

АКОПЯН ТОРГОМ КАРОЕВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ В ОТЛИВКАХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ
СПЛАВОВ (СИСТЕМЫ Al-Zn-Mg-Cu-Ni-Fe) В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКИ, ВКЛЮЧАЮЩЕЙ ГОРЯЧЕЕ ИЗОСТАТИЧЕСКОЕ
ПРЕССОВАНИЕ**

Специальность 05.16.01. – «Металловедение и термическая обработка металлов и
сплавов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2014

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова Российской академии наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

Доктор химических наук (ИМЕТ РАН)

Падалко А.Г.

НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ:

Профессор, доктор технических наук (НИТУ «МИСиС»)

Белов Н.А.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

Профессор, доктор технических наук

Конкевич В.Ю.

ОАО «Всероссийский институт лёгких сплавов»

Директор по развитию бизнеса и новых технологий,

кандидат технических наук

Дриц А.М.

ЗАО «Алкоа СМЗ» (Россия)

ВЕДУЩЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ:

ОАО «Научно-исследовательский институт железнодорожного транспорта»

Защита диссертации состоится « » _____ 2014 г. в _____ часов на заседании
Диссертационного совета Д.002.060.01 при Институте металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН.

Автореферат разослан « » _____ 2014 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета,

профессор, доктор технических наук



Блинов В.М.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Наиболее высокими прочностными свойствами среди промышленных алюминиевых сплавов обладают сплавы на базе системы Al–Zn–Mg–Cu. Однако низкие литейные свойства этих сплавов не позволяют использовать их в производстве деталей и конструкций сложной формы с применением традиционных методов фасонного литья и сварки.

Для решения проблемы низкой технологичности, было предложено сплавы системы Al–Zn–Mg–(Cu) легировать добавками, относительно малорастворимыми в (Al), способными повысить их литейные свойства за счет кристаллизации из жидкости эвтектики, при этом требуемый уровень механических свойств должен обеспечиваться составом алюминиевой матрицы. Используя данный подход, в МИСиС были разработаны высокопрочные сплавы АЦ6Н4, АЦ7Мг3Н4 (далее никалины) на базе эвтектики (Al)+Al₃Ni с улучшенными литейными свойствами. Однако, несмотря на удачное сочетание механических и технологических свойств, промышленное использование этих сплавов является маловероятным, поскольку они содержат большое количество (до 4 %) дорогостоящего никеля, и предполагают низкое содержание железа, т.е. для их производства требуется алюминий высокой чистоты. Для снижения себестоимости первых никалинов были предложены и запатентованы перспективные диапазоны концентраций легирующих элементов новых никалинов АЦ6Н0,5Ж и АЦ7НЖ на базе эвтектики (Al)+Al₉FeNi, которая отличается повышенной экономичностью, т.к. содержит меньше никеля. При этом железо становится легирующим компонентом, а не вредной примесью.

В связи с этим, является актуальной задача по оптимизации составов и режимов термообработки новых никалинов с целью достижения высокого уровня эксплуатационных свойств экономнолегированных сплавов, производство которых допускало бы использование вторичного сырья.

Помимо стандартных термических обработок дисперсионно-твердеющих алюминиевых сплавов для повышения уровня эксплуатационных свойств отливок целесообразно применение высокотемпературной обработки методом горячего изостатического прессования (ГИП). Известно, что отливки алюминиевых сплавов в той или иной степени обладают склонностью к усадочной пористости, и это обстоятельство

резко снижает потенциальные механические характеристики сплавов и изделий на их основе. ГИП позволяет в значительной степени устранить пористость структуры и повысить уровень механических свойств сплавов, особенно пластичности и усталостной долговечности. Вместе с тем, поиск параметров баротермической обработки (БТО) является весьма непростой задачей, так как в каждом конкретном случае требуется установление индивидуальных параметров БТО, а именно значений давления, температуры и времени баротермического воздействия. Усложняет процесс поиска параметров БТО практически полное отсутствие экспериментального материала (по крайней мере, в открытой печати) о влиянии барической составляющей на критические температуры сплавов, значения которых лежат в основе параметров термической обработки, как при атмосферном, так и при избыточном давлении.

Исходя из изложенного выше, представляется актуальным проведение комплексных исследований, направленных на получение значимых научных результатов в области фазовых превращений и фазовых равновесий в новых многокомпонентных сплавах на основе алюминия при высоких давлениях и температурах применительно к ГИП-обработке алюминиевых отливок ответственного назначения

Цель работы

Целью настоящей работы является научное обоснование режимов термической обработки, включающей горячее изостатическое прессование, применительно к отливкам принципиально новой группы алюминиевых сплавов – высокопрочных никелинов на базе эвтектик $(Al)+Al_3Ni$ и $(Al)+Al_9FeNi$, в которых алюминиевая матрица содержит цинк и магний в количестве до 10 %.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Провести качественный и количественный анализ фазового состава системы $Al-Zn-Mg-Cu-Ni-Fe$, прежде всего, в области составов, в которых можно получить значительный эффект термического упрочнения.
2. Изучить особенности формирования структуры отливок данной системы, (включая пористость), в зависимости от состава и условий кристаллизации.
3. Провести баротермическое сканирование отливок характерных сплавов данной системы с использованием методики дифференциального баротермического анализа (ДБА).

4. Разработать режимы термообработки (включая баротермическую обработку) применительно к высокопрочным никалинам.

5. Провести сравнительный анализ свойств новых никалинов и промышленных высокопрочных литейных алюминиевых сплавов на базе системы Al–Cu (типа AM5), используемых в авиастроении.

Научная новизна

1. На основе количественного анализа фазовой диаграммы системы Al–Zn–Mg–Cu–Ni–Fe предложены научные принципы оптимизации химического состава и режимов термообработки новых литейных экономнолегированных высокопрочных алюминиевых сплавов, содержащих цинк и магний в количестве до 10 мас. %, никеля менее 0,6 мас. % и железо более 0,4 мас. %;

2. На примере композиции АЦ6Н0,5Ж (Al–6%Zn–2,5%Mg–0,5%Ni–0,4%Fe) показана возможность применения предложенных подходов для оптимизации составов новых алюминиевых сплавов, склонных к значительному упрочнению после старения, обладающих высокой температурой сфероидизирующего отжига (повышение солидуса до 580 °С) и допускающих использование вторичного сырья для их производства.

3. Для трех характерных никалинов (АЦ6Н0,5Ж, АЦ7НЖ, и АЦ6Н4) методом дифференциального баротермического анализа установлено, что избыточное давление приводит к повышению температур фазовых превращений с барическими коэффициентами, находящимися в интервале 5-14 градусов/100 МПа.

4. Предложены научные основы выбора режимов горячего изостатического прессования отливок из многокомпонентных алюминиевых сплавов с использованием данных, учитывающих влияние давления на критические температуры сплавов. Установлено, что ГИП-обработка отливок из никалинов АЦ6Н0,5Ж и АЦ6Н4 приводит к существенному улучшению их микроструктуры (практически полностью устраняется пористость, и, кроме того, происходит дополнительное улучшение морфологии вторых фаз), что обеспечивает значимый прирост в уровне эксплуатационных свойств сплавов.

