

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.017

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИСТОВОГО ПРОКАТА
СПЛАВА $Al_{2.5}Ca_{2.5}Mg$, ЛЕГИРОВАННОГО СКАНДИЕМ И ЦИРКОНИЕМ

© 2023 г. В. В. Дорошенко^{a, b, *}, Е. А. Наумова^a, А. А. Аксенов^b,
О. О. Щербакова^c, А. С. Финогеев^a

^aНИТУ “МИСиС”, ул. Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

^bМосковский Политехнический Университет, ул. Большая Семёновская, 38, Москва, 107023 Россия

^cИнститут проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, просп. Вернадского, 101, корп. 1, Москва, 119526 Россия

*e-mail: v.doroshenko@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 29.04.2023 г.

На примере базового сплава $Al-2.5\% Mg-1\% Mn-0.4\% Fe$ (мас. %) изучено влияние добавок кальция, скандия и циркония (в количествах около 2.5, 0.1 и 0.2% соответственно) на прочность листового проката. Объектом экспериментального изучения был сплав выбранного состава в виде слитков и полученных из них горячекатаных и холоднокатаных листов. С помощью микроструктурных исследований показано, что кальций связывает железо в компактные включения (предположительно фазы $Al_{10}CaFe_2$), что положительно сказывается на механических свойствах сплава, а также его технологической пластичности в процессе операции прокатки. Добавки циркония и скандия позволяют сформировать термически стабильные наночастицы фазы $Al_3(Zr, Sc)-L1_2$, что благоприятно для сохранения в холоднокатаных листах частично нерекристаллизованной структуры при отжиге, как минимум, до $400^\circ C$. На примере сплава выбранного состава продемонстрирована принципиальная возможность получения из литых (негомогенизированных) слитков листового проката со свойствами термически упрочняемых сплавов типа $AlSi1MgMn$ и $AlZn_{4.5}Mg_{1.5}Mn$ без использования закалки.

Ключевые слова: алюминиево-магниевые сплавы, листовой прокат, фазовый состав, микроструктура, механические свойства

DOI: 10.31857/S0015323023600272, EDN: WVJUWC

ВВЕДЕНИЕ

Деформируемые термически неупрочняемые алюминиевые сплавы типа AMg_2 , содержащие 2–3% Mg (здесь и далее мас. %, если иное не оговорено), обладают высокой технологичностью и коррозионной стойкостью, вследствие чего они нашли широкое применение в различных областях [1–4]. Эти сплавы предназначены преимущественно для получения листового проката. Основным недостатком сплавов типа AMg_2 является невысокая прочность, особенно в отожженном состоянии (согласно ГОСТ 21631-76 требование к временному сопротивлению составляет менее 200 МПа). Это препятствует их использованию в нагруженных изделиях. Увеличение содержания магния до 5–6% (сплавы AMg_5 , AMg_6) позволяет заметно повысить прочность, однако при этом снижается технологичность (в частности, сопротивление деформированию) и коррозионная стойкость (из-за образования по границам зерен

вторичных выделений фазы Al_3Mg_2) [4]. Кроме того, слитки сплавов с высоким содержанием магния требуют гомогенизирующего отжига.

Для повышения прочностных свойств сплавов типа AMg_2 целесообразно дополнительно легировать их такими элементами, которые бы сохраняли высокий уровень технологичности и коррозионной стойкости. Среди них скандий и цирконий, которые нашли применение в качестве добавок в алюминиево-магниевые сплавы [5–8]. Легированные сплавы в настоящее время рассматриваются как одни из наиболее перспективных материалов для авиастроения, поскольку они позволяют добиться существенно большей прочности по сравнению с классическими магналиями. Это упрочнение достигается за счет присутствия в структуре деформированных полуфабрикатов наночастиц фазы $Al_3(Sc, Zr)-L1_2$, которые являются эффективными антирекристаллизаторами [9]. Эти наночастицы образуются при отжи-

ге (или технологическом нагреве) слитков в процессе распада пересыщенного алюминиевого твердого раствора (далее (Al)), который формируется при кристаллизации [10–12].

