao, X. et al. Experimental Investigation of the Al-Fe-Gd System at 773 K. *J. Phase Equilib. Diffus.* 34, 116–121 (2013).
301. L. Fang, Z. Zhang, H. Fang, L. Huang, K. Chen, Effects of Si additions on the precipitation evolution of dilute Al-Zr-Yb alloys, *Mater. Charact.* 152 (2019) 130–133.
302. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn, Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 1951–1953.
303. Zhan, X.M. Xiang, Y.X. Lai, X.J. Hu, Z.B. He, J.H. Chen, Nucleation and growth of quasicrystal-related precipitates within the Al-matrix of AlEr(Fe) alloys, *Mater. Today Nano.* 28 (2024) 100522.
304. H. Moyo, O.M. Ryzhakova, R.Yu. Barkov, M.V. Glavatskikh, J. Cifre, V.V. Palacheva, I.S. Golovin, A.V. Pozdniakov, Effect of impurities and thermo-mechanical treatment on structure

and properties of the electroconductive Al-Zr-Sm alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 1051, 2026, 186024.

305. Y. Wang, Y. Lu, S. Zhang, Y. Wang, L. Tong, W. Hong, Z. Chen, Analysis of interface properties and associated void of nanoscale Al precipitates in Al-Si alloys: First-principles calculations and experiment, *J. Alloys Compd.* 873 (2021) 159598.

306. Z. Wei, N. Fang, C. Zou, H. Wang, J. Chen, K. Hu, Enhancing mechanical performances by unconventional Si precipitates obtained in pressure-induced Al-Si-Cu-(Mg) solid solutions, *Mater. Sci. Eng. A.* 877 (2023) 145123.

307. Z.-J. Zhao, X.-F. Gu, M. Li, M.-L. You, M. Chen, F.-Z. Dai, Z.-Z. Shi, Orientation relationship prediction and interfacial structure of a nano-scale Si-Mg₂Si core-shell precipitate in an aluminum alloy, *Mater. Lett.* 350 (2023) 134967.

308. O.A. Yakovtseva, M.N. Postnikova, A.V. Irzhak, O.V. Rofman, and A.V. Mikhaylovskaya, Effect of Ni on the Contributions of Superplastic Deformation Mechanisms in an Al-Zn-Mg-Cr Alloy, *Phys. Met. Metallogr.*, 2023, 124(9), p 944–954.

309. M.S. Kishchik, A.G. Mochugovskiy, M. Cuda, A.A. Kishchik, and A.V. Mikhaylovskaya, Particle Stimulated Nucleation Effect for AlMg-Zr-Sc Alloys with Ni Addition during Multidirectional Forging, *Metals*, 2023, 13(8), p 1499.

310. Z.S. Turaeva, A.O. Mosleh, O.A. Yakovtseva, A.D. Kotov, and A.V. Mikhaylovskaya, Microstructural Analysis and Constitutive Modeling of Superplastic Deformation Behavior of Al-Mg-Zn-Cu-Zr-XNi Alloys with Different Ni Contents, *Metals*, 2025, 15(1), p 45. [https://doi.org/ 10.3390/met15010045](https://doi.org/10.3390/met15010045).

311. K.E. Knipling, D.C. Dunand, D.N. Seidman. Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys – A review, *Int. J. Mater. Res.* 97 (2006) 246-265.

312. E. Clouet, L. Laé, T. Épicier, W. Lefebvre, M. Nastar, A. Deschamps. Complex precipitation pathways in multicomponent alloys, *Nat. Mater.* 5 (2006) 482-488.

313. Zolotarevsky, V.S.; Belov, N.A.; Glazoff, M. V. *Casting Aluminum Alloys*; 2007.

314. R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov, E. Tkachuk, V.S. Zolotarevskiy. Effect of Y on microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Mn-Zr-Sc alloy with low Sc content. *Materials Letters* 217 (2018) 135-138.