Практическая значимость работы

1. Показана целесообразность применения баротермических обработок методами горячего изостатического прессования и жидкофазного горячего

изостатического прессования отливок высокопрочных алюминиевых сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu–Ni–Fe. Определены условия, при которых возможно получение максимального эффекта от изобарно-изотермической обработки на структуру и свойства сплавов.

2. Предложена технологическая рекомендация на термообработку, включающую горячее изостатическое прессование, отливок из экономнолегированного алюминиевого сплава АЦ6Н0,5Ж, для получения плотных изделий с повышенным комплексом эксплуатационных свойств ($\sigma_b > 500$ МПа, $\delta > 3,5$ % после ГИП и старения по режиму Т6 (на максимальную прочность); $\sigma_b > 400$ МПа, $\delta > 10$ % после ГИП и старения по режиму Т4 (естественное старение)).

3. Разработанная технология термической обработки отливок никалина АЦ6Н0,5Ж прошла успешную апробацию в НИТУ МИСиС, где по результатам исследований были подтверждены высокие механические свойства образцов, получаемые после ГИП-обработки и старения.

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «ИННОВАЦИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ», ИМЕТ РАН, 2013; V международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», ИМЕТ РАН, 2013; X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов, ИМЕТ РАН, 2013; VII международная научно-практическая конференция «Прогрессивные литейные технологии», НИТУ МИСиС, 2013; 67 дни науки студентов НИТУ МИСиС, 2012.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, библиографического списка из 115 источников. Работа изложена на 153 страницах, содержит 26 таблиц и 70 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Обзор литературы. В данном разделе рассмотрены опубликованные данные предшествующих работ по созданию высокопрочных сплавов нового поколения на базе матричной системы Al–Zn–Mg–(Cu) с добавками эвтектикообразующих элементов (Fe, Ni, Si и т.д.), а также проведен анализ исследований посвященных влиянию баротермической обработки на структуру и свойства алюминиевых сплавов. Следует отметить значительный дефицит экспериментального материала (по крайней мере, в открытой печати) о влиянии барической составляющей на физические и механические свойства отливок алюминиевых сплавов.

По результатам проведенного анализа литературы сделаны следующие основные выводы:

1. В рамках концепции, основанной на анализе многокомпонентных фазовых диаграмм в МИСиС были разработаны перспективные высокопрочные сплавы (никалины) на базе систем (Al)-Zn-Mg-Cu-Ni и (Al)-Zn-Mg-Cu-Fe-Ni показавшие высокий уровень технологических и механических свойств ($\sigma_{\text{в}} > 550$ МПа, $\sigma_{0,2} = 450$ МПа, $\delta > 5$ %). Дальнейшие работы по данным сплавам целесообразно проводить в направлении оптимизации их составов и режимов термообработки, включающих и горячее изостатическое прессование (ГИП);
2. ГИП относится к наиболее эффективным способам улучшения структуры и повышения механических свойств отливок. Улучшение качества материалов после ГИП связано с возможностью практически полного устранения дефектов литой структуры (пористости, внутренней усадки, междендритных трещин и т.д.). Свойства литых изделий после ГИП-обработки становятся близкими к свойствам аналогичных объектов, полученных с использованием деформационных технологий;
3. Для корректного подбора параметров баротермической обработки (температура, давление, время) необходимо учитывать влияние барической составляющей на критические температуры сплава (в частности на температуру солидус).

Глава 2. Объекты исследований и методика. Объектами экспериментальных исследований были выбраны сплавы АЦ6Н4, АЦ7НЖ, АЦ6Н0,5 и АМ5. Для их приготовления использовали следующие материалы: алюминий А99 (для сплавов АМ5 и АЦ6Н4), алюминий А7 (для сплавов АЦ7НЖ и АЦ6Н0,5Ж), цинк Ц0, магний Мг90, медь М1 и лигатуры: Al–10 % Fe, Al – 20 % Ni, Al-10 % Zr, Al-10 % Mn и Al-2 % Ti. Сплавы выплавляли в лабораторной электрической печи сопротивления в графитошамотных тиглях. Разливку производили в стальные изложницы. Химический состав экспериментальных сплавов по данным спектрального анализа, который проводили на эмиссионном спектрометре ARL 4460, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исследованных сплавов на основе алюминия

Марка сплава	Содержание легирующих элементов, масс.%							
	Zn	Mg	Cu	Ni	Fe	Mn	Zr	Ti
АЦ6Н4	6,01	2,07	1,08	4,05	-	-	0,14	-
АЦ6Н0,5Ж	6,29	2,11	0,16	0,62	0,41	-	0,15	-
АЦ7НЖ	7,31	3,13	0,19	1,18	0,60	-	0,15	-
АМ5	-	-	4,95	-	-	0,82	-	0,15

Структурные исследования сплавов проводились на световом микроскопе (СМ) AxioObserverMAT и сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6610LV. Шлифы для СМ и СЭМ готовили методом электролитической полировки.

Измерения электропроводности осуществляли на приборе ВЭ-26НП (структуроскоп вихретоковый), используя в качестве образцов плоскопараллельные пластины.

Механические свойства образцов оценивали по значениям временного сопротивления (σ_B), условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$) и относительного удлинения (δ), которые определяли стандартным методом испытаний на одноосное растяжение цилиндрических образцов, изготовленных по ГОСТ 10-145-81. Испытания проводили на универсальной машине Zwick Z250, оснащенной ЭВМ. Скорость движения захватов составляла 4 мм/мин. Для измерения твердости использовался твердомер ТШ-2 при диаметре стального шарового индентора 5 мм. На индентор подавалась нагрузка в 2500 Н.

Испытания на многоцикловую усталость (σ_{-1}) образцов после ЖГИП-обработки проводили на цилиндрических образцах согласно ГОСТ 25.502 – 79 на установке УКИ–60000–2.

Термодинамические расчеты, включая построение изотермических и политермических разрезов, определение температур солидуса (t_s) и сольвуса (t_{ss}), а также химического состава и объемной доли фаз (Q_v) при характерных температурах, проводили в программе Thermo-Calc (версия TCW5, база данных TTAL5).

Для изучения фазовых равновесий в сплавах при высоких давлениях использовали установку горячего изостатического прессования фирмы “ABRA” (Швейцария) с размещенной в сосуде высокого давления (СВД) ячейкой дифференциального термического анализа. Для баротермографических экспериментов использовали корундовые тигли. В качестве эталона применяли молибденовые мини диски диаметром 3,6 мм и толщиной 0,5 мм с общей массой, близкой к массе образца исследуемого сплава.

Жидкофазное горячее изостатическое прессование осуществляли в изотермическом штамповом блоке, установленном на гидравлическом пресс DEVR 4000 с номинальным усилием 4000 кН. В качестве рабочей среды использовали расплав хлорсодержащих солей состава: 35 % $BaCl_2$, 45 % $CaCl_2$, 20 % $NaCl$.

Глава 3. Новые сплавы эвтектического типа на базе системы Al-Zn-Mg-Cu. В настоящем разделе проведены комплексные расчетно-экспериментальные исследования, направленные на оптимизацию составов и режимов старения новых экономнолегированных высокопрочных никалинов АЦ6Н0,5Ж и АЦ7НЖ. Ключевую роль при решении этих задач сыграл количественный анализ многокомпонентных фазовых диаграмм с использованием современной программы Thermo-Calc (база данных TTAL5).