Среди других потенциальных легирующих элементов, по нашему мнению, следует обратить внимание на кальций. За последние годы появилось много публикаций, в которых кальций рассматривается как легирующий компонент в сплавах на основе магния [11, 13–16]. Но применительно к алюминиевым сплавам этот элемент еще не нашел должного применения, несмотря на то, что его введение позволяет повысить коррозионную стойкость и снизить плотность сплава. По данным работы [17] кальций в алюминиево-магниевых сплавах не образует иных фаз кроме Al_4Ca . С другой стороны, согласно работе [18], при наличии примеси железа возможно формирование соединения $Al_{10}CaFe_2$, эвтектические включения которого имеют более благоприятную морфологию по сравнению с включениями других железосодержащих фаз (в частности, иглообразными включениями фазы Al_3Fe).

Исходя из вышесказанного, были определены цели данной работы:

- а) обосновать состав коррозионностойкого деформируемого алюминиевого сплава с добавкой кальция, обладающего повышенной прочностью;
- б) получить листовой прокат из сплава выбранного состава и определить его базовые механические и физические свойства, сравнить их со свойствами марочных сплавов типа АМг2.

ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВА СПЛАВА

В качестве базовой была выбрана композиция $Al-2.5\% Mg-1\% Mn-0.4\% Fe$, т.е. с со средней (для сплавов типа АМг2) концентрацией магния и близкой к предельной (для магналиев) концентрацией марганца. Последний элемент при кристаллизации способен входить в состав (Al) и при нагреве формировать вторичные выделения фазы Al_6Mn . Это позволяет повысить прочностные свойства листов в отожженном состоянии. Предельное содержание примеси железа в сплаве АМг2 составляет 0.4% [4].

Назначение добавки кальция – связывание примеси железа в соединение $Al_{10}CaFe_2$, что должно положительно сказаться на механических свойствах. Кроме того, по данным работы [19] железо в виде данного тройного соединения не оказывает отрицательного влияния на коррозионную стойкость алюминия. Согласно предварительным экспериментам, введение до 2.5% Ca в сплав $Al-2.5\% Mg-1\% Mn-0.4\% Fe$ не приводит к появлению первичных кристаллов интерметаллидов. Именно это и определило выбор концентрации кальция.

Цирконий и скандий, как было отмечено выше, необходимы для упрочнения за счет формирования наночастиц $L1_2$, при гетерогенизационном отжиге отливок и слитков. По данным работы [11] оптимальное сочетание упрочняющего эффекта и экономности легирования может быть реализовано при ~0.1% Sc и 0.2–0.25% Zr.

Таким образом, был обоснован состав экспериментального сплава: $Al-2.5\% Ca-2.5\% Mg-1\% Mn-0.4\% Fe-0.1\% Sc-0.2\% Zr$ (далее $Al_{2.5}Ca_{2.5}Mg$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Объектом экспериментального изучения был сплав выбранного состава в виде слитков и листового проката. Плавку на основе алюминия технической чистоты А85 (ГОСТ 11069–2001) осуществляли в электропечи сопротивления в графитошамотном тигле. Кальций, марганец, железо, цирконий и скандий вводили в алюминиевый расплав в виде двойных лигатур на основе алюминия ($Al-15\% Ca$, $Al-10\% Mn$, $Al-10\% Fe$, $Al-15\% Zr$ и $Al-2\% Sc$ соответственно), а магний в чистом виде (Mg90). Разливку осуществляли в графитовую форму при температуре около 780°C, получая плоские слитки с размерами 15 × 60 × 180 мм. Скорость охлаждения при кристаллизации составляла около 10 К/с, что примерно соответствует скорости охлаждения средних промышленных слитков, полученных методом непрерывного литья. Образцы для исследования структуры и свойств вырезали из нижней половины слитков. По данным спектрального анализа фактический состав экспериментального сплава оказался весьма близок к заданному.

