

УДК 621.785.01:669.112:543.57

Влияние содержания скандия на структуру и свойства сплава Al – 4,5 % Zn – 4,5 % Mg – 1 % Cu – 0,12 % Zr

М. Г. ХОМУТОВ, канд. техн. наук, А. В. ПОЗДНЯКОВ, канд. техн. наук, М. В. ГЛАВАТСКИХ

НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия (khomutov@misis.ru)

Определено влияние содержания скандия на структуру и свойства сплава Al – 4,5 % Zn – 4,5 % Mg – 1 % Cu – 0,12 % Zr. Проведены микроструктурные исследования с идентификацией фаз с использованием светового микроскопа, а также сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов. Определены твердость по Виккерсу и предел текучести при нагреве. Осуществлены термодинамические расчеты фазовой диаграммы и неравновесной кристаллизации по программе Thermo-Calc в базе данных TTAL5. Показано, что добавка скандия в количестве 0,1 % вносит достаточно ощутимый вклад в увеличение твердости после отжига при 450 °C, 3 ч и предела текучести после старения при 175 °C, 20 ч. Предложено использовать данные композиции сплавов как базу для разработки новых жаропрочных сплавов на основе системы Al – Zn – Mg – Cu.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы; скандий; термическая обработка; микроструктура; твердость; предел текучести.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе системы Al – Zn – Mg (кроме АЦ4Мг) в ГОСТ 1583–93 на литейные сплавы [1] не упоминаются и в промышленности как литейные не применяются. В аналогичном американском стандарте [2] такие сплавы приведены, причем по составу они очень близки к высокопрочным сериям 7XXX.

Для достижения высокой прочности после закалки и старения в Al – Zn – Mg-сплавах должно содержаться 3 – 7 % Zn и 1 – 4,5 % Mg¹. При таком соотношении цинка к магнию (более 1) у сплавов системы Al – Zn – Mg достигается максимальный эффект упрочнения при старении [3 – 5]. Однако при этом они имеют низкое сопротивление коррозионному распространению [4, 5] и высокую склонность к образованию кристаллизационных трещин [6]. Наилучшего сочетания механических, коррозионных и технологических свойств можно добиться при соотношении Zn/Mg ≤ 1 [4 – 8]. Авторы работ [7 – 11] показали возможность получения сплавов на основе системы Al – Zn – Mg, имеющих высокий уровень механических и технологических свойств, за счет дополнительного легирования эвтектикообразующими элементами. Одним из недостатков таких сплавов можно считать невысокую пластичность из-за наличия интерметалличидных фаз кристаллизационного происхождения. Повышения прочностных характеристик сплавов можно достичь за счет их легирования ред-

коземельными и переходными металлами, часть которых, являясь эффективным модификатором зеренной структуры, повышает и технологичность при литье. Так, цирконий является весьма эффективным антирекристаллизатором в алюминии за счет выделений дисперсоидов фазы Al₃Zr. Эта фаза в зависимости от режимов отжига может иметь структуру L₁₂ или D₀₂₃, зарождаясь при этом как по гомогенному, так и по гетерогенному механизму в процессе отжига слитков [12 – 17]. Самым эффективным (но и самым дорогим) среди изученных легирующих элементов для алюминиевых сплавов является скандий [18 – 23]. Совместное легирование алюминия скандием и цирконием повышает термическую стабильность и эффективность его дисперсионного упрочнения [24 – 29].

Цель настоящей работы — исследование влияния добавок скандия в количестве 0,05 – 0,15 % в сплав Al – 4,5 % Zn – 4,5 % Mg – 1 % Cu – 0,12 % Zr на эффект его упрочнения в процессе термической обработки слитков.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сплавы Al – 4,5 % Zn – 4,5 % Mg – 1 % Cu – 0,12 % Zr с добавками 0,05; 0,1; 0,15 % Sc выплавляли в печах сопротивления в графитошамотных тиглях при 800 °C с использованием алюминия А99, магния Mg90, цинка Ц0, лигатур Al – 53 % Cu, Al – 3,5 % Zr и Al – 2 % Sc. Перед введением магния и цинка температуру снижали до 780 °C. Полученный расплав за-

¹ Здесь и далее по тексту содержание элементов дано в массовых долях, выраженных в %.

