

DOI 10.5862/JEST.243.15

УДК 621.762

*С.Ю. Петрович, В.Д. Андреева, В.А. Липин,
С.В. Каракчиев, И.К. Боричева*

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ И КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ БЫСТРООХЛАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Zn-Mg-Cu ПРИ ЕЕ МОДИФИЦИРОВАНИИ ЦИРКОНИЕМ

*S.Yu. Petrovich, V.D. Andreeva, V.A. Lipin,
S.V. Karakchiev, I.K. Boricheva*

QUALITATIVE AND QUANTITATIVE INDICATORS OF RAPIDLY SOLIDIFIED ALLOYS OF THE Al-Zn-Mg-Cu SYSTEM MODIFIED BY ZIRCONIUM

Получены образцы быстроохлажденного сплава Al-Zn-Mg-Cu, модифицированного цирконием. На поверхности образцов, находившейся в прямом контакте с охлаждающей средой, обнаружен аморфный слой, доля которого не превышает 9 % от общего объема образца. Этот слой представляет собой композиционный материал, состоящий из аморфной матрицы и интерметаллидных включений Zr_3Al , Zr_2Al , $ZrAl_2$ и $ZrAl_3$, причем упрочняющей фазой является $ZrAl_3$, размер частиц которой от 5 до 30 нм. Аморфизация всего объема сплава с добавкой циркония в качестве легирующего компонента позволяет получить практически равномерное распределение интерметаллидов в аморфной матрице. С увеличением в сплаве содержания циркония свыше 1,5 мас. % суммарное количество интерметаллидов Al-Zr в нем уменьшается. При содержании в исходных образцах свыше 1,5 мас. % циркония наблюдается существенный рост зерна Al, что свидетельствует о нецелесообразности еще больше увеличивать количество циркония как легирующего компонента.

АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ; СВЕРХБЫСТРОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ; АМОРФНАЯ МАТРИЦА; МОДИФИКАЦИЯ ЦИРКОНИЕМ; ЦИНК; МАГНИЙ; МЕДЬ; ИНТЕРМЕТАЛЛИД.

Samples of a rapidly solidified Al-Zn-Mg-Cu alloy modified by zirconium were obtained. An amorphous layer which did not exceed 9% of the total volume of the sample was discovered on the sample surface that was in direct contact with the cool ambient. This layer is a compound material consisting of an amorphous matrix and inclusions of intermetallic Zr_3Al , Zr_2Al , $ZrAl_2$ and $ZrAl_3$ compounds, wherein $ZrAl_3$ is the strengthening phase with particle sizes ranging from 5 to 30 nm. Amorphization of the whole volume of the alloy with added zirconium as an alloying component allows to obtain an almost uniform distribution of intermetallics in the amorphous matrix. The total number of Al-Zr intermetallics decreases with an increase in zirconium content above 1.5 wt%. When this happens, a significant growth of Al grain can be observed, which is evidence of the further increase in the content of zirconium as the alloying component.

ALUMINIUM ALLOY; ULTRA-RAPID SOLIDIFICATION; AMORPHOUS MATRIX; ZIRCONIUM MODIFYING; ZINC; MAGNESIUM; CUPRUM; INTERMETALLIC.

Введение

Наноструктуры, сформированные в результате сверхбыстрого охлаждения сплавов, суще-

ственно улучшают их механические свойства [1]. Полученные из таких материалов изделия ничем не уступают, а в ряде случаев превосходят по прочности литые аналоги и зачастую обладают

уникальными свойствами. Быстроохлажденные сплавы (БС) обладают улучшенными механическими свойствами: они имеют исключительно высокие значения прочности, твердости, причем в сочетании с высокой пластичностью при сжатии или изгибе. БС также имеют высокие значения предела прочности на растяжение, усталостной прочности, энергии ударного разрушения и упругости. Поэтому БС широко применяются как конструкционные или специальные материалы, например в машинном оборудовании, матрицах (фильер), технических инструментах, спортивных и декоративных материалах, микро- и радиоэлектронике, пишущих приборах, в соединительных, коррозионноустойчивых, ферромагнитных материалах и др. [2].