Горячую прокатку слитков проводили на двухвалковом лабораторном стане 260 при 400°C. Перед деформационной обработкой слиток нагревали до заданной температуры и выдерживали в течение 1 ч. Поскольку температура полного растворения магния в (Al) для сплава $Al_{2.5}Ca_{2.5}Mg$ достаточно низкая (около 170°C), то специальную операцию гомогенизационного отжига не проводили. В процессе прокатки были получены листы толщиной 2 мм (степень обжатия 80%) (рис. 1). Холодную прокатку проводили на вальцах ВЭМ-3М до толщины 0.5 мм (степень обжатия 75%). Отжиг горячекатаных и холоднокатаных листов проводили в муфельной электрической печи SNOL с точностью поддержания температуры около 3 К.

Для приготовления шлифов применяли механическую полировку с последующей электролитической полировкой, которую проводили при напряжении 12 В в электролите, содержащем 6 частей C_2H_5OH , 1 часть $HClO_4$ и 1 часть глицерина. Микроструктуру образцов изучали с помощью оптического микроскопа Olympus GX51 (OM), сканирующих электронных микроскопов



Рис. 1. Экспериментальный сплав $Al_{2.5}Ca_{2.5}Mg$ в горячекатаном состоянии.

TESCAN VEGA 3 и Quanta-650 (СЭМ). Микроскоп TESCAN, укомплектованный энергодисперсионной приставкой-микроанализатором производства Oxford Instruments и программным обеспечением AZtec, также использовали для микрорентгено-спектрального анализа (МРСА). Сканирующий электронный микроскоп Quanta-650 (компания "FEI") оснащен аналитическим оборудованием EDAX, включающим рентгеноспектральный микроанализатор EDS и дифракционную камеру EBSD. Для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), которую проводили на микроскопе JEM-2100, были приготовлены фольги методом ионного утонения на установке PIPS.

Твердость по Виккерсу определяли на твердомере Wilson Wolpert 930N согласно ГОСТ 9012–59 при следующих параметрах: шарик – 2.5 мм, нагрузка – 306 Н, время выдержки – 30 с. Испытания на растяжение проводили на универсальной машине Zwick по ГОСТ 1497–84 при скорости нагружения 10 мм/мин, используя плоские образцы шириной 10 мм, вырезанные из листового проката.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура литого сплава $Al_{2.5}Ca_{2.5}Mg$, приведенная на рис. 2, показывает наличие эвтектических прожилков, которые располагаются по границам дендритных ячеек (Al), средний размер последних составляет около 50 мкм. По данным МРСА эти прожилки обогащены кальцием и железом (рис. 3а1, рис. 3а3, табл. 1). Магний и марганец находятся в основном в ячейках (Al) (рис. 3а2 и табл. 2), в то время как концентрации железа и кальция в них, как и следовало ожидать, весьма малы. Первичные кристаллы фазы $Al_3(Zr, Sc)$ не были обнаружены, из чего следует, что цирконий и скандий находятся в (Al). Анализ состава (Al) подтвердил это. Железо выявлялось чаще всего в сочетании с марганцем, но также встречались кристаллы светлого контраста, богатые кальцием (табл. 1). Исходя из ранее полученных данных о существовании в системе Al–Ca–Fe тройного интерметаллида $Al_{10}CaFe_2$, предположили, что эти эвтектические кристаллы относятся к этому соединению.

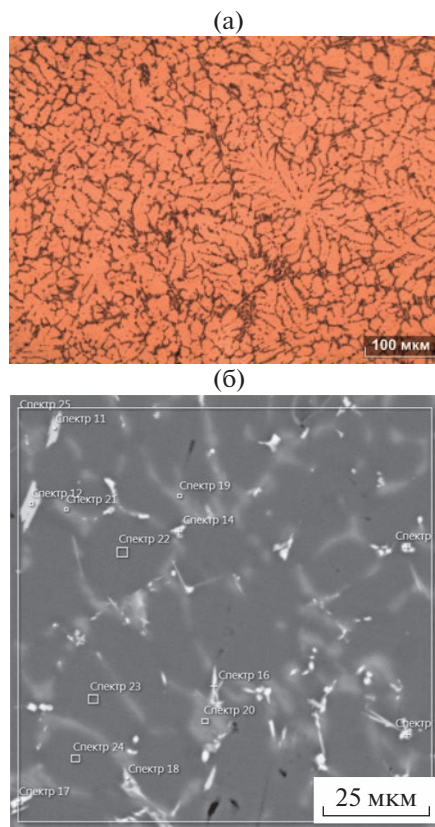


Рис. 2. Микроструктура сплава $Al_{2.5}Ca_{2.5}Mg$ в литом состоянии: а) ОМ; б) СЭМ.