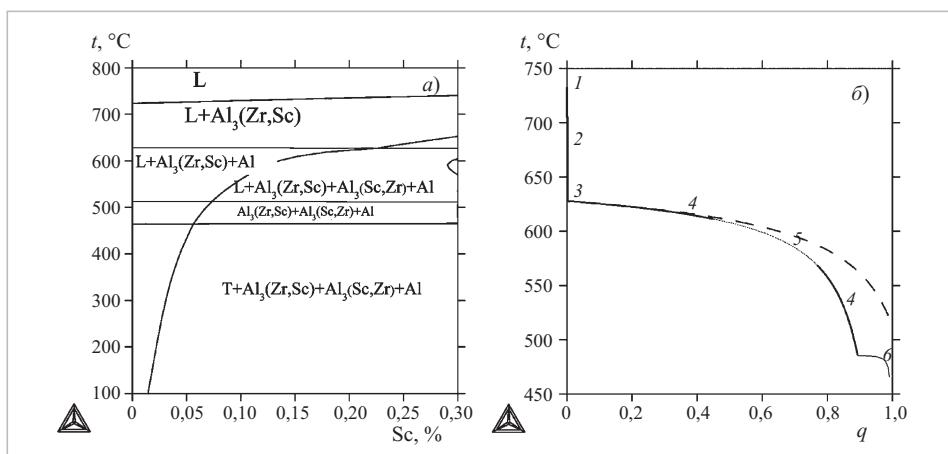


Рис. 1. Политермический разрез системы Al – 4,5 % Zn – 4,5 % Mg – 1 % Cu – 0,12 % Zr – (0 – 0,3) % Sc (а), кривые неравновесной кристаллизации по модели Scheil (штриховая линия) и равновесной кристаллизации (сплошная линия) (q — доля твердых фаз) сплава Al – 4,5 % Zn – 4,5 % Mg – 1 % Cu – 0,12 % Zr – 0,15 % Sc (б):

1 — участок расплава L ; 2 — L + твердая фаза $Al_3(Sc, Zr)$; 3 — L + твердый раствор (Al) + $Al_3(Sc, Zr)$; 4 — L + (Al); 5 — L + (Al) + $Al_3(Sc, Zr)$; 6 — L + (Al) + T

ливали в медную водоохлаждаемую изложницу с размерами внутренней полости $20 \times 40 \times 120$ мм. Термодинамические расчеты фазовой диаграммы и неравновесной кристаллизации по классической модели Scheil проводили с использованием программы Thermo-Calc в базе данных TTAL5. Термическую обработку осуществляли в печах с вентилятором “Nabertherm” и “SNOL” с точностью поддержания температуры 1 °С. Шлифы для микроструктурных исследований изготавливали на шлифовально-полировальной установке Struers Labopol-5. Микроструктурные исследования и идентификацию фаз проводили на световом микроскопе Neophot 30, сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3LMH с использованием энерго-дисперсионного детектора X-Max и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM-2000 EX. Калориметр Labsys Setaram использован для определения температуры солидуса сплава.

Твердость измеряли стандартным методом Виккерса, ошибка определения не превышала 3 кгс/мм². Предел текучести на сжатие при нагреве оценивали с помощью закалочно-деформационного дилатометра DIL805A/D на цилиндрических образцах диаметром 5 мм и высотой 10 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен политермический разрез системы Al – 4,5 % Zn – 4,5 % Mg – 1 % Cu – 0,12 % Zr – (0 – 0,3) % Sc и кривая неравновесной кристаллизации по модели Scheil сплава Al – 4,5 % Zn – 4,5 % Mg – 1 % Cu – 0,12 % Zr с добавкой 0,15 % Sc. В условиях равновесной кристаллизации (политермический разрез на рис. 1, а) и неравновес-

ной кристаллизации (кривая Scheil на рис. 1, б) в сплаве первично образуется фаза $Al_3(Sc, Zr)$ со структурой D0₂₃. В процессе дальнейшей кристаллизации формируется фаза $Al_3(Sc, Zr)$ по типу L1₂ и в завершении — неравновесная фаза T ($AlZnMgCu$). Температура ликвидуса сплавов находится в интервале 740 – 745 °С. Температура неравновесного солидуса 467 °С. Согласно данным калориметрического анализа плавление при нагреве в исследуемых сплавах начинается при 478 °С.

На рис. 2 в качестве примера представлена литая структура сплава с добавкой 0,15 % Sc и распределение легирующих элементов в выделенной области. В структуре помимо алюминиевого твердого раствора (Al) обнаружена фаза кристаллизационного происхождения, обогащенная магнием, цинком и медью, которая, согласно расчетам, является фазой T ($AlZnMgCu$). По данным точечного микрорентгеноспектрального анализа, она содержит 16 – 18 % Zn, 16 – 18 % Mg, 8 – 9 % Cu, остальное — алюминий. Скандий и цирконий однородно распределены в алюминиевой матрице и не образуют фаз кристаллизационного происхождения. В твердом растворе сплава в литом состоянии содержится 2,5 – 3 % Zn, 2,6 – 3,2 % Mg, 0,4 – 0,5 % Cu.