Алюминиевые сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu – самые высокопрочные среди алюминиевых сплавов [3–8] и пока остаются основным конструкционным материалом для применения в современной аэрокосмической технике. Наиболее эффективные способы улучшения свойств таких сплавов – это легирование микродобавками переходных и других металлов, уменьшение концентраций нежелательных примесей, а также применение сложных многоступенчатых режимов старения.

Существенное влияние на структуру и служебные свойства оказывает содержание примеси циркония, добавление которой значительно улучшает прочностные характеристики материала. Известно, что добавка циркония повышает прочность сплава системы Al-Zn-Mg-Cu в пять раз [9]. Цирконий в небольших количествах добавляют в сплавы для повышения их коррозионной стойкости за счет формирования структуры с вытянутыми зернами и регулирования степени рекристаллизации. Добавка циркония также содействует измельчению зерна. Цирконий способствует созданию центров кристаллизации в алюминии без переохлаждения при небольшом структурном несоответствии с матрицей. Основное действие присадок циркония состоит в повышении приблизительно на 100 градусов температуры рекристаллизации сплава. Эффект наиболее значителен при наличии циркония в мелкодисперсной форме, что наблюдается при быстрой закалке в ходе кри-

сталлизации и последующем высокотемпературном распаде.

Алюминий при относительно невысоком (до 2 мас. %) легировании цирконием образует интерметаллидные фазы Zr_3Al и $ZrAl_3$, причем слой $ZrAl_3$ толще, так как алюминий диффундирует в дефекты решетки $ZrAl_3$ [10].

Цель нашей работы – изучение количественных и качественных характеристик сплава системы Al-Zn-Mg-Cu при его сверхбыстром охлаждении и легировании цирконием.

Быстроохлажденные алюминиевые сплавы имеют благоприятный комплекс физико-химических характеристик, улучшенную структуру микро- и наноразмеров, они могут быть квазикристаллического или даже аморфного состояния [11].

Экспериментальная часть

Для получения образцов использовали установку быстрого охлаждения на медном диске.

Схема грануляционной установки свободно-го литья с охлаждением капель расплава на медном диске представлена на рис. 1. Электродвигатель 1 через шкивы и ремень приводит во вращение опорный диск 2 и находящийся на нем массивный медный диск 3. Поверхность медно-

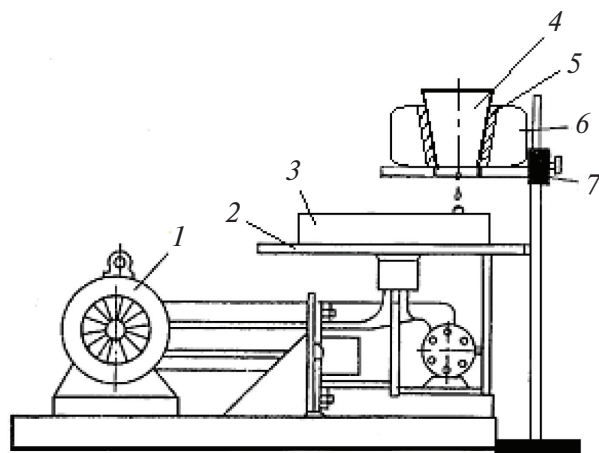


Рис. 1. Схема грануляционной установки свободно-го литья с охлаждением капель расплава на диске:

- 1 – двигатель; 2 – опорный приводной диск;
- 3 – медный диск; 4 – тигель с отверстием;
- 5 – медная обечайка для тигля; 6 – теплоизолятор;
- 7 – штатив-держатель

го диска предварительно была отполирована с помощью различного абразива и фетра, а также обезжирена этиловым спиртом. Расплав подавался через дозирующий тигель 4 с отверстием на дне диаметром 2 мм. Тигель помещался в специальную медную обечайку 5, перед началом эксперимента разогретую до 950 °С для уменьшения теплопотерь расплава. Медная обечайка с тиглем имела теплоизолятор 6, выполненный из асбеста.

Количественный состав шихты для изучения количественных и качественных характеристик быстроохлажденных сплавов системы Al-Zn-Mg Cu был выбран для авиационного сплава В96ц согласно ГОСТ 4784-94 [12]. В результате была получена система Al-8,5Zn-2,5Mg-2,3Cu-xZr, где числа показывают содержание каждого из элементов, мас. %; $x = \{0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0\}$ (табл. 1).