При разработке первых никалинов было установлено, что при концентрациях матричных элементов Zn 6-8 % и Mg 2-4 % возможно добиться высокого уровня механических свойств. Эти же интервалы концентраций цинка и магния рассматривались в качестве перспективных и для новых никалинов. Однако производство экономнолегированных сплавов подразумевает использование вторичного сырья, которое может содержать и некоторое количество меди. Таким образом, для оптимизации составов новых сплавов целесообразно рассматривать в качестве матричной систему Al-Zn-Mg-(Cu) при концентрациях меди до 1 мас. %.

Для определения оптимальных концентраций эвтектикообразующих элементов (Ni, Fe) были проведены термодинамические расчеты. Совместное влияние железа и никеля на фазовый состав сплавов системы Al–Zn–Mg–(Cu) наглядно иллюстрируют изотермические и политермические сечения, рассчитанные с помощью программы Thermo-Calc (рис. 1).

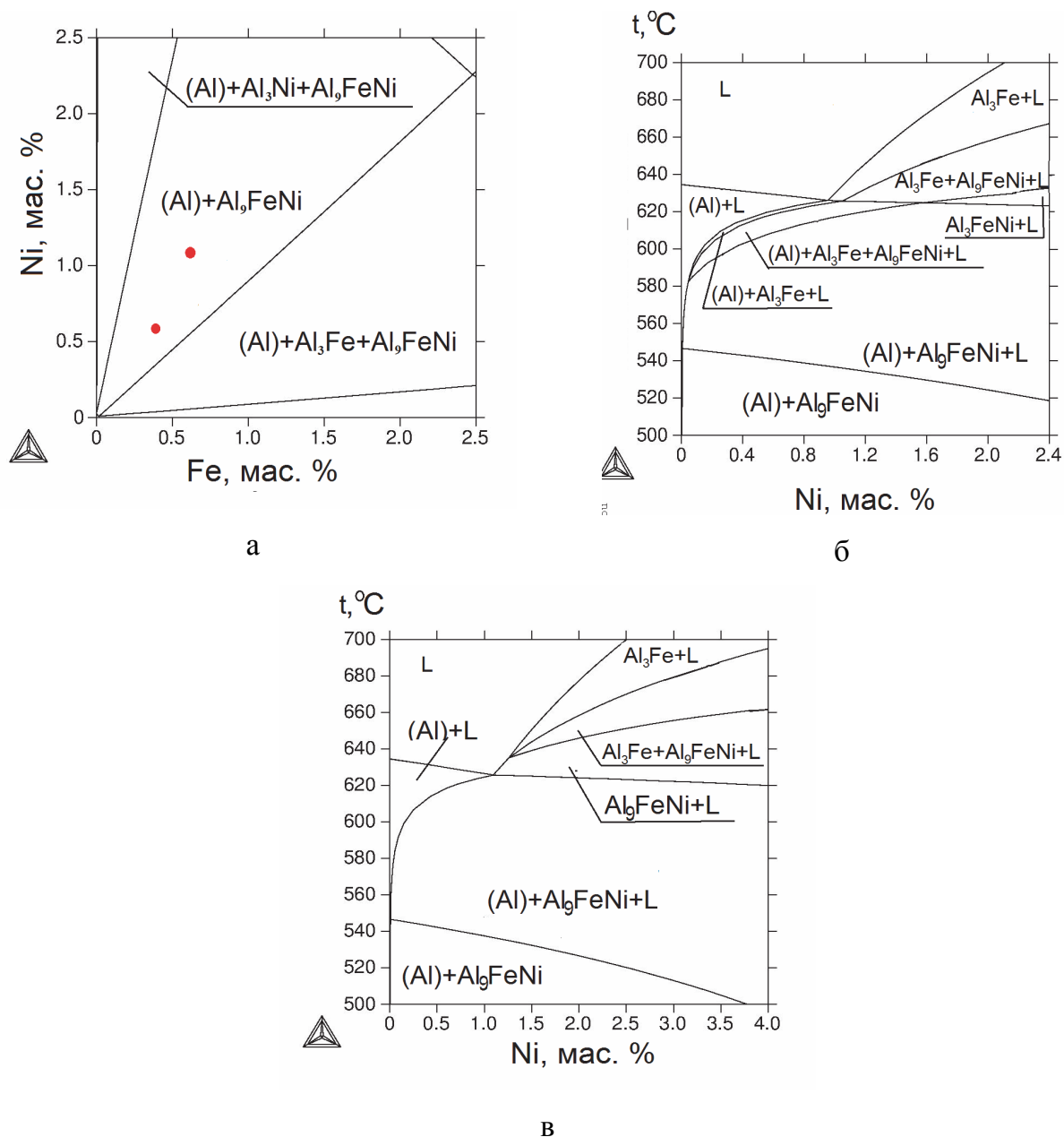


Рис. 1. Изотермический разрез системы Al–Zn–Mg–(Cu)-Fe-Ni при 6,3 % Zn, 2,1 % Mg, 0,15 % Cu при 570 °C (а); лучевые политермические разрезы системы Al-Zn-Mg-Cu-Fe-Ni при 6,5 % Zn, 2,5 %Mg и 1 % Cu при Ni/Fe=1 (б); при Ni/Fe=1,2 (в)

При незначительном содержании меди (до 1 %) изотермические разрезы системы Al-Zn-Mg-(Cu)-Fe-Ni в широком интервале температур (выше сольвуса фаз $Al_2Mg_3Zn_3$ (Т) и $MgZn_2$ (М), но ниже солидуса) практически не отличаются от соответствующих разрезов тройной системы Al-Fe-Ni в области алюминиевого угла. Последняя характеризуется наличием только трех избыточных фаз Al_3Fe , Al_9FeNi и Al_3Ni (рис. 1а). Концентрации никеля и железа соответствующие фазовой области (Al)+ Al_9FeNi , отмеченной на рис. 1а, являются оптимальными для экономнолегированных никалинов, что объясняется следующими причинами. С точки зрения экономичности, концентрация никеля должна быть минимальной, а железа, наоборот, максимальной. Этому требованию отвечает фазовая граница (Al)+ Al_9FeNi /(Al)+ Al_9FeNi + Al_3Fe . Но поскольку фаза Al_3Fe , которая характеризуется игольчатой формой, нежелательна, эту границу следует рассматривать в качестве предельно допустимых концентраций Fe и Ni. Согласно представленным разрезам (рис. 1б, в) появление первичных грубых интерметаллидов (Al_3Fe) при 1 % Ni следует ожидать, начиная с ~1 % Fe. Для предотвращения выделения грубых пластин Al_3Fe целесообразно поддерживать некоторое превышение концентрации никеля над железом (рис. 1в).

На основе полученных расчетных данных были выбраны два сплава, средние составы которых отвечают нижней и верхней границам оптимальных концентрационных диапазонов легирующих элементов экономнолегированных никалинов: АЦ6Н0,5Ж (Al-6%Zn-2%Mg-0,15%Cu-0,5%Ni-0,4%Fe) и АЦ7НЖ (Al-7%Zn-3%Mg-0,15%Cu-1%Ni-0,6%Fe). Далее проводились экспериментальные исследования структуры и свойств этих сплавов. Для наглядной иллюстрации преимуществ новых никалинов результаты их последующих исследований представлены в сравнении с первым никалином АЦ6Н4 и самым высокопрочным промышленным литейным алюминиевым сплавом АМ5.