Экспериментальный сплав, несмотря на значительную долю фаз кристаллизационного происхождения (см. рис. 2), показал хорошую техно-

Таблица 1. Химический состав сплава $Al_{2.5}Ca_{2.5}Mg$ в отдельных участках после различных этапов обработки. Участки, с которых получены спектры, отмечены соответствующими цифрами на рис. 2б для литого, на рис. 3б для горячекатаного и на рис. 3в для холоднокатаного состояния

Спектр	Содержание химических элементов (ат. %)			
	Mg	Ca	Mn	Fe
Литое состояние				
12	4.64	5.15	6.14	3.72
13	1.99	0.37	4.05	7.36
14	2.08	0.23	3.03	6.79
16	4.76	3.45	1.09	5.90
18	3.09	2.59	2.75	2.00
Горячекатаное состояние				
1	3.13	6.41	0.34	0.25
3	3.15	1.92	1.28	5.51
4	3.17	2.72	1.21	3.28
6	3.08	6.88	0.25	0.17
Холоднокатаное состояние				
1	2.7	15.55	0.31	0.21
2	2.32	12.97	0.21	0.2
4	3.12	0.48	2.79	4.97
5	2.42	0.38	3.67	6.95

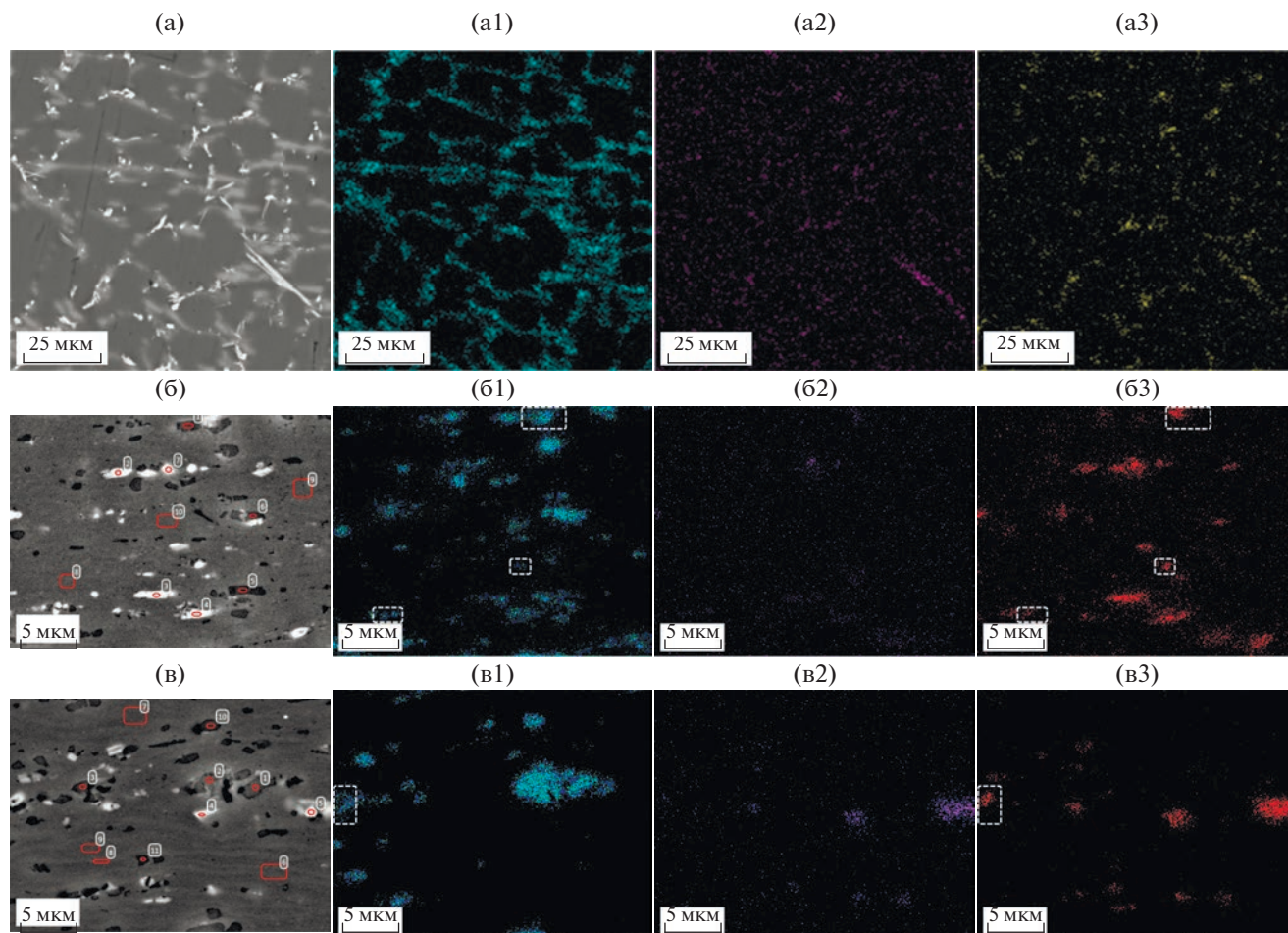


Рис. 3. Распределение элементов в структуре сплава $Al_{2.5}Ca_{2.5}Mg$, СЭМ/МРСА: (а) литое состояние, (б) после горячей прокатки, (в) после холодной прокатки; (а1, б1, в1) отраженные электроны, (а1, б1, в1) кальций; (а2, б2, в2) марганец; (а3, б3, в3) железо На изображениях б1, б3 и в1, в3 выделены области пересечений кальция и железа, предположительно образующих фазу $Al_{10}CaFe_2$.