Таблица 1

Расчетный состав алюминиевых сплавов

Номер образца	Al, мас. %	Zn, мас. %	Mg, мас. %	Cu, мас. %	Zr, мас. %
1	86,7				0
2	86,5				0,2
3	86,2	8,5	2,5	2,3	0,5
4	85,7				1,0
5	85,2				1,5
6	84,7				2,0

Плавку шихты проводили в два этапа. Первоначально плавился алюминий в силитовой печи, в которой расплав нагревался до температуры 900 °С. Второй этап: в тигель с расплавленным алюминием добавляли оставшиеся компоненты и тщательно перемешивали графитовой мешалкой; после этого тигель снова помещали в печь и нагревали до температуры 1060 °С.

Параллельно в другой печи разогревалась до температуры порядка 750 °С обечайка и дозирующий тигель с отверстием в дне. Когда все компоненты сплава были расплавлены, тигель извлекали из печи, расплав снова перемешивали и заливали в разогретый дозирующий тигель. После чего под действием силы тяжести расплав-

ленный металл по каплям падал на вращающийся медный диск.

Результаты и их обсуждение

Полученные образцы сплавов имели форму «лепешек» диаметром 20–40 мм. В центре образец был толщиной порядка 100 мкм, а по его краям образовалось кольцо толщиной значительно больше, чем центральная область (рис. 2).

Образцы сплавов были исследованы на изломе с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) марки SUPRA 55VP-25-78.

В каждом образце на расстоянии 1, 3, 5, 10, 20, 25, 30, 35, 40 мкм от поверхности охлаждения («дна») был определен элементный состав.

На рис. 3 представлена графическая зависимость распределения циркония вдоль сечения.

Из полученных данных (см. рис. 3) следует, что диффузионные процессы при высоких скоростях кристаллизации имеют одинаковый характер при разном содержании циркония в образцах.

Фазовый анализ образцов материала был произведен на рентгеновском дифрактометре ДРОН2 в монохроматическом $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении. Исследованию подвергались все образцы, кроме образца 2, содержащего 0,2 мас. % Zr. Особенности дифрактометрического метода позволяют получить информацию о фазовом составе,



Рис. 2. Образец полученного сплава

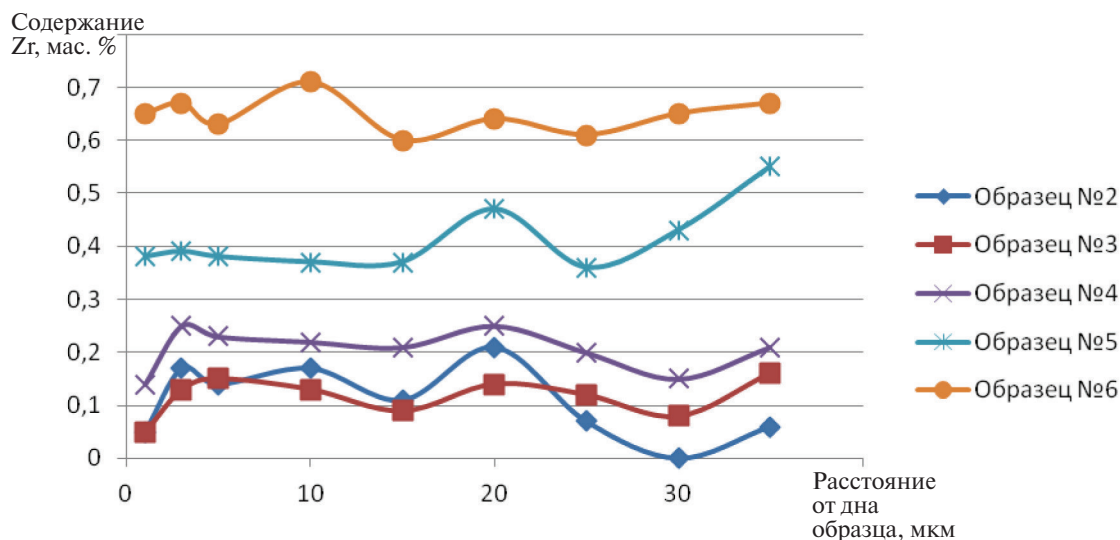


Рис. 3. Распределения циркония в образцах с различным содержанием циркония

усредненную по всей поверхности объекта, а не на конкретных участках гранул.