Металлографические исследования показали, что в литом состоянии микроструктура новых никалинов (АЦ6Н0,5Ж, АЦ7НЖ) содержит аналогично сплавам типа В95 фазы Т и М из вырожденных неравновесных эвтектик ((Al) + Т, (Al) + М), которые выделяются по границам дендритных ячеек первичных кристаллов (Al). При легировании Fe и Ni, к этим элементам структуры из вырожденной эвтектики (Al) + Al_9FeNi добавляется фаза Al_9FeNi , которая также выделяется по границам дендритных ячеек (Al). После проведения гомогенизационного отжига происходит растворение неравновесных фаз Т и М, а конечная структура сплавов представляет смесь двух фаз –

первичных кристаллов (Al) и частиц Al_9FeNi эвтектического происхождения, претерпевающих фрагментацию и сфероидизацию в процессе гомогенизации.

Для оптимизации режимов старения новых никалинов, были получены экспериментальные данные по электропроводности и твердости сплавов при естественном (рис. 2) и искусственном старении (рис. 3).

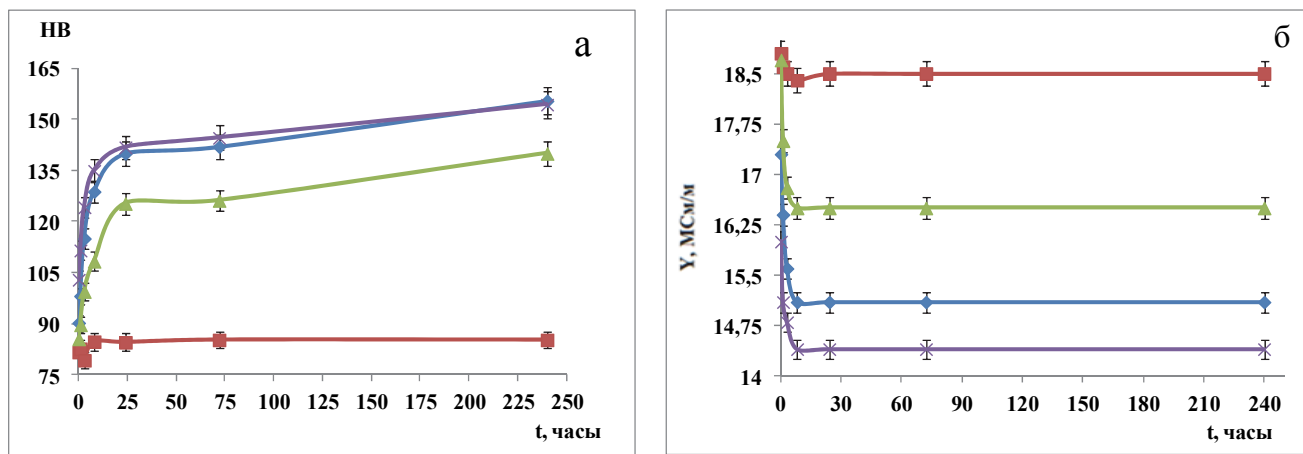


Рис. 2. Влияние длительности естественного старения на твердость (а) и электропроводность (б) закаленных сплавов: (—♦—) АЦ6Н4; (—■—) АМ5; (—▲—) АЦ6Н0,5Ж; (—×—) АЦ7НЖ

Из рис. 2 видно, что никалины склонны к существенному твердению в процессе естественного старения. За первые 24 часа твердость никалинов повышается до 140-155 НВ, что в $\sim 1,6-1,7$ раза выше твердости сплавов в свежезакаленном состоянии.

После закалки и естественного старения в течение суток, сплавы подвергали ступенчатому старению в интервале температур от 100 до 250 °С с шагом 25 °С и выдержкой 3 ч при каждой температуре. Из рис. 3а видно, что при таком режиме старения твердость никалинов монотонно возрастает до 150 °С и достигает ~ 210 НВ для сплава АЦ7НЖ, ~ 190 НВ для сплавов АЦ6Н4 и АЦ6Н0,5Ж. Дальнейшее повышение температуры свыше 150 °С приводит к плавному снижению твердости.

Рост твердости сплава АМ5 происходит заметно медленнее, чем у никалинов. Твердость сплава при ступенчатом старении монотонно возрастает до 175 °С и достигает ~ 130 НВ, что в $\sim 1,5$ раза выше твердости сплава в свежезакаленном состоянии, но значительно уступает пику твердости никалинов.

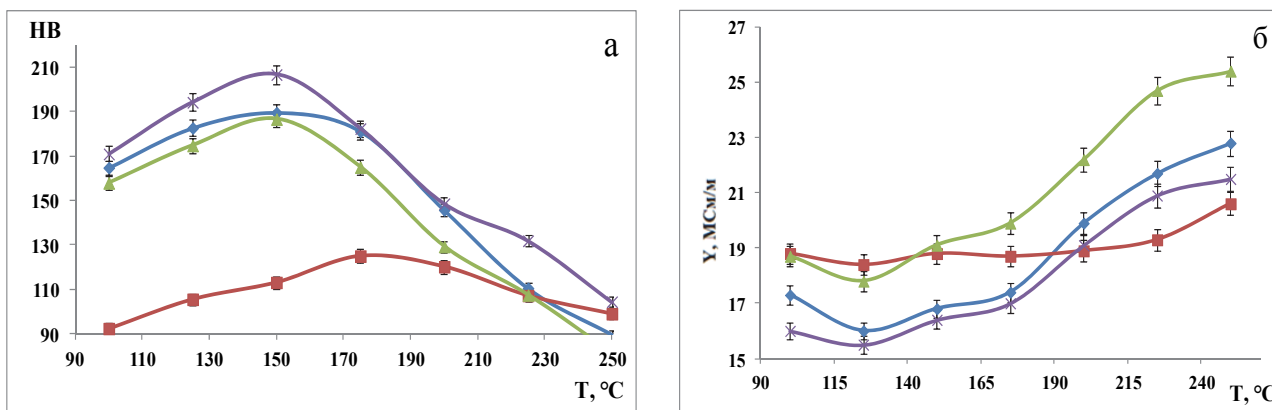


Рис. 3. Влияние температуры ступенчатого старения на твердость (а) и электропроводность (б) сплавов: (—♦—) АЦ6Н4; (—■—) АМ5; (—▲—) АЦ6Н0,5Ж; (—×—) АЦ7НЖ. Время выдержки на каждой ступени – 3 ч

По полученным зависимостям твердости были выбраны следующие режимы старения новых сплавов:

- Т6 – старение на максимальную прочность (120 °С-3 ч. + 160 °С-3 ч);
- Т4 – естественное старение в течение суток.