логичность при горячей прокатке литого слитка, видимые дефекты не были выявлены (см. рис. 1). Прокатка привела к существенному улучшению микроструктуры, поскольку эвтектические включения, содержащие Fe и Ca, приобрели компактную форму, а их распределение стало более однородным (см. рис. 3б, 3в). Состав алюминиевой матрицы при этом практически не изменился.

Таблица 2. Состав алюминиевой матрицы сплава $Al_{2.5}Ca_{2.5}Mg$ в литом и горячекатаном состоянии

Элементы	Mg	Si	Ca	Sc	Mn	Fe	Zr	Al
Литое состояние								
Мас. %	1.59	<0.01	<0.01	0.10	0.85	<0.01	0.45	96.96
Ат. %	1.77	<0.01	<0.01	0.06	0.42	<0.01	0.14	97.59
Горячекатаное состояние								
Мас. %	2.84	<0.01	0.05	0.09	0.71	0.06	0.33	95.92
Ат. %	3.17	<0.01	0.03	0.05	0.33	0.03	0.10	96.27

Согласно данным МРСА она содержала большую часть марганца и практически все количество скандия и циркония (табл. 2).

Однако в отличие от литого состояния в горячекатаных листах структура алюминиевой матрицы изменилась, поскольку в процессе предварительного нагрева и прокатки произошло образование вторичных выделений фаз $Al_3(Zr,Sc)$ и Al_6Mn , что отражено на рис. 4. Размер первых не превышал 10 нм (рис. 4а, 4б), что согласно оценочному расчету соответствует среднему расстоянию между ними около 100 нм. Марганец-содержащие частицы заметно крупнее (200–300 нм, см. рис. 4в), что определяет их меньшую эффективность как антирекристаллизаторов [20].