Были осуществлены качественный фазовый анализ в программе DiffracPlus EVA с использованием порошковой базы ICDD (PDF-2) [13] и обработка профиля рентгенограммы по методу Ритвельда (программа DiffracPlus Topas фирмы Bruker) для определения количественного соотношения фаз и определения их размера [14]. Расчет по Ритвельду предполагает построение теоретической рентгенограммы с учетом инструментальных параметров съемки и полного описания структур, обнаруженных при фазовом анализе фаз (использовалась база данных ICSD), и сравнение ее с экспериментально полу-

ченной дифрактограммой. В результате «подгонки» модели к рентгенограмме в процессе ряда итераций параметр достоверности GOF (*Goodness of Fit*) во всех случаях не превышал 2 %, что является хорошим результатом. При этом существовала возможность уточнения и качественного фазового состава образцов. Результаты рентгеноструктурных исследований представлены в табл. 2.

Было установлено, что основной фазой составляющей во всех образцах является Al (рис. 4). В образцах 3 и 4 содержится до 4,5 мас. % AlCuMg, в образцах 5 и 6 – следы Al_2CuMg . Наблюдается изменение параметра решетки алюминия с 4,0496 (образец 3) до 4,0543 (образец 6),

Таблица 2

Содержание (мас.%) фаз и их размер (нм) в образцах быстроохлажденного сплава Al–Zn–Mg–Cu

Но- мер об- разца	Al		Al_2CuMg		AlCuMg		Zr_3Al		$ZrAl_3$		Zr_2Al		$ZrAl_2$		Zn_2Zr	
	%	Размер, нм	%	Размер, нм	%	Размер, нм	%	Размер, нм	%	Размер, нм	%	Размер, нм	%	Размер, нм	%	Размер, нм
3	86,5	350–500	–	–	1,5	200–300	2,0	1–5	0,5	10–15	6,5	10–20	–	–	3,0	>3000
4	87,5	230–330	–	–	4,5	5–10	1,0	1–5	0,5	5–10	6,5	10–20	–	–	–	–
5	95,5	600–800	1,0	65–90	–	–	–	–	0,5	20–30	2,0	20–30	1,0	5–8	–	–
6	97,0	>7000	0,5	>1000	–	–	–	–	0,5	5–10	1,5	5–10	0,5	150–200	–	–