Проведение отжига после литья исследуемых алюминиевых сплавов направлено на осуществление двух процессов — гомогенизации и гетерогенизации. Для прохождения гомогенизации (растворения неравновесного избытка фазы T кристаллизационного происхождения и устранения дендритной ликвации) согласно фазовой диаграмме температура отжига должна быть в интервале 470 – 510 °С (рис. 1, а). По литературным данным, для развития гетерогени-

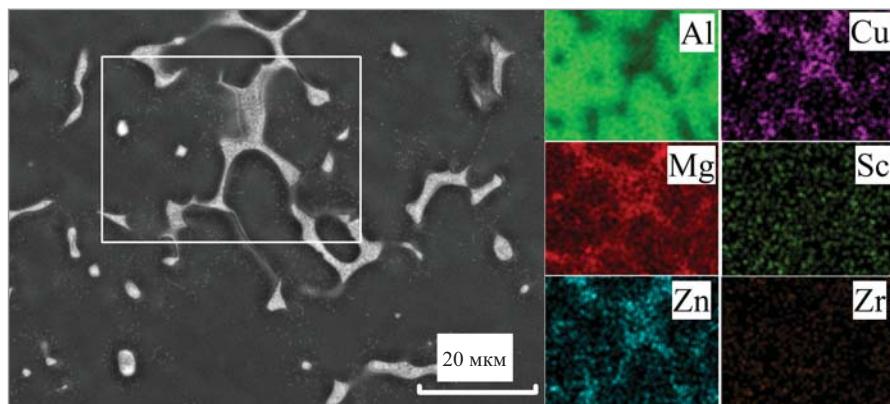


Рис. 2. Микроструктура слитка сплава с 0,15 % Sc (a) и распределение легирующих элементов в области, выделенной на рис. 2, а в виде прямоугольника (б) (СЭМ)

зации — выделения упрочняющей $L1_2$ фазы $Al_3(Sc, Zr)$ для максимального упрочнения требуется отжиг при 300–400 °C. Повышение температуры отжига выше 400 °C приводит к потере когерентности частиц с матрицией и снижению эффекта упрочнения. В соответствие с этим для определения оптимального режима отжига, который обеспечил бы максимальную пересыщенность твердого раствора (Al) цинком, магнием, медью и максимальный прирост твердости от выделения дисперсионных, сплавы подвергали выдержке при 300–450 °C. Например, в работе [30] показано, что для достижения высокого уровня свойств сплава системы Al – Zn – Mg – Cu –

Sc – Zr после закалки и старения гомогенизация при 420–460 °C более предпочтительна, чем при 500 °C.

На рис. 3 представлена микроструктура сплава с добавкой 0,15 % Sc после отжига при 300 и 450 °C. Отжиг при 300 °C практически не изменяет структуры сплава, концентрация цинка, магния и меди в твердом растворе незначительно увеличивается (до 2,6–3,2; 3,3–3,6; 0,5–0,6 % соответственно) за счет частичного растворения фазы T кристаллизационного происхождения. Повышение температуры гомогенизации до 450 °C способствует существенно большему повышению содержания легирующих добавок в матрице — до 3,7–3,8 % Zn, 4,3–4,5 % Mg и 0,8–1 % Cu.