Глава 4. Термический анализ фазовых равновесий в новых сплавах на базе системы Al-Zn-Mg-Cu-Ni-(Fe). Известно, что горячее изостатическое прессование, устраняя дефекты литой структуры, позволяет значительно повысить уровень механических свойств отливок. Для получения максимального эффекта и ускорения процесса, обработку проводят при значительном давлении и температуре, сопоставимой с температурой нагрева под закалку. При этом необходимо учитывать влияние барической составляющей на критические температуры сплавов, которые лежат в основе термической обработки, как при атмосферном, так и при повышенном давлении.

Для анализа фазовых превращений при атмосферном давлении в процессе кристаллизации трех исследуемых никалинов (АЦ6Н4, АЦ6Н0,5Ж и АЦ7НЖ) на первом этапе рассчитывали политермические разрезы равновесных диаграмм систем Al-Zn-Mg-Cu-Ni и Al-Zn-Mg-Cu-Ni-Fe (рис. 4а). В реальных условиях кристаллизация алюминиевых сплавов всегда протекает неравновесно, что приводит к возникновению концентрационной неоднородности по сечению кристаллитов твердого раствора и появлению избыточных структурных составляющих. Для анализа неравновесной кристаллизации на базе термодинамических расчётов по модели Sheil-Gulliver

рассчитывали зависимости мольной доли твердых фаз (Q_s) от температуры в интервале неравновесной (кривая 1) и равновесной кристаллизации (кривая 2) (рис. 4б).

Полученные расчетные данные показали, что равновесная кристаллизация сплавов АЦ6Н4, АЦ6Н0,5Ж и АЦ7НЖ протекает качественно одинаково. Вначале происходит выделение первичных кристаллов (Al), затем двойной эвтектики $L \rightarrow (Al) + Al_3Ni$ для сплава АЦ6Н4 и $L \rightarrow (Al) + Al_9FeNi$ для сплавов АЦ6Н0,5Ж и АЦ7НЖ. Равновесная кристаллизация заканчивается соответственно в двойных областях (Al)+ Al_3Ni и (Al)+ Al_9FeNi .

При неравновесной кристаллизации появляются дополнительные фазовые превращения. Для сплава АЦ6Н4 после прохождения эвтектического превращения $L \rightarrow (Al) + Al_3Ni$, следуют еще две реакции: $L \rightarrow (Al) + Al_3Ni + T$ и $L \rightarrow (Al) + Al_3Ni + T + M$. Кристаллизация сплава заканчивается в четырехфазной области (Al)+ $Al_3Ni + T + M$ при 480 °С. Для сплавов АЦ7НЖ и АЦ6Н0,5Ж, также имеет место появление новых структурных составляющих. После кристаллизации двойной эвтектики $L \rightarrow (Al) + Al_9FeNi$ следует еще одно эвтектическое превращение $L \rightarrow (Al) + Al_9FeNi + T$. Неравновесная кристаллизация сплавов заканчивается в трехфазной области (Al)+ $Al_9FeNi + T$ при 480 °С.

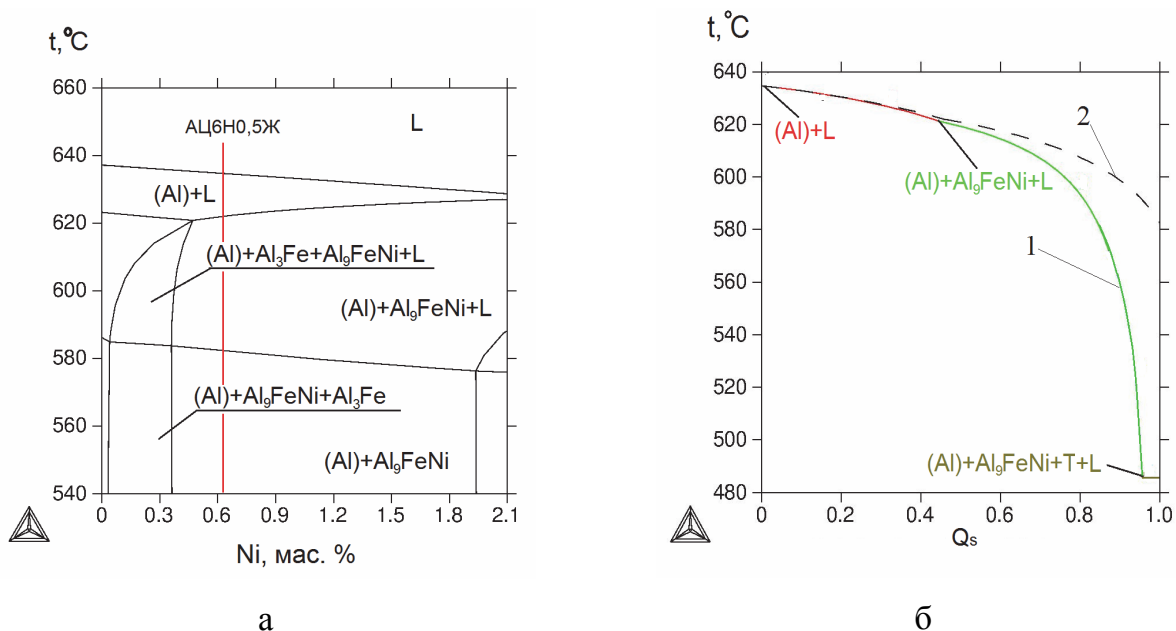


Рис. 4. Политермический разрез системы Al-Zn-Mg-Cu-Ni-Fe при 6,3 % Zn, 2,1 % Mg, 0,2 % Cu, 0,4 % Fe (а); зависимость мольной доли твердых фаз (Q_s) от температуры в интервале неравновесной (1) и равновесной (2) кристаллизации сплава АЦ6Н0,5Ж (б)

Проведенные термодинамические расчеты позволили установить последовательность фазовых превращений в процессе плавления и кристаллизации исследуемых сплавов, а также оценить значения критических температур.