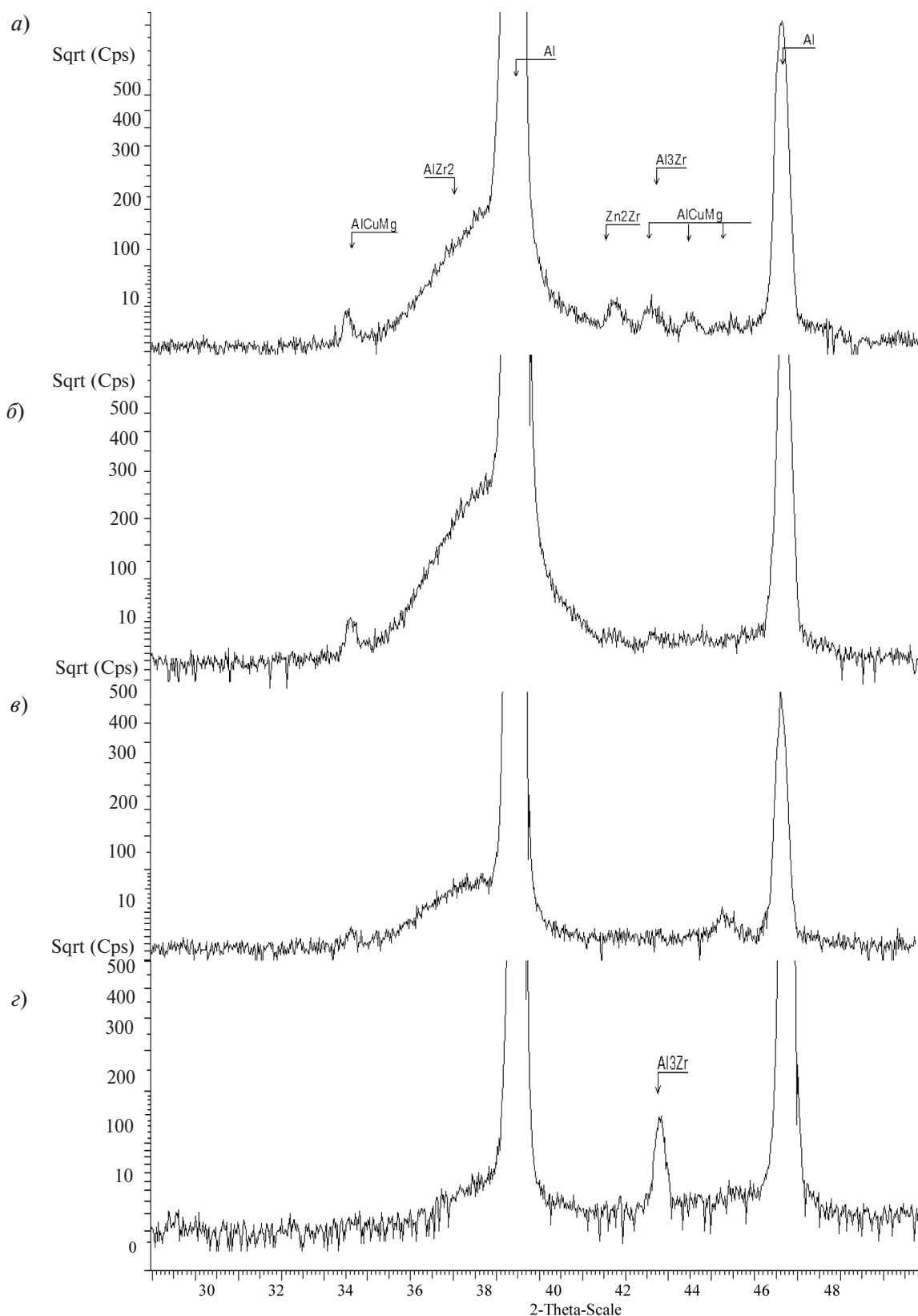


Рис. 4. Рентгенограммы образцов 3 (а); 4 (б); 5 (в); 6 (г)

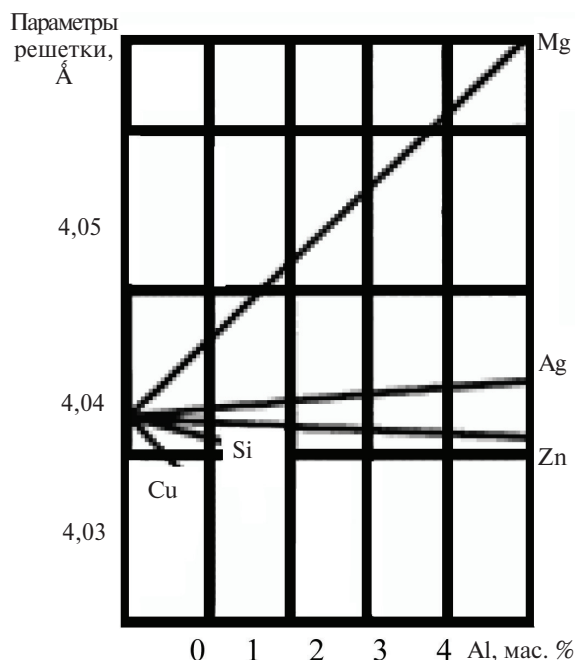


Рис. 5. Зависимость параметра решетки Al от содержания легирующих элементов [15]

что может быть вызвано увеличением растворимости легирующих элементов в Al (рис. 5).

Обработка рентгенограммы по Ритвельду позволила разложить гало на составляющие и тем самым уточнить состав аморфной фазы (рис. 6). Размер частиц Zr_3Al , Zr_2Al , $ZrAl_2$ и $ZrAl_3$ не превышает 10–30 нм. Суммарное их количество уменьшается с 9,0 мас.% в образце 3 до 2,5–3,0 мас.% в образцах 5 и 6 (см. табл. 2).

Крупные выделения Zn_2Zr в образце 3 образовались, видимо, на этапе смешивания компонентов сплава и не подверглись расплавлению при дальнейшем перегреве до 1060 °С (температура плавления Zn_2Zr составляет 1180 °С) [16]. В образцах с большим содержанием Zr его растворимость в Al резко возрастает, и фаза Zn_2Zr практически не успевает образоваться.