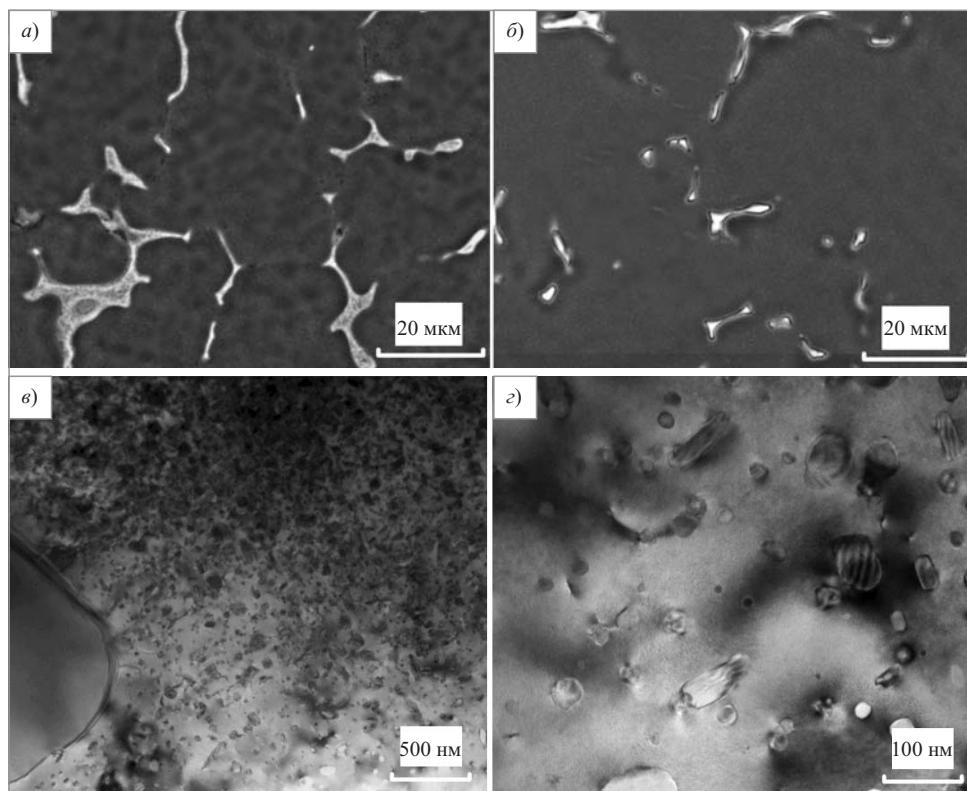


Рис. 3. Микроструктура сплава с 0,15 % Sc после отжига в течение 3 ч при 300 (а) и 450 °C (б – в): а, б — СЭМ; в, г — ПЭМ

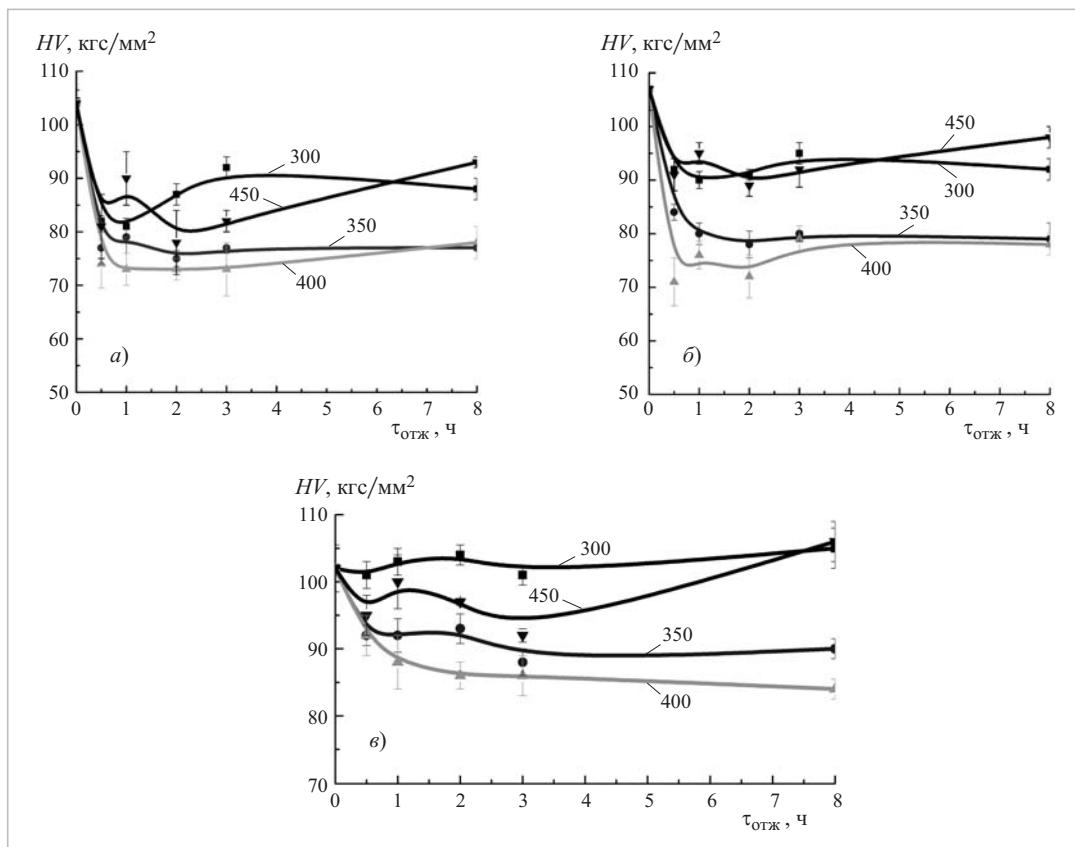


Рис. 4. Зависимости твердости HV слитков из сплавов с 0,05 % Sc (а), 0,10 % Sc (б) и 0,15 % Sc (в) от времени отжига $\tau_{\text{отж}}$ при температурах 300, 350, 400, 450 °C (цифры у кривых)