315. A.V. Pozdniakov, V. Yarasu, R.Yu. Barkov, O.A. Yakovtseva, S.V. Makhov, V.I. Napalkov. Microstructure and mechanical properties of novel Al-Mg-Mn-Zr-Sc-Er alloy. *Materials Letters* 202 (2017) 116-119.

316. A.V. Pozdnyakov, R.Yu. Barkov, V.S. Levchenko. Influence of Yb on the Phase Composition and Mechanical Properties of Low-Scandium Al-Mg-Mn-Zr-Sc and Al-Mg-Cr-Zr-Sc Alloys. *Physics of Metals and Metallography* 121(1) (2020) 84–88.

317. Патент РФ №2743079 «Деформируемый алюминиевый сплав на основе системы Al-Mg-Sc-Zr с добавками Er и Yb (варианты)», Барков Р.Ю., Поздняков А.В., приоритет 22.09.2020, опубл. 15.02.2021.
318. R.Yu. Barkov, A.G. Mochugovskiy, M.G. Khomutov, and A.V. Pozdniakov. Effect of Zr and Er Small Additives on Phase Composition and Mechanical Properties of Al-5Si-1.3Cu-0.5Mg Alloy. *Physics of Metals and Metallography* 122(2) (2021) 161–168.
319. R.Yu. Barkov, A.S. Prosviryakov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Effect of the Zr and Er Content on the Structure and Properties of the Al-5Si-1.3Cu-0.5Mg Alloy. *Physics of Metals and Metallography* 122 (2021) 614–620.
320. R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, M.V. Glavatskikh, A.V. Pozdniakov. The Effect of Yttrium and Zirconium on the Structure and Properties of the Al-5Si-1.3Cu-0.5Mg Alloy. *Physics of Metals and Metallography*, 2022, Vol. 123, No. 6, pp. 598–603.
321. S.M. Amer, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Phase composition and mechanical properties of Al-Si based alloys with Yb or Gd addition. *Materials Letters* 320 (2022) 132320.
322. ГОСТ 1583-93. Сплавы алюминиевые литейные технические условия. Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, Минск, 1993
323. A. Saccone, G. Cacciamani, S. De Negri, R. Ferro, The Al-Er-Mg ternary system Part I: Experimental investigation, *J. of Phase. Eq.* 23(1) (2002) 29-37.
324. Барков Р.Ю. Структура и свойства новых алюминиевых сплавов, легированных иттрием, эрбием и иттербием. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, 2020.
325. Michal Leibner, Martin Vlach, Veronika Kodetová, Jozef Veselý, Jakub Čížek, Hana Kudrnová, František Lukáč, On the Sc-rich core of Al₃(Sc,Er,Zr) precipitates, *Materials Letters*, Volume 325, 2022, 26132759.
326. V.S. Zolotarevskiy, R.I. Dobrojinskaja, V.V. Cheverikin, E.A. Khamnagdaeva, A.V. Pozdniakov, V.S. Levchenko, E.S. Besogonova, Evolution of the structure and mechanical properties of sheets of the Al-4.7Mg-0.32Mn-0.21Sc-0.09Zr alloy due to deformation accumulated upon rolling, *The Phys. of Met. and Metall.* 117(11) (2016) 1163–1169.
327. Mohammad Khoshghadam-Pireyousefan, Mousa Javidani, Alexandre Maltais, Julie Lévesque, X.-Grant Chen, Breaking the strength-conductivity paradigm in hypoeutectic Al-Si alloy via annealing-induced Si nanoprecipitation, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 911, 2024, 146924.
328. M.R.S. Ganesh, N. Reghunath, M.J. Levin, A. Prasad, S. Doondi, K.V. Shankar, Strontium in Al-Si-Mg alloy: a review, *Met. Mater. Int.* 28 (2022) 1–40.