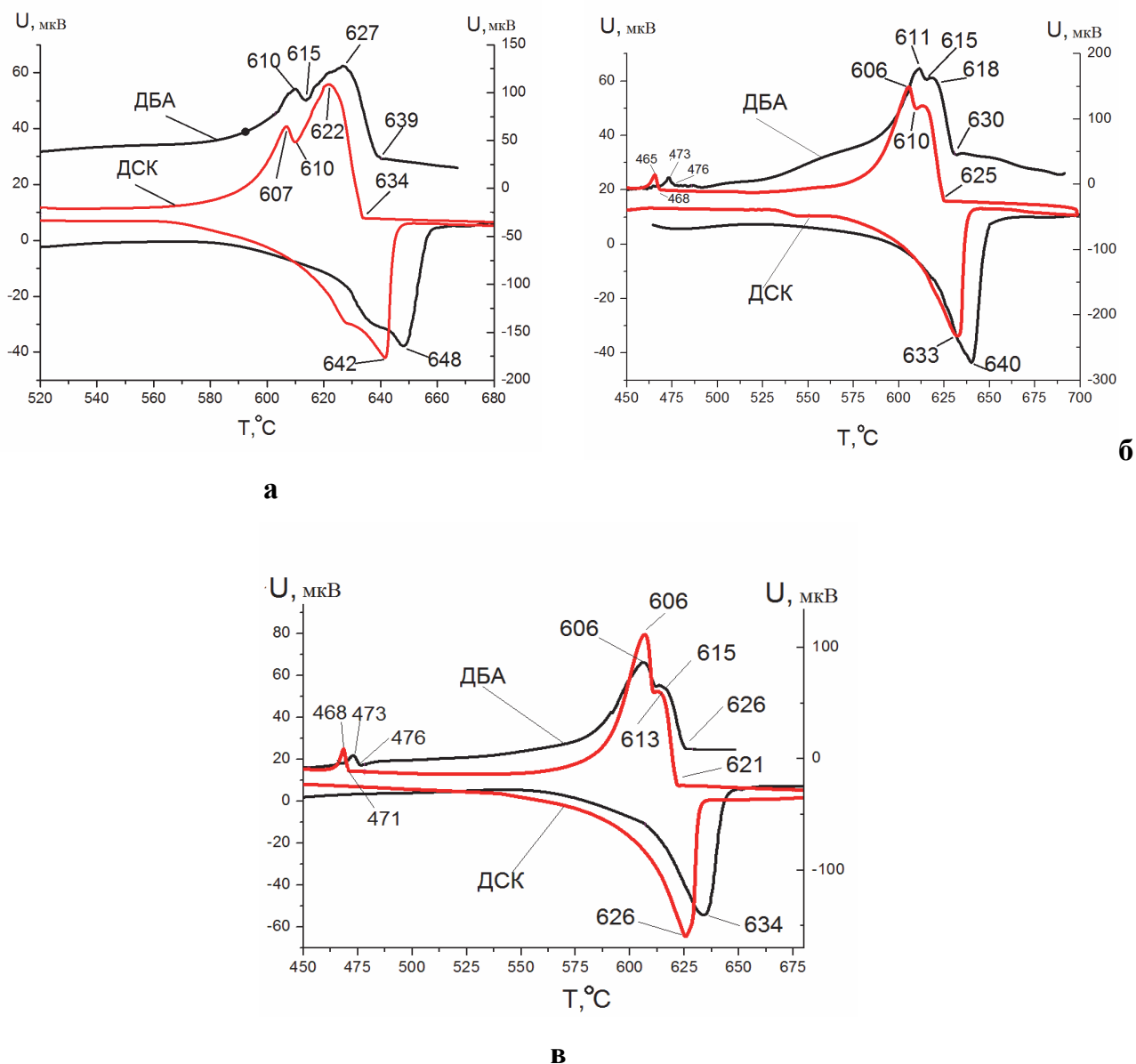


Рис. 5. Результаты дифференциального термического анализа при атмосферном (~0,1 МПа) (ДСК-кривые) и повышенном давлении (100 МПа) (ДБА-кривые) сплавов: а) АЦ6Н0,5Ж; б) АЦ7НЖ; в) АЦ6Н4

Одним из основных экспериментальных методов установления температур фазовых превращений при нагреве и охлаждении сплавов является дифференциальный термический анализ, а при высоких давлениях дифференциальный баротермический анализ. Данные методики были использованы для экспериментального исследования

фазовых равновесий трех никалинов АЦ6Н0,5Ж, АЦ7НЖ и АЦ6Н4 при атмосферном и избыточном давлении в 100 МПа (рис. 5). Перед проведением термических исследований, сплавы подвергались двухступенчатому гомогенизационному отжигу.

На рис. 5 для каждого сплава представлены термограммы при атмосферном давлении (ДСК-кривые) и при избыточном давлении в 100 МПа (ДБА-кривые). Видно, что для всех сплавов избыточное давление приводит к смещению термограмм в область более высоких температур.

По результатам проведенных исследований, в табл. 2 сведены данные по температурам ликвидуса (T_L), солидуса (T_S), эвтектического превращения (T_e) и неравновесного солидуса (T_{NS}) исследованных сплавов при атмосферном и повышенном давлении. Из представленной таблицы видно, что при избыточном давлении температуры фазовых превращений сплавов повышаются на 5-14 °С. Наибольшее смещение (~12 и ~14 градусов) претерпели температуры равновесного солидуса сплавов АЦ6Н4 и АЦ6Н0,5Ж. Смещение температуры ликвидуса, эвтектического превращения и неравновесного солидуса сплавов составило ~5 градусов.

Таблица 2

Температуры фазовых превращений исследованных сплавов

Марка сплава	Критические температуры сплавов, °С							
	При атмосферном давлении (0,1 МПа)				При повышенном давлении (100 МПа)			
	T_L	T_e	T_S	T_{NS}	T_L	T_e	T_S	T_{NS}
АЦ6Н4	621	610	547	471	626	610	559	476
АЦ6Н0,5Ж	634	610	567	-	639	615	581	-
АЦ7НЖ	625	610	538	468	630	615	544	476

Полученные результаты были использованы для обоснования термических режимов последующих баротермических обработок, в том числе при температурах равных (или превышающих) температуры равновесного солидуса сплавов при атмосферном давлении.

Глава 5. Влияние баротермической обработки на структуру и свойства никалинов.

Горячее изостатическое прессование (ГИП). В последнее время все большее значение набирает роль ГИП в устранении дефектов литых металлических заготовок из

алюминиевых сплавов. Суть ГИП заключается в одновременном воздействии на отливку высокой температуры и давления, создаваемого в газостате инертным газом, что способствует практически полному устранению пористости. Использование ГИП позволяет снизить требования к отливке по пористости, за счет чего упрощается литниково-питающая система и процесс литья.

Влияние ГИП на свойства отливок алюминиевых сплавов было рассмотрено на примере двух характерных никелинов АЦ6Н4 и АЦ6Н0,5Ж. На первом этапе были выбраны два режима баротермической обработки, отличающиеся температурой изотермической выдержки. Режим 1. $t_1=505\pm 2$ °С, $P_1=100$ МПа, $\tau_1=3$ ч (ГИП1); 2. $t_2=520\pm 2$ °С, $P_2=100$ МПа, $\tau_2=3$ ч (ГИП2). Далее, после проведения баротермических обработок по первым двум режимам, был предложен третий режим ГИП с температурой равной температуре равновесного солидуса сплава АЦ6Н4: $t_3=547\pm 2$ °С, $P_3=100$ МПа, $\tau_3=3$ ч (ГИП3).

Отливки из исследуемых сплавов изготавливались литьем в кокиль. Далее полученные образцы подвергались гомогенизационного отжигу. После этого часть из них проходила упрочняющую термообработку по режиму Т4 или Т6. Другая часть перед упрочняющей термообработкой подвергалась предварительному баротермическому воздействию.

Исследования структуры показали, что ГИП-обработка отливок приводит к устранению пористости и способствует уменьшению линейных размеров вторых фаз. Для сплава АЦ6Н4 максимальный размер частиц эвтектической фазы Al_3Ni после ГИП3 уменьшается в 3 раза по сравнению с исходным состоянием и составляет ~ 3 мкм. Для сплава АЦ6Н0,5Ж после ГИП2 количество частиц с линейными размерами до 2 мкм повышается на ~ 10 % и составляет ~ 60 % от общего количества частиц. После ГИП3 средний линейный размер ~ 75 % выделений эвтектической фазы Al_9FeNi не превышает 2 мкм и 6 мкм для всех оставшихся. Следует отметить, что низкие коэффициенты диффузии железа и никеля в (Al) обуславливают достаточно высокую термическую стабильность фазы Al_9FeNi в процессе гомогенизационного отжига. В этой связи дополнительное улучшение морфологии эвтектической фазы после ГИП является важным следствием высокотемпературной баротермической обработки.