В результате горячей прокатки (ГП) твердость сплава значительно повысилась (с 88 до 120 НВ), что позволяло предположить достаточно высокие механические свойства. Испытания на растяжение подтвердили это предположение: значения σ_B

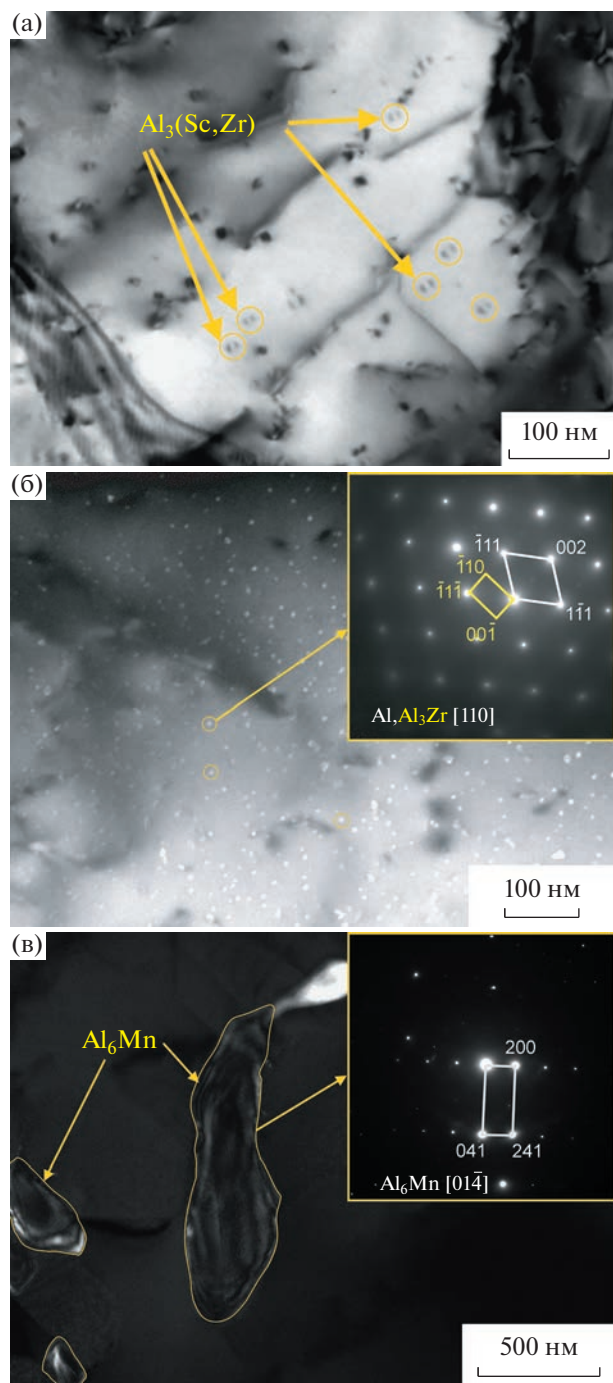


Рис. 4. Вторичные выделения $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Sc})$ (а, б) и Al_6Mn (в) в сплаве $\text{Al}_{2.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mg}$ в горячекатаном состоянии, ПЭМ: а – светлое поле, б, в – темное поле.

и $\sigma_{0.2}$, приведенные в табл. 3, сопоставимы со свойствами термически упрочняемых среднепрочных сплавов типа АД35 и 1915 [4].

Последующий отжиг (ГПО) при 350°C привел к двукратному повышению пластичности при умеренном снижении прочностных характеристик, которые значительно выше, чем у марочных алюминий-магниевого сплавов. Эксперимен-

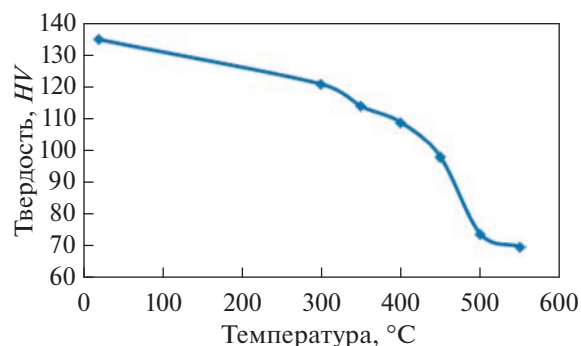


Рис. 5. Влияние температуры отжига на твердость холоднокатаного сплава $\text{Al}_{2.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mg}$.