329. M. Javidani, D. Larouche, Application of cast Al–Si alloys in internal combustion engine components, *Int. Mater. Rev.* 59 (2014) 132–158.
330. M.H. Mulazimoglu, R.A.L. Drew, J.E. Gruzleski, The effect of strontium on the electrical resistivity and conductivity of aluminum-silicon alloys, *Metall. Trans. A* 18 (1991) 941–947
331. M.H. Mulazimoglu, R.A.L. Drew, J.E. Gruzleski, Solution treatment study of cast Al–Si alloys by electrical conductivity, *Can. Metall. Q.* 28 (1989) 251–258.
332. K. Li, J. Zhang, X. Chen, Y. Yin, Y. He, Z. Zhou, R. Guan, Microstructure evolution of eutectic Si in Al-7Si binary alloy by heat treatment and its effect on enhancing thermal conductivity, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 8780–8786.
333. J. Guo, Z.-P. Guan, R.-F. Yan, P.-K. Ma, M.-H. Wang, P. Zhao, J.-G. Wang, Effect of modification with different contents of Sb and Sr on the thermal conductivity of hypoeutectic Al–Si alloy, *Metals* 10 (2020) 1637.
334. I. Gutierrez-Urrutia, M.A. Munoz-Morris, ~ D.G. Morris, Contribution of microstructural parameters to strengthening in an ultrafine-grained Al–7% Si alloy processed by severe deformation, *Acta Mater.* 55 (2007) 1319–1330.
335. X. Cui, H. Ye, H. Liu, X. Li, Q. Man, H. Li, H. Cui, R. Feng, Y. Pan, The improvement mechanism of good matching between electrical conductivity and mechanical properties for Al-4Si-0.8Mg-0.6Fe alloy, *J. Alloys Compd.* 938 (2023) 168275.
336. A.V. Pozdniakov, R.Y. Barkov. Microstructure and materials characterisation of the novel Al–Cu–Y alloy. *Materials Science and Technology (United Kingdom)* 34(12) (2018) 1489-1496.
337. A.V. Pozdnyakov, R.Yu. Barkov, Zh. Sarsenbaev, S.M. Amer and A.S. Prosviryakov. Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of a New Al–Cu–Er Wrought Alloy. *Physics of Metals and Metallography* 120(6) (2019) 614–619.
338. Amer, S.M., Barkov, R.Y., Yakovtseva, O.A., Pozdniakov, A.V. Comparative Analysis of Structure and Properties of Quasibinary Al–6.5Cu–2.3Y and Al–6Cu–4.05Er Alloys. *Physics of Metals and Metallography* 121(5) (2020) 476-482.
339. S. Amer, R. Barkov, A. Pozdniakov. Microstructure and Mechanical Properties of Novel Quasibinary Al-Cu-Yb and Al-Cu-Gd Alloys. *Metals* 2021, 11, 476.
340. S.M. Amer, R.Yu. Barkov, and A.V. Pozdniakov. Effect of Impurities on the Phase Composition and Properties of a Wrought Al–6% Cu–4.05% Er Alloy. *Physics of Metals and Metallography* 121(5) (2020) 495–499.
341. S.M. Amer, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Effect of Iron and Silicon Impurities on Phase Composition and Mechanical Properties of Al–6.3Cu–3.2Y Alloy. *Physics of Metals and Metallography* 121(10) (2020) 1002–1007.