Гетерогенизация сопровождается выделением вторичной фазы T и $L1_2$ -фазы $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ из пересыщенного при кристаллизации твердого раствора. В левой части рис. 3, в видна крупная эвтектическая частица фазы T и смесь дисперсных частиц фаз T и $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ внутри алюминиевой матрицы. Выделения метастабильной фазы T имеют сферическую форму [31], как у дисперсоидов $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ [24, 28], поэтому их достаточно просто разделить в структуре. Следует отметить, что твердость сплавов после отжига при 300 и 450 °C значительно выше, чем после отжига при 350 и 400 °C (рис. 4). Повышенная твердость сплава после отжига при 300 °C обусловлена дисперсионным упрочнением за счет выделения фазы $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$. В процессе отжига при 450 °C, когда размеры выделений дисперсоидов растут, больший вклад в твердость вносит пересыщение твердого раствора основными легирующими добавками, связанное с растворением фазы T кристаллического происхождения. При этом температура гомогенизации 450 °C является предпочтительной, так как пересыщенный твердый раствор должен обеспечить больший эффект старения.

На рис. 5 представлены зависимости твердости от длительности старения при 150, 175 и 200 °C после закалки от 450 °C. После отжига при 450 °C твердость сплавов составляла 80 – 90 HV. Закалка от

450 °C со старением при 150 °C обеспечивает наибольшее упрочнение — твердость повышается до 150 – 165 HV. При этом сплав с 0,15 % Sc имеет наибольшую твердость, но прирост твердости относительно закаленного состояния во всех сплавах примерно одинаков. Повышение температуры старения до 175 и 200 °C снижает упрочняющий эффект, а различие в твердости сплавов практически исчезает. Твердость сплавов после старения при 175 °C находится на уровне 140 HV, а после старения при 200 °C — 120 HV.

На рис. 6 представлены температурные зависимости предела текучести сплавов в двух состояниях — после старения на максимальную прочность (150 °C, 20 ч) и перестаривания (200 °C, 3 ч). Сплав с 0,05 % Sc уступает по уровню предела текучести более легированным сплавам с 0,1 и 0,15 % Sc. При этом все сплавы, состаренные на максимальную прочность, имеют наиболее высокий (на 20 – 50 МПа) предел текучести при нагреве вплоть до 300 °C. Предел текучести на сжатие исследованных сплавов при 200 °C составляет 241 – 322 МПа. Для сравнения в поршневом силумине А336 (АК12ММГН) предел текучести на сжатие составляет 184 МПа, а в жаропрочном композиционном материале на основе сплава Al – 5 % Cu с карбидом бора — 195 МПа [31]. По уровню предела текучести на сжатие такой мате-