тальный сплав продемонстрировал достаточно высокую технологичность и при холодной прокатке (ХП). Благодаря значительному деформационному упрочнению твердость повысилась до 145 HV , а предел текучести до 450 МПа . Однако пластичность в холоднокатаном состоянии оказалась низкой (менее 0.5%), что явилось причиной для разработки режима отжига.

Первым шагом было определение термической стабильности нагартованного состояния. Для этого изучали влияния температуры отжига на твердость и микроструктуру холоднокатаных листов.

Как видно из рис. 5, с повышением температуры происходит плавное снижение твердости. При этом до 400°C сохраняется частично рекристаллизованная структура, что обусловлено высокой объемной долей вторичных алюминидов, как $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Sc})$ (см. рис. 4а), так и Al_6Mn (см. рис. 4в). Полностью рекристаллизованная структура выявляется после отжига при 500°C , поэтому отжиг при более высокой температуре мало снижает

Таблица 3. Механические свойства деформированного сплава $\text{Al}_{2.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mg}$

Состояние	№ образца	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %
ГП (400°C)	1	394	358	2.7
	2	387	351	3.2
	3	393	358	2.0
	Среднее	391 ± 3	356 ± 3	2.6 ± 0.4
ГПО (350°C , 3 часа)	1	368	300	5.0
	2	366	301	5.3
	3	367	298	4.8
	Среднее	367 ± 1	300 ± 1	5.0 ± 0.2
ХП	1	465	—	0.2
	2	457	—	0.2
	Среднее	462 ± 3	—	0.2 ± 0.0

твердость (рис. 5). Таким образом, можно сказать, что экспериментальный сплав демонстрирует конкурентоспособный уровень прочностных свойств в интервале температур 0–300°C, что значительно лучше, чем у стандартных деформируемых сплавов системы Al–Mg [21].

ВЫВОДЫ

1. Показано, что введение в базовый сплав Al–2.5% Mg–1% Mn–0.4% Fe (мас. %) добавок кальция, скандия и циркония (в количествах около 2.5, 0.1 и 0.2% соответственно) позволяет повысить прочность при сохранении высокой деформационной технологичности.

2. Добавка кальция связывает железо в компактные включения (предположительно фазы $Al_{10}CaFe_2$), что благоприятно для механических и технологических свойств.

3. Добавки циркония и скандия позволяют сформировать термически стабильные наночастицы фазы $Al_3(Zr,Sc)-L1_2$, что благоприятно для сохранения в холоднокатаных листах частично нерекристаллизованной структуры при отжиге, как минимум, до 400°C.

4. На примере сплава выбранного состава продемонстрирована принципиальная возможность получения из литых (негомогенизированных) слитков листового проката со свойствами термически упрочняемых сплавов типа АД35 и 1915 без использования закалки.