Частицы Al имеют размер от 300 до 800 нм, однако при увеличении доли Zr в сплаве более 1,5 мас.% наблюдается их интенсивный рост до 7 мкм и более (в образце 6).

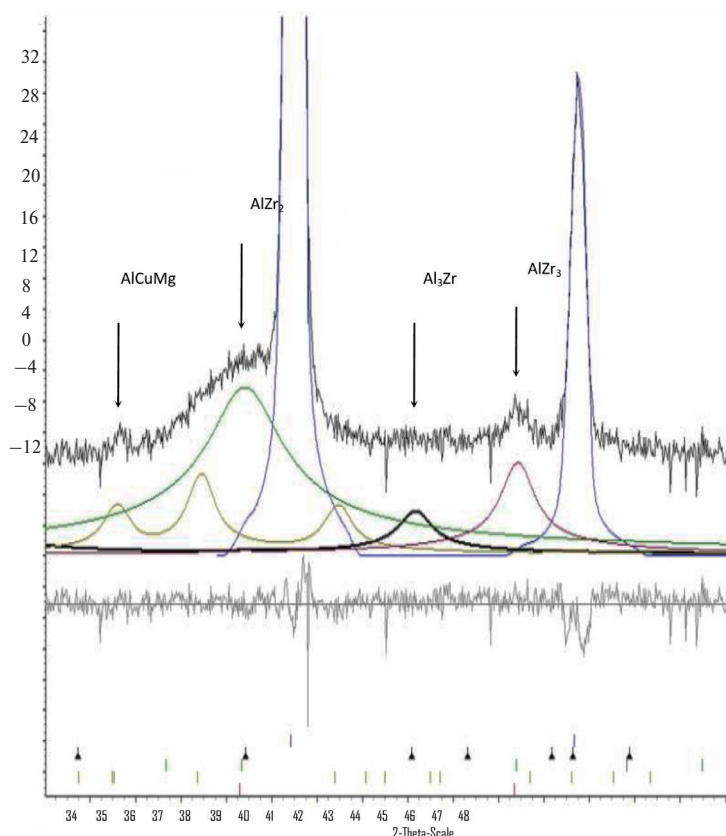


Рис. 6. Пример разложения рентгеноаморфного гало в программе DiffracPlus Topas на составляющие (образец 5)

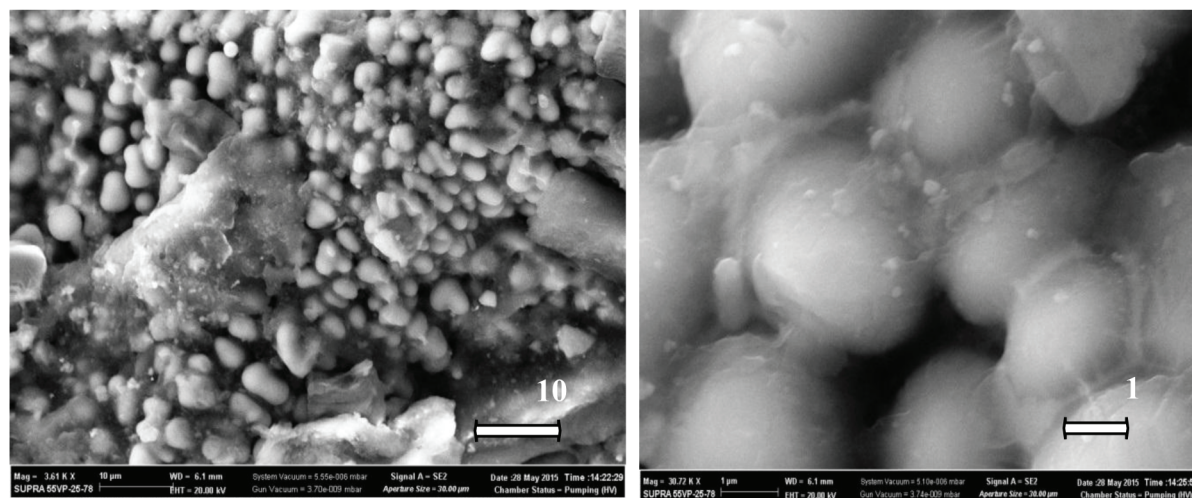


Рис. 7. РЭМ-снимки образца быстроохлажденного сплава Al-Zn-Mg-Cu (образец 3)

Результаты рентгеновского анализа подтверждаются электронно-микроскопическими исследованиями на растровом электронном микроскопе «SUPRA 55VP-25-78» (рис. 7). Исследовались поверхности изломов образцов.