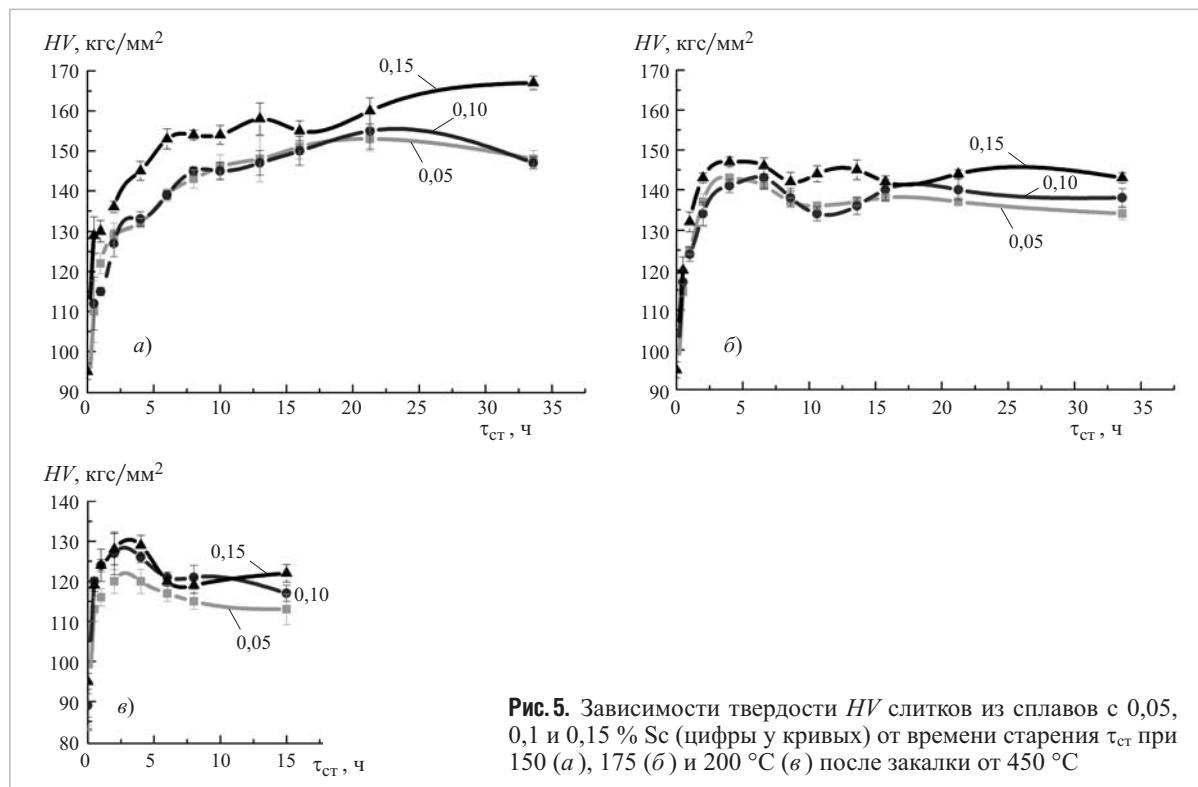


Рис. 5. Зависимости твердости HV слитков из сплавов с 0,05, 0,1 и 0,15 % Sc (цифры у кривых) от времени старения τ_{ct} при 150 (а), 175 (б) и 200 °C (в) после закалки от 450 °C

риал близок к композиту Al – 5 % Cu – 0,8 % Mn – 5 % B₄C, для которого эта характеристика при 200 °C составляет 242 МПа [32], а также к жаропрочным сплавам систем Al – Ce – Cu (257 МПа) [33] и Al – Si – Ni – Fe (355 МПа) [34], полученным по аддитивным технологиям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе определено влияние добавок скандия на структуру и свойства сплава Al – 4,5 % Zn – 4,5 % Mg – 1 % Cu – 0,12 % Zr. Установлено, что

структурой слитков состоит из алюминиевого твердого раствора, пересыщенного скандием и цирконием, и фазы T (AlZnMgCu) кристаллизационного происхождения. Твердость сплавов после отжига при 300 и 450 °C выше, чем при 350 и 400 °C, что обусловлено дисперсионным упрочнением за счет выделения фазы Al₃(Sc, Zr) при 300 °C и пересыщением твердого раствора основными легирующими добавками при 450 °C, что связано с растворением фазы T кристаллизационного происхождения. Старение при 150 °C обеспечивает наибольшее упрочнение — твер-