Статья подготовлена при поддержке гранта Российского научного фонда № 21-79-00134 (литье слитков, деформационная обработка, получение изображений СЭМ), и гранта имени П.Л. Капицы Московского Политехнического Университета, реализуемого в рамках программы Приоритет 2030 (термическая обработка, получение изображений ОМ, СЭМ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Polmear I.* Light alloys. From traditional alloys to nanocrystals. Elsevier, 2006. 416 p.
2. *Мондольфо Л.Ф.* Структура и свойства сплавов. М.: Металлургия, 1979. 639 с.
3. *Хэтч Дж.Е.* Алюминий. Свойства и физическое металловедение: Справоч. изд. М.: Металлургия, 1989. 425 с.
4. *Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарцумян С.М. и др.* Промышленные алюминиевые сплавы: Справ. изд. М.: Металлургия, 1984. 528 с.
5. *Филатов Ю.А.* Развитие представлений о легировании скандием сплавов Al–Mg // Технология легких сплавов. 2015. № 2. С. 19–22.
6. *Filatov Yu.A., Yelagin V.I., Zakharov V.V.* New Al–Mg–Sc alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 280. P. 97–101.
7. *Sawtell R., Jensen C.* Mechanical properties and microstructures of Al–Mg–Sc alloys // Metall. Trans. A. 1990. V. 21A. P. 421–430.
8. *Филатов Ю.А.* Алюминиевые сплавы системы Al–Mg–Sc для сварных и паяных конструкций // Технология легких сплавов. 2013. № 3. С. 36–42.
9. *Ocenasek V., Slamova M.* Resistance to recrystallization due to Sc and Zr addition to Al–Mg alloys // Mater. Charact. 2001. V. 47. P. 157–162.
10. *Toropova L.S., Eskin D.G., Kharakterova M.L., Dobatkina T.V.* Advanced Aluminum Alloys Containing Scandium: Structure and Properties. Gordon and Breach Science Publishers. 1998. 188 p.
11. *Belov N.A., Alabin A.N., Eskin D.G., Istomin-Kastrovskiy V.V.* Optimization of Hardening of Al–Zr–Sc Casting Alloys // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 5890–5899.
12. *Поздняков А.В., Барков Р.Ю., Левченко В.С.* Влияние Yb на фазовый состав и механические свойства сплавов Al–Mg–Mn–Zr–Sc и Al–Mg–Cr–Zr–Sc с низкой концентрацией скандия // ФММ. 2020. Т. 121. № 1. С. 93–98.
13. *Xu S.W., Oh-ishi K., Kamado S., Uchida F., Homma T., Hono K.* High-strength extruded Mg–Al–Ca–Mn alloy // Scripta Mater. 2011. V. 65. P. 269–272.
14. *Kim W.J., Lee Y.G.* High-strength Mg–Al–Ca alloy with ultrafine grain size sensitive to strain rate // Mater. Sci. Eng. A. 2011. V. 528. P. 2062–2066.
15. *Aljarrah M., Medraj M., Wang X., Essadiqi E., Muntasar A., Dénès G.* Experimental investigation of the Mg–Al–Ca system // J. Alloys Compd. 2007. V. 436. P. 131–141.
16. *Белов Н.А., Наумова Е.А., Базлова Т.А., Алексеева Е.В.* Структура, фазовый состав и упрочнение литых алюминиевых сплавов системы Al–Ca–Mg–Sc // ФММ. 2016. Т. 117. № 2. С. 208.
17. *Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K., Doroshenko V.V.* Phase diagram of Al–Ca–Mg–Si system and its application for the design of aluminum Alloys with high magnesium content // Met. 2017. V. 7. №. 10. P. 429.
18. *Белов Н.А., Наумова Е.А., Илюхин В.Д., Дорошенко В.В.* Структура и механические свойства отливок сплава Al–6% Ca–1% Fe, полученных литьем под давлением // Цветные Металлы. 2017. № 3. С. 69–75.
19. *Волкова О.В., Дуб А.В., Ракоц А.Г., Гладкова А.А., Самошина М.Е.* Склонность к питтинговой коррозии отливок из экспериментальных сплавов Al–6% Ca, Al–1% Fe, Al–6% Ca–1% Fe и промышленного сплава АК12М2 // Изв. ВУЗов. Цветная Металлургия. 2017. № 5. С. 75–81.
20. *Vlach M., Stulikova I., Smola B., Piesova J., Cisarova H., Danis S., Plasek J., Gemma R., Tanprayoon D., Neuber V.* Effect of cold rolling on precipitation processes in Al–Mn–Sc–Zr alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V. 548. P. 27–32.
21. *Пугачева Н.Б., Вичужанин Д.И., Калашиников С.Т., Иванов А.В., Смирнов С.В., Фролова Н.Ю.* Исследование процессов возврата в деформационно-упрочненном сплаве Al–Mg–Mn–Fe–Si // ФММ. 2016. Т. 117. № 9. С. 952–958.