Плотность сплавов после баротермической обработки существенно повышается и приближается к теоретическим значениям (табл. 3). При этом процент пористости снижается на порядок.

Таблица 3

Плотность (ρ) и пористость отливок исследованных сплавов до и после ГИПЗ

Марка сплава	ρ , г/см ³			Пористость, %	
	до ГИП	после ГИП	теоретическая	до ГИП	после ГИП
АЦ6Н4	2,8697	2,8927	2,8932	0,81	0,02
АЦ6Н0,5Ж	2,8049	2,8268	2,8270	0,78	0,01

Механические свойства по результатам статических испытаний на растяжение при комнатной температуре отливок исследуемых сплавов в исходном состоянии (после закалки и старения по режиму Т4 или Т6) и подвергнутых перед упрочняющей термообработкой предварительной ГИП-обработке представлены в табл. 4.

Таблица 4

Механические свойства отливок сплавов после различных режимов термообработок

Марка сплава	Обработка	σ_b , МПа	δ , %
АЦ6Н0,5Ж	Т4	410-430	5,0-9,0
	Т6	460-505	0,2-1,5
	ГИПЗ+Т4	415-425	10,5-13,0
	ГИПЗ+Т6	510-520	3,5-4,0
АЦ6Н4	Т4	460-470	4,5-5,0
	Т6	500-540	0,3-1,5
	ГИПЗ+Т4	470-475	7,0-7,5
	ГИПЗ+Т6	560-570	6,5-7,1

Улучшение структуры отливок после ГИП-обработки (практически полное устранение пористости, существенное уменьшения линейных размеров вторых фаз) приводит к повышению механических свойств сплавов. Прочность никалинов после ГИП и старения по режиму Т6 повышается на 7-10 % по сравнению с образцами без ГИП-обработки. Более значимо влияние ГИП на пластичность сплавов.

Для никалина АЦ6Н0,5Ж обработка по режиму ГИПЗ+Т4 аналогично ГИП2+Т4 позволила повысить пластичность сплава в ~2 раза по сравнению с исходным состоянием. Термическая обработка данного сплава по режиму ГИПЗ+Т6 привела к

повышению пластичности сплава более 2,5 раз по сравнению как с исходным состоянием, так и после обработок по режимам ГИП1+Т6 и ГИП2+Т6. Следует отметить, что выбранный термический режим для ГИП3 (~547 °С) не является критичным для никалина АЦ6Н0,5Ж, температура солидус которого при 100 МПа (~580 °С) позволяет дополнительно повысить на 20-30 градусов температуру баротермической обработки сплава.

Для никалина АЦ6Н4 обработка по режиму ГИП3+Т4 привела к повышению показателя пластичности сплава на ~15 % по сравнению как с исходным состоянием, так и после обработок по режимам ГИП1+Т4 и ГИП2+Т4. Существенного повышения пластичности данного сплава удалось достичь после обработки по режиму ГИП3+Т6. Показатель пластичности никалина повысился более 4,5 раз по сравнению с исходным состоянием, и в 1,5 раза по сравнению с обработкой по режиму ГИП1+Т6.

Помимо описанных эффектов, ГИП-обработка способствует значимому повышению воспроизводимости результатов механических испытаний. Из табл. 4 можно видеть, что разброс значений свойств отливок после ГИП не превышает 5 %.

Жидкофазное горячее изостатическое прессование. Классический процесс ГИП имеет высокую стоимость, и для некоторых производств ценовые ограничения могут делать его нецелесообразным. Для снижения стоимости баротермической обработки алюминиевого литья, в последнее время в мире идет разработка и апробация метода жидкофазного горячего изостатического прессования (ЖГИП), который позволяет использовать для баротермической обработки обычные гидравлические прессы, что позволяет сократить время рабочего цикла и уменьшить затраты на обработку.

В качестве материала исследований был выбран сплав АЦ6Н0,5Ж полученный литьем в металлическую форму. Все отливки подвергали двухступенчатому гомогенизационному отжигу. Часть образцов после гомогенизации подвергли закалке в воде с последующим старением по режиму Т6. Остальные образцы перед упрочняющей термообработкой были предварительно подвергнуты ЖГИП-обработке.

Баротермическую обработку осуществляли в изотермическом штамповом блоке, установленном на гидравлический пресс с номинальным усилием 4000 кН. Для получения сравнительных данных были выбраны два режима ЖГИП: 1) $t_1=490$ °С, $P_1=120$ МПа, $\tau_1=2$ мин (ЖГИП1); 2) $t_2=510$ °С, $P_2=120$ МПа, $\tau_2=2$ мин (ЖГИП2).

Металлографические исследования показали, что в материале, предварительно подвергнутом ЖГИП, происходит значительное снижение пористости. В отливках,

прошедших баротермическую обработку, объемная доля пор уменьшилась в 10 раз по сравнению с образцами после стандартной термической обработки. Наблюдаемые после ЖГИП поры имеют преимущественно равноосную форму и размеры до 5 мкм (рис. 6).

Результаты механических испытаний на растяжение при комнатной температуре, а также испытаний на многоцикловую усталость отливок сплава АЦ6Н0,5Ж без ЖГИП (в состоянии Т6) и после ЖГИП и термической обработки по режиму Т6 представлены в табл. 5. Устранение усадочной пористости после ЖГИП-обработки привело к повышению предела прочности образцов на ~20 %, пластичности более чем в 6 раз и предела усталости в 1,5 раза. Следует отметить, что ЖГИП-обработка несколько уменьшает разброс экспериментальных точек при испытаниях на многоцикловую усталость.

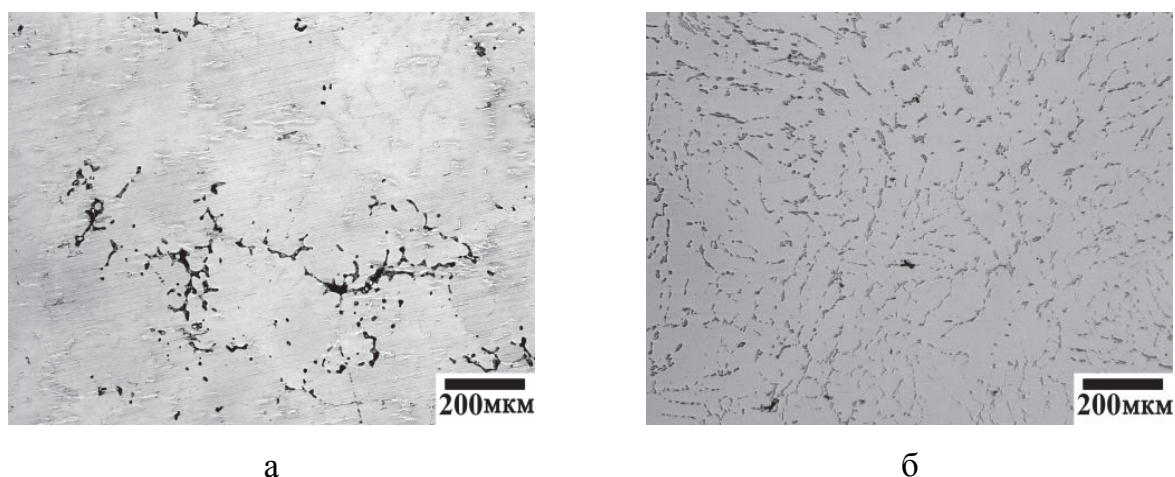


Рис. 6. Микроструктура сплава АЦ6Н0,5Ж: до ЖГИП (а); после ЖГИП (б)