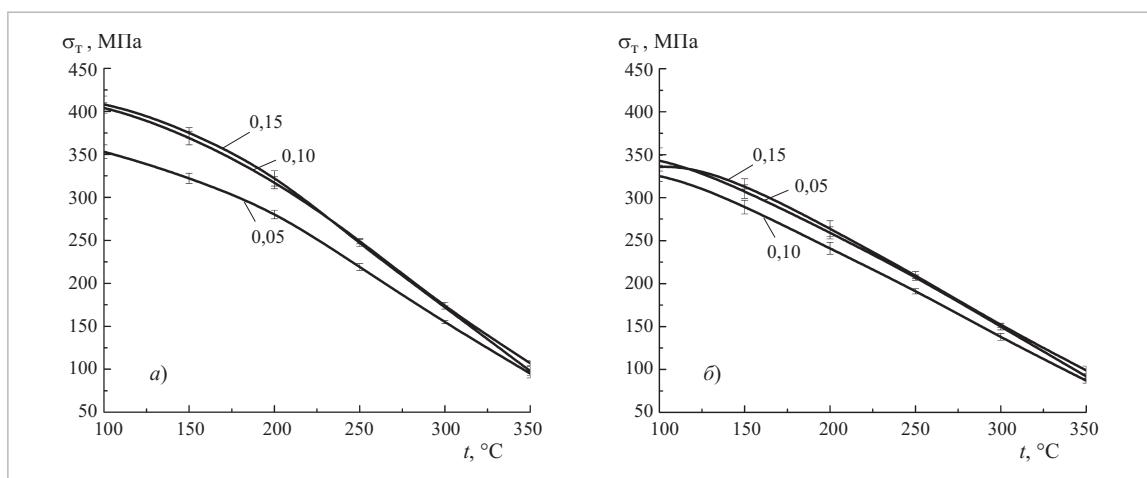


Рис. 6. Температурные зависимости предела текучести при испытании на сжатие образцов из сплавов с 0,05, 0,10 и 0,15 % Sc (цифры у кривых) после закалки от 450 °C и старения при 150 °C, 20 ч (а) и 200 °C, 3 ч (б)