342. M.V. Barkov, O.I. Mamzurina, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkova, A.V. Pozdniakov. The Effects of Impurities on the Phase Composition and the Properties of the Al–Cu–Gd Alloy. *Physics of Metals and Metallography*, 2022, Vol. 123, No. 6, pp. 604–608.
343. Барков М.В., Мамзурина О.И., Главатских М.В., Барков Р.Ю., Поздняков А.В. Структура и свойства сплава Al-Cu-Yb с примесями железа и кремния. *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 3. С. 77-85. (№1276 с 01.02.2022 Перечня ВАК от 25.11.2025).
344. A.V. Pozdniakov, R.Yu Barkov, S.M. Amer, V.S. Levchenko, A.D. Kotov, A.V. Mikhaylovskaya. Microstructure, mechanical properties and superplasticity of the Al–Cu–Y–Zr alloy. *Materials Science and Engineering A* 758 (2019) 28-35.
345. S.M. Amer, R.Yu. Barkov, O.A. Yakovtseva, I.S. Loginova, A.V. Pozdniakov. Effect of Zr on microstructure and mechanical properties of the Al-Cu-Er alloy. *Materials Science and Technology* 36(4) (2020) 453-459.
346. S.M. Amer, A.V. Mikhaylovskaya, R.Yu. Barkov, A.D. Kotov, A.G. Mochugovskiy, O.A. Yakovtseva, M.V. Glavatskikh, I.S. Loginova, S.V. Medvedeva, and A.V. Pozdniakov. Effect of Homogenization Treatment Regime on Microstructure, Recrystallization Behavior, Mechanical Properties, and Superplasticity of Al-Cu-Er-Zr Alloy. *JOM*, Vol. 73, No. 10, 2021
347. O.I. Mamzurina, S.M. Amer, I.S. Loginova, M.V. Glavatskikh, A.G. Mochugovskiy, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Effect of Zr on Microstructure and Mechanical Properties of the Al–Cu–Yb and Al–Cu–Gd Alloys. *Metals* 2022, 12, 479.
348. S.M. Amer, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Effect of Mn on the Phase Composition and Properties of Al–Cu–Y–Zr Alloy. *Physics of Metals and Metallography* 121(12) (2020) 1227–1232.
349. S. Amer, O. Yakovtseva, I. Loginova, S. Medvedeva, Al. Prosviryakov, A. Bazlov, R. Barkov and A. Pozdniakov. The Phase Composition and Mechanical Properties of the Novel Precipitation-Strengthening Al-Cu-Er-Mn-Zr Alloy. *Appl. Sci.* 2020, 10, 5345.
350. S.M. Amer, O.I. Mamzurina, I.S. Loginova, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Effect of Mn Addition on the Phase Composition and Strengthening Behavior of AlCuYbZr and AlCuGdZr Alloys. *JOM* 74(9) (2022) pp. 3646–3654.
351. S.M. Amer, R.Y. Barkov, A.S. Prosviryakov, A.V. Pozdniakov. Structure and properties of new heat-resistant cast alloys based on the Al-Cu-Y and Al-Cu-Er systems. *Physics of Metals and Metallography* 122 (2021) 908–914.
352. O.I. Mamzurina, S.M. Amer, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, I.S. Loginova, A.V. Pozdniakov. Microstructure and Mechanical Properties of Novel Heat Resistant Cast Al-Cu-Yb(Gd)-Mg-Mn-Zr Alloys. *Metals* 2022, 12, 2079.