На электронных изображениях (образец 3) отчетливо видны отдельные частицы размером 2–3 мкм. Они представляют собой «коконы» из наноразмерных образований исследуемого сплава, на поверхности которых различаются отдельные частицы (размером до 20 нм) интерметаллидов системы Al-Zr. Крупные включения на поверхности объекта – также, очевидно, скопления аморфных фаз.

Выводы

В результате работы получены образцы сплава Al-Zn-Mg-Cu, модифицированного циркони-

ем. Это композиционный материал, состоящий из аморфной матрицы и интерметаллидных включений системы Al-Zr, причем упрочняющей фазой служит $ZrAl_3$, размер частиц которой составляет 5–30 нм.

При увеличении содержания легирующей добавки циркония характер распределения интерметаллидных включений не изменяется. То есть при аморфизации всего объема сплава с добавкой циркония в качестве легирующего компонента следует ожидать практически равномерное распределение интерметаллидов в аморфной матрице.

С повышением содержания Zr в исходных образцах свыше 1,5 мас. % наблюдается существенный рост зерна Al, что свидетельствует о нецелесообразности еще большего увеличения количества циркония как легирующего компонента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Наука. Физматлит, 2007. 416 с.
2. Вьюгов П.Н., Дмитренко А. Е. Металлические стёкла // Вопросы атомной науки и техники. 2004. С. 187–191.
3. Puchkov Y.A. [et al.] Study of alloy V91 of the system Al-Zn-Mg-Cu system supercooled solid solution decomposition // Metal Science and Heat Treatment. 2010. Vol. 52. №. 7-8. P. 362–367.
4. Liang P. [et al.]. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Al-Mg-Zn system // Thermochimica Acta. 1998. Vol. 314. №. 1. P. 87–110.
5. Шаломеев В.А. Влияние редкоземельных металлов на структуру и свойства магниевого литья // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2014. №. 3. С. 37–41.
6. Фридляндер И.Н. Современные алюминиевые, магниевые сплавы и композиционные материалы на их основе // Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. №. 7. С. 24–29.
7. Strawbridge D.J., Hume-Rothery W., Little A.T. The constitution of Al-Cu-Mg-Zn alloys at 460 °C //

Journal of the Institute of Metals. 1947–1948. Vol. 74. P. 191–193.

8. **Захаров А.М., Фридляндер И.Н., Эдельман Н.М.** Изучение свойств четвертичной системы Al Zn Mg Cu. // Журнал неорганической химии. 1961. №5. С. 11–65.

9. **Луц А.Р., Суслина А.А.** Алюминий и его сплавы: Учебное пособие. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. 81 с.

10. **Мондольфо Л. Ф.** Структура и свойства алюминиевых сплавов / Пер. с англ. М.: Metallurgiya, 1979. 640 с.

11. **Рудской А.И. [и др.]**. Производство и свойства быстроохлажденных порошковых сплавов на основе алюминия // Сборник тезисов конференции МАТИ. М., 2007. С. 94–98.

12. **ГОСТ 4784 – 97.** Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. (Взамен ГОСТ 4784 – 74). Введен 1-08-2000. М.: Изд-во стандартов, 2000. 8 с.

13. Powder Diffraction File / Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Center for Diffraction Data (ICDD). 2008.

14. **Young R. A.** Introduction to the Rietveld Method. Oxford: Oxford University Press, 1993. P. 1–39.

15. **Миркин Л.И.** Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов. Справочник. М.: Машиностроение, 1979. 134 с.

16. Диаграммы состояния двойных металлических систем: В трех томах / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996–2001.

REFERENCES

1. **Gusev A.I.** Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies]. 2-ye izd., pererab. i dop. M.: Nauka-Fizmatlit, 2007. 416 s. (rus.)

2. **Vyugov P.N., Dmitrenko A.Ye.** Metallicheskiye stekla [Metallic glasses]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki*. 2004. S. 187–191. (rus.)