дость увеличивается до 150 – 165 HV. Наибольшую твердость имеет сплав с 0,15 % Sc, но прирост твердости относительно закаленного состояния во всех сплавах примерно одинаков. Предел текучести на сжатие исследованных сплавов при 200 °C составляет 241 – 322 МПа. Исследованные композиции могут стать перспективными для разработки новых жаропрочных сплавов на базе системы Al – Zn – Mg – Cu.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00305).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ 1583–93. Сплавы алюминиевые литьевые. Технические условия. Минск: ИПК Изд-во стандартов. 2000.
- Registration Record of Aluminum Association Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Aluminum Alloys in the Form of Casting and Ingot / The Aluminum Association Inc. Revised: January 1989.
- Zou Y., Wu X., Tang S. et al. Investigation on microstructure and mechanical properties of Al – Zn – Mg – Cu alloys with various Zn/Mg ratios // J. Mater. Sci. Technol. Chinese Society of Metals. 2021. V. 85. P. 106 – 117.
- Золоторевский В. С. Микростроение и механические свойства литьих алюминиевых сплавов: Дисс. ... д-ра техн. наук. М.: МИСиС, 1978.
- Герчикова Н. С., Фридляндер И. Н., Зайцева Н. И. и др. Изменение структуры и свойств сплавов системы Al – Zn – Mg // МИТОМ. 1972. № 3. С. 47 – 50.
- Новиков И. И. Горячеломкость цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 1966.
- Чеверикин В. В. Влияние эвтектикообразующих элементов на структуру и свойства высокопрочных сплавов системы Al – Zn – Mg. Дис. ... канд. техн. наук, М.: МИСиС, 2007. 179 с.
- Pan Y., Zhang D., Liu H. et al. Precipitation hardening and intergranular corrosion behavior of novel Al – Mg – Zn(–Cu) alloys // J. Alloys Compd. Elsevier Ltd. 2021. V. 853. P. 157199.
- Zolotorevskii V. S., Pozdnyakov A. V., Churyumov A. Y. Search for promising compositions for developing new multiphase casting alloys based on Al – Zn – Mg matrix using thermodynamic calculations and mathematic simulation // Phys. Met. Metallogr. Maik Nauka-Interperiodica Publishing. 2014. V. 115, No. 3. P. 286 – 294.
- Pozdniakov A. V., Zolotorevskiy V. S., Mamzurina O. I. Determining hot cracking index of Al – Mg – Zn casting alloys calculated using effective solidification range // Int. J. Cast Met. Res. Maney Publishing. 2015. V. 28, No. 5. P. 318 – 321.
- Shurkin P. K., Akopyan T. K., Galkin S. P. et al. Effect of radial shear rolling on the structure and mechanical properties of a new-generation high-strength aluminum alloy based on the Al – Zn – Mg – Ni – Fe system // Met. Sci. Heat Treat. 2019. V. 60, No. 11 – 12. P. 764 – 769.
- Ryum N. Precipitation and recrystallization in an Al – 0.5 wt.% Zr-alloy // Acta Metall. Pergamon. 1969. V. 17, No. 3. P. 269 – 278.
- Nes E., Billdal H. The mechanism of discontinuous precipitation of the metastable Al₃Zr phase from an Al – Zr solid solution // Acta Metall. Pergamon. 1977. V. 25, No. 9. P. 1039 – 1046.
- Knipling K. E., Dunand D. C., Seidman D. N. Nucleation and precipitation strengthening in dilute Al – Ti and Al – Zr alloys // Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. Springer, 2007. V. 38, No. 10. P. 2552 – 2563.
- Belov N. A., Alabin A. N., Prokhorov A. Y. The influence that a zirconium additive has on the strength and electrical resistance of cold-rolled aluminum sheets // Russ. J. Non-Ferrous Met. Springer. 2009. V. 50, No. 4. P. 357 – 362.
- 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. 2009. № 10. С. 65 – 68.
- Souza P. H. L., Oliveira C. A. S. de, Quaresma J. M. do V. Precipitation hardening in dilute Al – Zr alloys // J. Mater. Res. Technol. Elsevier Editora Ltda. 2018. V. 7, No. 1. P. 66 – 72.
- Дриц М. Е., Бер Л. Б., Быков Ю. Г. и др. Старение сплава Al – 0,3 ат. % Sc // Физика металлов и металловедение. 1984. Т. 57, № 6. С. 1172 – 1179.
- Blake N., Hopkins M. A. Constitution and age hardening of Al – Sc alloys // J. Mater. Sci. 1985. V. 20, No. 8. P. 2861 – 2867 (<https://doi.org/10.1007/BF00553049>).
- Brodova I. G., Polents I. V., Korzhavina O. A. et al. Structural investigations of rapidly crystallized Al – Sc alloys // Melts. 1992. V. 5, No. 6. P. 392 – 397.
- Davydov V. G., Rostova T. D., Zakharov V. V. et al. Scientific principles of making an alloying addition of scandium to aluminium alloys // Mater. Sci. Eng. A. Elsevier BV, 2000. V. 280, No. 1. P. 30 – 36.
- Seidman D. N., Marquis E. A., Dunand D. C. Precipitation strengthening at ambient and elevated temperatures of heat-treatable Al(Sc) alloys // Acta Mater. Pergamon. 2002. V. 50, No. 16. P. 4021 – 4035.
- Zakharov V. V. Kinetics of decomposition of the solid solution of scandium in aluminum in binary Al – Sc alloys // Met. Sci. Heat Treat. 2015. V. 57. P. 410 – 414.
- Fuller C. B., Seidman D. N., Dunand D. C. Mechanical properties of Al(Sc, Zr) alloys at ambient and elevated temperatures // Acta Mater. Pergamon. 2003. V. 51, No. 16. P. 4803 – 4814.
- Belov N. A. et al. Optimization of hardening of Al – Zr – Sc cast alloys // J. Mater. Sci. Springer, 2006. V. 41, No. 18. P. 5890 – 5899.
- Белов Н. А., Алабин А. Н. Перспективные алюминиевые сплавы с добавками циркония и скандия // Цветные металлы. 2007. № 2. С. 99 – 106.
- Knipling K. E., Karnesky R. A., Lee C. P. et al. Precipitation evolution in Al – 0.1Sc, Al – 0.1Zr and Al – 0.1Sc – 0.1Zr (at.%) alloys during isothermal aging // Acta Mater. Pergamon. 2010. V. 58, No. 15. P. 5184 – 5195.
- 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 // Inorg. Mater. Appl. Res. Maik Nauka Publishing / Springer SBM, 2011. V. 2, No. 5. P. 517 – 520.
- Zakharov V. V., Fisenko I. A. Effect of homogenization on the structure and properties of alloy of the Al – Zn – Mg – Sc – Zr system // Met. Sci. Heat Treat. Springer New York LLC. 2018. V. 60, No. 5 – 6. P. 354 – 359.
- Zou Y., Wu X., Tang S. et al. Co-precipitation of T' and η' phase in Al – Zn – Mg – Cu alloys // Mater. Charact. Elsevier Inc. 2020. V. 169. P. 110610.
- Pozdniakov A. V., Lotfy A., Qadir A. et al. Development of Al – 5Cu/B₄C composites with low coefficient of thermal expansion for automotive application // Materials Science and Engineering. 2017A. V. 688. P. 1 – 8.
- Lotfy A., Pozdniakov A. V., Zolotorevskiy V. S. et al. Microstructure, compression and creep properties of Al – 5 % Cu – 0.8 % Mn/5 % B₄C composites // Materials Research Express. 2019. V. 6. No. 095530.
- Manca D. R., Churyumov A. Yu., Pozdniakov A. V. et al. Microstructure and properties of novel heat resistant Al – Ce – Cu alloy for additive manufacturing // Metals and Materials International. 2019. V. 25(3). P. 633 – 640.
- Manca D. R., Churyumov A. Yu., Pozdniakov A. V. et al. Novel heat-resistant Al – Si – Ni – Fe alloy manufactured by selective laser melting // Materials Letters. 2019. V. 236. P. 676 – 679.