353. S.M. Amer, R.Y. Barkov, A.S. Prosviryakov, A.V. Pozdniakov. Structure and properties of new wrought Al-Cu-Y and Al-Cu-Er based alloys. *Physics of Metals and Metallography* 122 (2021) 915–922.
354. O.I. Mamzurina, S.M. Amer, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Deformation behavior, microstructure and mechanical properties of novel Al-Cu-Yb(Gd)-Mg-Mn-Zr alloys. *Metallurgist* 67(7-8) (2023) 1127-1137.
355. M.G. Khomutov, S.M. Amer, R.Yu. Barkov, M.V. Glavatskikh, A.Yu. Churyumov, A.V. Pozdniakov. Hot Deformation Behavior of Novel Al-Cu-Y(Er)-Mg-Mn-Zr Alloys. *Metals*. 11(10) (2021) 1521.
356. Патент РФ №2749073 «Жаропрочные литейные и деформируемые алюминиевые сплавы на основе систем Al-Cu-Y и Al-Cu-Er (варианты)», Амер С.М., Барков Р.Ю., Поздняков А.В., приоритет 30.10.2020, опубл. 03.06.2021.
357. Патент РФ №2785402. «Жаропрочные литейные и деформируемые алюминиевые сплавы на основе систем Al-Cu-Yb и Al-Cu-Gd (варианты)». О.И. Мамзурина, Амер С.М., Барков Р.Ю., М.В. Главатских, Поздняков А.В., приоритет 10.06.2022., опубл. 07.12.2022.
358. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A. V. Pozdniakov. The Effects of Yttrium and Erbium on the Phase Composition and Aging of the Al–Zn–Mg–Cu–Zr Alloy with a High Copper Content. *Physics of Metals and Metallography*, 2022, Vol. 123, No. 6, pp. 617–623.
359. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Influence of manganese on the phase composition and mechanical properties of Al–Zn–Mg–Cu–Zr–Y(Er) alloys. *Metallurgist* 67 (2024) 1856-1865.
360. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. The Structure and Properties of Sheets of the Al–Zn–Mg–Cu–Zr–Y(Er) Alloy Doped with Manganese. *Physics of Metals and Metallography* 124(6) (2023) 616-622.
361. M.V. Glavatskikh, L.E. Gorlov, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Microstructure, mechanical and corrosion properties of novel cast heat resistant Al-4Zn-4Mg-4Cu-Zr-Y(Er) alloy. *Metallurgist* 67 (9-10) (2024) 1279-1292.
362. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, L.E. Gorlov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Novel Cast and Wrought Al-3Zn-3Mg-3Cu-Zr-Y(Er) Alloys with Improved Heat Resistance. *Metals* 2023, 13, 909.
363. Glavatskikh M.V.; Gorlov L.E.; Loginova I.S.; Barkov R.Y.; Khomutov M.G.; Churyumov A.Y.; Pozdniakov A.V. Effect of Er on the Hot Deformation Behavior of the Crossover Al₃Zn₃Mg₃Cu_{0.2}Zr Alloy. *Metals* 2024, 14, 1114.

364. M.V. Glavatskikh, S.M. Konovalova, D.G. Chubov, M.G. Khomutov, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Novel cast heat resistant crossover Al-Zn-Mg-Cu-Y-Zr-Cr alloy with improved corrosion and wear behavior, and low thermal expansion. *Journal of Alloys and Compounds* 1033 2025 181286.
365. M.V. Glavatskikh, L.E. Gorlov, R.Yu. Barkov, A. V. Pozdniakov. Effect of retrogression and re-aging on microstructure and properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Er alloy. *Metallurgist* 68 (2024) 702–710.
366. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, L.E. Gorlov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov. Microstructure and Phase Composition of Novel Crossover Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Y(Er) Alloys with Equal Zn/Mg/Cu Ratio and Cr Addition. *Metals* 2024, 14, 547.
367. Патент РФ № 2838533. «Жаропрочные литейные и деформируемые алюминиевые сплавы на основе системы Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Cr-Y(Er) (варианты)». Поздняков А.В., Барков Р.Ю., М.В. Главатских, Горлов Л.Е. Приоритет от 02.07.2024, опубли. 18.04.2025.
368. Zou Y., Wu X., Tang S., Zhu Q., Song H., Guo M., Cao L. Investigation on microstructure and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloys with various Zn/Mg ratios // *J. of Mater. Sci. & Tech.* 2021. V. 85. P. 106-117.
369. V.S. Zolotarevskiy, A.V. Pozdniakov, A.Yu. Churyumov. Search for Promising Compositions for Developing New Multiphase Casting Alloys Based on Al-Zn-Mg Matrix Using Thermodynamic Calculations and Mathematic Modeling. *Physics of Metals and Metallography* 115(3) (2014) 286–294.
370. A.V. Pozdniakov, V.S. Zolotarevskiy, O.I. Mamzurina. Determining the hot cracking index of Al-Mg-Zn casting alloys calculated using the effective solidification range. *International Journal of Cast Metals Research* 28(5) (2015) 318-321.
371. Liu, X.; Wang, B.; Li, Q.; Wang, J.; Zhang, C.; Xue, C.; Yang, X.; Tian, G.; Liu, X.; Tang, H. Quantifying the Effects of Grain Refiners Al-Ti-B and La on the Microstructure and Mechanical Properties of W319 Alloy. *Metals (Basel)*. 2022, 12, 627.
372. Zou Y., Wu X., Tang S., Zhu Q., Song H., Cao L. Co-precipitation of T' and η' phase in Al-Zn-Mg-Cu alloys // *Materials Characterization*, 2020, V. 169, 110610.
373. Hou S., Liu P., Zhang D., Zhang J., Zhuang L. Precipitation hardening behavior and microstructure evolution of Al-5.1 Mg-0.15Cu alloy with 3.0Zn (wt.%) addition // *J. Mater. Sci.*, 2018, V.53 (5), P. 3846-3861.
374. Zhong, H.; Li, S.; Wu, J.; Deng, H.; Chen, J.; Yan, N.; Chen, Z.; Duan, L. Effects of retrogression and re-aging treatment on precipitation behavior, mechanical and corrosion properties of a Zr+Er modified Al-Zn-Mg-Cu alloy. *Mater. Charact.* 2022, 183, 111617.