Таблица 5

Механические свойства сплава АЦ6Н0,5Ж без ЖГИП (исходный) в состоянии Т6 и после ЖГИП и термической обработки по режиму Т6

Обработка	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	σ_{-1} , МПа	δ , %	НV
Т6	-	410	100	0,2	191
ЖГИП1+Т6	475	510	150	1,2	193
ЖГИП2+Т6	465	510	150	1,5	190

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. На базе термодинамических расчетов в программе Thermo-Calc построены фрагменты многокомпонентной фазовой диаграммы Al-Zn-Mg-(Cu)-Ni-Fe в области алюминиевого угла, с использованием которых оптимизирован состав перспективного экономнолегированного высокопрочного алюминиевого сплава АЦ6Н0,5Ж (средний состав Al-6%Zn-2,5%Mg-0,5%Ni-0,4%Fe). При этом: количество эвтектики ((Al)+Al₉FeNi) должно быть достаточно большим для обеспечения высоких литейных свойств, а кристаллизация сплава должна начинаться либо сразу с эвтектического превращения ((Al)+Al₉FeNi), либо с выделения первичных кристаллов (Al); выделение грубых первичных кристаллов фазы Al₃Fe недопустимо; кристаллизация сплава должна закончиться в оптимальной двухфазной области (Al)+Al₉FeNi ближе к границе (Al)+Al₉FeNi/(Al)+Al₉FeNi+Al₃Fe, что отвечает требованию экономнолегированности сплава (концентрация никеля должна быть минимальной, а железо максимальной).
2. На основе оптимизации состава никалина АЦ6Н0,5Ж получена высокая температура равновесного солидуса (~570 °С) сплава, что необходимо для проведения эффективного сфероидизирующего отжига. Сохранение состава базового твердого раствора обеспечивает получение значительного эффекта дисперсионного твердения как при естественном (Т4), так и при искусственном (Т6) старения.
3. Установлен двухступенчатый режим упрочняющей термообработки (120 °С-3 ч. + 160 °С-3 ч) сплава АЦ6Н0,5Ж, позволяющий на ~15 % превзойти предел прочности самого высокопрочного промышленности сплава АМ5 ($\sigma_b > 500$ МПа, $\sigma_{0,2} > 420$ МПа).
4. С использованием методики дифференциального баротермического анализа установлено, что избыточное давление в 100 МПа приводит к повышению температур фазовых превращений никалинов АЦ7НЖ, АЦ6Н0,5Ж и АЦ6Н4 с барическими коэффициентами в интервале 5-14 градусов/100 МПа, что требует учета при анализе фазовых диаграмм, построенных для атмосферного давления.
5. Показано, что ГИП-обработка отливок сплавов АЦ6Н0,5Ж, АЦ6Н4 и АМ5 приводит к практически полному устранению пористости (доля пористости снижается на порядок), при этом в процессе выдержки при температуре баротермической обработки происходит дополнительное улучшение морфологии частиц эвтектических фаз, и тем существеннее, чем выше температура ГИП.

6. Положительное влияние ГИП-обработки на структуру сплавов обуславливает значительное улучшение их механических свойств, в частности, предел прочности сплавов возрастает на 7-10 %, а показатель пластичности в 2-5 раза. Повышается воспроизводимость результатов механических испытаний (разброс значений свойств составил в среднем 5 %).
7. На примере никалина АЦ6Н4 показана эффективность применения закритических температур баротермической обработки сплавов (выше температуры равновесного солидуса сплава при атмосферном давлении) для достижения максимального эффекта ГИП с увеличением показателя пластичности сплава в 4,5 раза по сравнению с исходным состоянием.
8. Установлено, что обработка отливок никалина АЦ6Н0,5Ж методом жидкофазного горячего изостатического прессования позволяет практически полностью удалить пористость (объемная доля пор снижается в 10 раз), и значительно повысить уровень механических свойств сплава: предел прочности повышается на ~20 %; показатель пластичности > 6 раз; предел усталости в 1,5 раза.

Основные публикации по теме диссертации:

1. Акопян Т. К., Золоторевский В. С., Хван А. В. «Расчет фазовых диаграмм систем Al-Cu-Zn-Mg и Al-Cu-Zn-Mg-Fe-Si». Цветная металлургия. 2013. № 3. С. 44-51.
2. Акопян Т. К., Падалко А. Г., Белов Н. А., Злобин Г. С., Баклан В. А. «Влияние повышенного давления на температуры фазовых превращений в высокопрочных алюминиевых сплавах системы Al – Zn – Mg – (Cu) – Ni – Fe». Цветные металлы. 2013. № 7. С. 81-87.
3. Акопян Т. К., Белов Н. А., Алабин А. Н., Злобин Г. С. «Расчетно-экспериментальное исследование фазового состава алюминиевых сплавов на основе системы Al-Zn-Mg-(Cu)-Ni-Fe». Металлы. 2013. № 4. С. 82-90
4. Акопян Т. К., Белов Н. А., Алабин А. Н., Злобин Г. С. «Расчетно-экспериментальное исследование старения литейных высокопрочных алюминиевых сплавов системы Al-Zn-Mg-(Cu)-Ni-Fe». Металлы. 2014. № 1. С. 70-76

5. Акопян Т. К. «Сравнительный анализ влияния горячего изостатического прессования и жидкофазного горячего изостатического прессования на структуру и механические свойства экономнолегированных высокопрочных алюминиевых сплавов нового поколения на базе системы Al-Zn-Mg-(Cu)-Fe-Ni». Тезисы докладов V международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», ИМЕТ РАН. Москва. 2013. С. 227-229.
6. Акопян Т. К., Белов Н. А., Кайбышев Р. О., Алабин А. Н. «Влияние жидкофазного горячего изостатического прессования на структуру и механические свойства нового высокопрочного экономнолегированного алюминиевого сплава АЦ6Н0,5Ж на базе системы Al-Zn-Mg-Cu-Ni-Fe». Тезисы докладов VII международной научно-практической конференции «Прогрессивные литейные технологии», НИТУ МИСиС. Москва. 2013. С. 103-108.
7. Акопян Т. К. «Влияние горячего изостатического прессования на физико-механические свойства экономнолегированных высокопрочных алюминиевых сплавов нового поколения на базе системы Al-Zn-Mg-(Cu)-Ni-Fe», Тезисы докладов X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", ИМЕТ РАН. Москва. 2013. С. 437-438.
8. Акопян Т. К., Падалко А. Г., Белов Н. А. «Влияние барической составляющей на физические и механические свойства новых высокопрочных литейных алюминиевых сплавов на базе системы Al-Zn-Mg-Cu-Ni-Fe». Тезисы докладов VII международной научно-практической конференции «Прогрессивные литейные технологии», НИТУ МИСиС. Москва. 2013. С. 97-102.