3. **Puchkov Y.A. [et al.]** Study of alloy V91 of the system Al–Zn–Mg–Cu system supercooled solid solution decomposition. *Metal Science and Heat Treatment*. 2010. Vol. 52. №. 7–8. S. 362–367. (rus.)

4. **Liang P. [et al.]** Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Al–Mg–Zn system// *Thermochimica Acta*. 1998. Vol. 314. №. 1. S. 87–110. (rus.)

5. **Shalomeyev V.A.** Vliyaniye redkozemelnykh metallov na strukturu i svoystva magniyevogo litya [Rare metal influence over structure and properties of magnesium lithium]. *Vostochno-yevropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy*. 2014. №. 3. S. 37–41. (rus.)

6. **Fridlyander I.N.** Sovremennyye alyuminiyevyye, magniyevyye splavy i kompozitsionnyye materialy na ikh osnove [Modern aluminium, magnesium alloys and their composition materials]. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*. 2002. №. 7. S. 24–29. (rus.)

7. **Strawbridge D.J., Hume-Rothery W., Little A.T.** The constitution of Al–Cu–Mg–Zn alloys at 460 °C // Journal of the Institute of Metals. 1947–1948. Vol. 74. P. 191–193.

8. **Zakharov A.M., Fridlyander I.N., Edelman N.M.** Izucheniye svoystv chetvertichnoy sistemy Al Zn Mg Cu. [Studying properties of quaternary system Al Zn Mg Cu]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*. 1961. №5. S. 11–65. (rus.)

9. **Luts, A.R., Suslina A.A.** Alyuminiy i yego splavy: Uchebnoye posobiye [Aluminium and its alloys: Textbook]. Samara: Samar. gos. tekhn. un-t, 2013. 81 s. (rus.)

10. **Mondolfo L.F.** Struktura i svoystva alyuminiyevykh splavov [Structure and properties of aluminium alloys] / Per. s angl. M.: Metallurgiya, 1979. 640 s. (rus.)

11. **Rudskoy A.I. [i dr.]**. Produzvodstvo i svoystva bystrookhlazhdennykh poroshkovykh splavov na osnove alyuminiya [Production and properties of fast cooling powder alloys based on aluminium]. *Sbornik tezisev konferentsii MATI*. M., 2007. S. 94–98. (rus.)

12. **GOST 4784–97.** Alyuminiy i splavy alyuminiyevyye deformiruyemye [Aluminium and aluminium malformed alloys]. Marki. (Vzamen GOST 4784 – 74). Vveden 1-08-2000. M.: Izd-vo standartov, 2000. 8 s. (rus.)

13. Powder Diffraction File / Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Center for Diffraction Data (ICDD). 2008.

14. **Young R.A.** Introduction to the Rietveld Method. Oxford: Oxford University Press, 1993. P. 1–39.

15. **Mirkin L.I.** Rentgenostrukturnyy kontrol mashinostroytelnykh materialov [X ray and structural control of mechanical-engineering materials]: Spravochnik. M.: Mashinostroyeniye, 1979. 134 s. (rus.)

16. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh sistem (v trekh tomakh) [Diagrams of double metallic systems condition (in three volumes)]/ Pod red. N.P. Lyakisheva. M.: Mashinostroyeniye, 1996–2001. (rus.)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ/AUTHORS

ПЕТРОВИЧ Сергей Юрьевич — заведующий лабораторией Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
E-mail: lmpa2010-new@mail.ru

PETROVICH Sergey Yu. — Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.
E-mail: lmpa2010-new@mail.ru

АНДРЕЕВА Валентина Дмитриевна — кандидат технических наук доцент Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
E-mail: avd2007@bk.ru

ANDREEVA Valentina D. — Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.
E-mail: avd2007@bk.ru

ЛИПИН Вадим Аполлонович — доктор технических наук профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
E-mail: vadim.lipin@km.ru

LIPIN Vadim A. — Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.
E-mail: vadim.lipin@km.ru

КАРАКЧИЕВ Сергей Валерьевич — студент Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
E-mail: serkarakchiev93@gmail.com

KARAKCHIEV Sergei V. — Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.
E-mail: serkarakchiev93@gmail.com

БОРИЧЕВА Ирина Константиновна — кандидат технических наук заведующая лабораторией Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
E-mail: borichevaik2015@yandex.ru

BORICHEVA Irina B. — Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.
E-mail: borichevaik2015@yandex.ru