375. Zhang, Z.; Li, D.; Li, S.; Deng, H.; Zhang, S.; Fang, J.; Yuan, H.; Deng, B.; Qi, L. Effect of direct aging treatment on microstructure, mechanical and corrosion properties of a Si-Zr-Er modified Al-Zn-Mg-Cu alloy prepared by selective laser melting technology. *Mater. Charact.* 2022, 194, 112459.
376. Wang, Y.; Wu, X.; Cao, L.; Tong, X.; Couper, M.J.; Liu, Q. Effect of trace Er on the microstructure and properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloys during heat treatments. *Mater. Sci. Eng. A* 2020, 792, 139807,
377. Lu, J.-T.; Huang, H.; Wu, H.; Wen, S.-P.; Gao, K.-Y.; Wu, X.-L.; Nie, Z.-R. Mechanical properties and corrosion behavior of a new RRA-treated Al-Zn-Mg-Cu-Er-Zr alloy. *Rare Met.* 2023, 42, 672–679.
378. Huang, Y.; Zhang, C.; Ma, Y.; Liu, Y. Effects of homogenization on the dissolution and precipitation behaviors of intermetallic phase for a Zr and Er containing Al-Zn-Mg-Cu alloy. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2020, 30, 47–53.
379. Li, J.; Zhang, Y.; Li, M.; Hu, Y.; Zeng, Q.; Zhang, P. Effect of combined addition of Zr, Ti and Y on microstructure and tensile properties of an Al-Zn-Mg-Cu alloy. *Mater. Des.* 2022, 223, 111129.
380. Yongdong, Zhang Xinming, Cao Zhiqiang, Effect of Minor Cr, Mn, Zr, Ti and B on Grain Refinement of As-Cast Al-Zn-Mg-Cu Alloys, *Rare Metal Materials and Engineering*, Volume 39, Issue 7, 2010, Pages 1135-1140.
381. S.M. Amer, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, I.S. Loginova, A.V. Pozdniakov. Effect of chromium on microstructure and mechanical properties of the Al-Cu-Er-Zr alloy. *Metallurgist* 67 (9-10) (2024) 1448-1456.
382. S.M. Amer, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, I.S. Loginova, A.V. Pozdniakov. Effect of Mn substitution on Cr in the Al-Cu-Er-Mg-Zr-Fe-Si-Ti cast alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 983, 173958.
383. Wei C., Zhan Y. Phase-Equilibrium Investigation of the Al-Cr-Er Ternary System at 773 K (500 C) // *Metallurgical And Materials Transactions A*. 2019. V. 50A. P. 2956-2970
384. Raghavan V. Al-Cr-Cu (Aluminum-Chromium-Copper) // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2012. V. 33.
385. Raghavan V. Al-Er-Mg (Aluminum-Erbium-Magnesium) // *J Phs Eqil and Diff*. 2007. V. 28. P. 461–463.
386. Rogl P., Stiltz S., Hayes F.H. The Al-Cr-Mg system alumum-chromium-magnesium). *JPE*. 1992. V. 13. P. 317–323

387. Cheng, K., Zhou, J., Zhao, J., Tang, S., Yang, Y. (2018). Thermodynamic Description of the Al–Mg–Y System. In: Han, Y. (eds) *Advances in Materials Processing. CMC 2017. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. Springer, Singapore.
388. Korniyenko, K., Meleshevich, K., Samelyuk, A. et al. Phase Equilibria in the Al–Ti–Cr System During Solidification. *J. Phase Equilib. Diffus.* 43, 427–447 (2022)
389. Главатских М.В. Новые литейные и деформируемые алюминиевые сплавы на основе системы Al–Zn–Mg–Cu с редкоземельными металлами. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, 2025.
390. D.P. Korepina, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, and A.V. Pozdniakov. Effect of the Cooling Rate on the Microstructure of a Quasi-Binary Al–Cu–Gd Alloy in the As-Cast and Homogenized States. *Physical Mesomechanics*, 2025, Vol. 28, No. 5, pp. 594–603.
391. S.M. Amer, M.V. Glavatskikh, A.Yu. Churyumov, I.S. Loginova, R.Yu. Barkov, M.G. Khomutov, A.V. Pozdniakov, Comprehensive Analysis of Microstructure and Hot Deformation Behavior of Al–Cu–Y–Mg–Cr–Zr–Ti–Fe–Si Alloy, *Metals*, 2023, 13, 1853.
392. M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, I.S. Loginova, A.V. Pozdniakov. Optimization of new alloy compositions based on the Al–Cu–Mg–Y(Er)–Cr system for additive manufacturing. *Metallurgist* 68 (2024) 976–983.
393. S.M. Konovalova, M.V. Glavatskikh, R.Yu. Barkov, A.V. Pozdniakov. Influence of impurities and cooling rate on the microstructure and phase composition of new Al–3.5Zn–3.5Mg–3.5Cu–Y(Er)–Zr–Cr alloys in cast and homogenized states. *Metallurgist* 28(5) (2025) 594–603.
394. Kohn A., Philibert I.//*Met. Treatment*, 1960, V. 27. – P.218.
395. L. Ceschini, A. Morri, A. Morri, A. Gamberini, S. Messieri, Correlation between ultimate tensile strength and solidification microstructure for the sand cast A357 aluminium alloy, *Mater. Des.* 30 (10) (2009) 4525–4531.
396. Mohammad Sharear Kabir, Ehsan Ahmed Ashrafi, Tamzid Ibn Minhaj, Md Moinul Islam. Effect of Foundry Variables on the Casting Quality of As-Cast LM25 Aluminium Alloy. *International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT)* Volume-3, Issue-6, August 2014.

 www.zavodavial.ru kontakt@zavodavial.ru	Общество с ограниченной ответственностью «Опытный завод «Авиаль» (ООО «Авиаль») ИНН 7706728551, КПП 770501001, ОГРН 1097746750518. тел. +7 (495) 933-60-97 115184 МО, г. Москва, ул. Б. Татарская, д.15 стр.3, помещение 1501А р/с 40702813500220100012 в АО "МСП БАНК" г. Москва к/с 3030183023000000108 БИК 641525108
--	--

АКТ

примененной апробации результатов диссертационного исследования

Позднякова А.В. по теме «Структурообразование и свойства новых
высокотехнологичных алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами»

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационного исследования Позднякова А.В. по теме «Структурообразование и свойства новых высокотехнологичных алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами» использованы на площадке ООО «Авиаль» для изготовления проволоки электротехнического назначения.

Из сплава Al-Y-Sc-Mg изготовлена проволока диаметров 2,00, 2,7 и 3,78 мм. Предел прочности проволоки составил 230-240 МПа в отожженном состоянии. Проволока прошла испытания по количеству перегибов проволоки электротехнического назначения по ТУ 16.К71-088-90.

Технический директор ООО «Авиаль»

Пономарев С.О.





РУСАЛ
МЕНЕДЖМЕНТ

Диссертационный совет НИТУ МИСИС,
119049, Москва, Ленинский проспект 4

«26» марта 2026 г.

№ 6/и

Результаты докторской диссертации Позднякова А.В. «Структурообразование и свойства новых высокотехнологичных алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами» представляют практический интерес для алюминиевой отрасли, в том числе для изделий электротехнического назначения.

Алюминиевая продукция, полученная с использованием результатов диссертационной работы, потенциально расширяет область гражданского применения алюминиевых сплавов в электротехнике, за счет удачного сочетания электропроводности и механических характеристик, усиливая позиции алюминия, в том числе, как альтернатива материалам на основе меди.

Разработанные в рамках диссертационной работы алюминиевые сплавы, в частности, на основе системы Al-Sc-Y-Er могут быть произведены в виде катанки на линиях непрерывного литья и прокатки при размещении соответствующих заказов.

Начальник отдела технологий производства
новых видов продукции
АО «Русский Алюминий Менеджмент», к.т.н.

 А.В. Алабин



Акционерное общество «КОМПОЗИТ»



Пионерская ул., д. 4, г. Королёв, Московская область,
Россия, 141070
Телеграф БЕРЕЗА

тел. (495) 513-20-28, 513-23-29
кашпелария 513-22-56, факс (495) 516-06-17
e-mail: info@kompozit-av.ru

ОКПО 56897835, ОГРН 1025002043813, ИНН / КПП 5018078448 / 501801001

АКТ

промышленной апробации результатов докторской диссертации
Позднякова А.В. по теме «Структурообразование и свойства новых
высокотехнологичных алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами»

Настоящий акт составлен о том, что научные разработки по результатам докторской диссертации Позднякова А.В. по теме «Структурообразование и свойства новых высокотехнологичных алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами» использованы на площадке АО «Композит» при реализации государственного контракта в рамках реализации Федеральной космической программы России на 2016-2026 годы.

В настоящее время развитие полученных результатов реализуется в рамках промышленного освоения на предприятиях, входящих в контур Госкорпорации "Роскосмос".

Заместитель генерального директора



М.С. Гусаков

Акционерное общество "Спецлит"

сертифицировано ISO 9001:2000 249711, Калужская обл., Козельский район



СПЕЦЛИТ

г.Сосенский, 1-й Заводской проезд, дом 3

тел.: +7(48442)4-56-06, +7(48442)4-41-45

тел.: +7(48442)4-55-11 (бухгалтерия)

www.spetslit.ru e-mail: spetslit@spetslit.ru

e-mail: buh@spetslit.ru

Реквизиты: ИНН/КПП: 4009004631/ 400901001 ОГРН 1024000670429



Утверждаю:

Генеральный директор

Амарова О.Ф.

2026г.

АКТ

промышленной апробации результатов докторской диссертации Позднякова

А.В. по теме «Структурообразование и свойства новых

высокотехнологичных алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами»

Настоящий акт составлен о том, что научные разработки по результатам докторской диссертации Позднякова А.В. по теме «Структурообразование и свойства новых высокотехнологичных алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами» использованы на площадке АО «Спецлит» для получения опытной партии деталей «рабочее колесо компрессора» из сплава Al-Si-P3M.

Начальник технического отдела

АО «Спецлит»

Маркин С.В.