

УДК 669.018.28

**Ю. В. Мильман, Н. П. Захарова, Н. А. Ефимов, А. А. Музыка,
В. А. Гончарук, Н. И. Даниленко**

**ВЛИЯНИЕ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ И ВИДА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ВЫСОКОПРОЧНЫХ
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al–Zn–Mg–Cu**

Розглянуто вплив легування мікродобавками Sc, Zr, Mn і Cr, а також методів термічної обробки на механічні та корозійні властивості високоміцних сплавів, що деформуються, системи Al–Zn–Mg–Cu. Показано, що в прутках досліджених сплавів мікролегування обраними елементами призводить до істотного зростання механічних характеристик в порівнянні з базовим сплавом. Цей ефект пов'язаний з появою поряд з нанорозмірними частинками η-фази (MgZn₂) додаткової системи зміцнюючих частинок Al₃(Sc, Zr), когерентно пов'язаних з алюмінієвою матрицею. Для базового нелегованого складу максимальний рівень механічних властивостей після корозійного впливу забезпечують ступінчасті термообробки T7 та RRA. При легуванні Sc, Zr, Mn і Cr найбільш оптимальною термообробкою є більша проста обробка T6, яка на відміну від багаступінчастого старіння забезпечує в легуваному сплаві формування більш дрібної структури з рівномірним розподілом зміцнюючих частинок.

Ключові слова: алюмінієві сплави, термічна обробка, механічні властивості, корозія.

Высокопрочные сплавы системы Al–Zn–Mg–Cu обладают уникально высоким уровнем механических свойств среди деформируемых алюминиевых сплавов и находят широкое применение во многих областях промышленности, особенно в авиации. В настоящее время, активно ведутся научные исследования, направленные на дальнейшее совершенствование их эксплуатационных свойств.

Сплавы такого типа упрочняются благодаря дисперсному твердению во время проведения термомеханической (ТМО) и термической (ТО) обработок полуфабрикатов. Известно, что состав, морфология, размер и количество упрочняющих частиц, кинетика их выделения находятся в прямой связи с составом сплава и режимами ТМО и ТО. Одним из перспективных направлений улучшения физико-механических и эксплуатационных характеристик сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu является их комплексное легирование с использованием переходных (ПМ) и редкоземельных металлов (РЗМ), а также скандия. [1, 2].

Вопрос коррозионной стойкости алюминиевых сплавов всегда находился в центре внимания организаций, разрабатывающих алюминиевые сплавы. При изучении коррозионной стойкости алюминиевых конструкционных сплавов важно оценить весь комплекс механических свойств, которые могут изменять-

© Мильман Юлій Вікторович, член-кореспондент НАН України, завідуючий відділом Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Захарова Наталія Петрівна, Ефимов Микола Олександрович, Музыка Олексій Олександрович, Гончарук Віктор Анатолійович, Даниленко Микола Іванович, наукові співробітники цього ж інституту.

ся при коррозионном воздействии. При этом считается рациональным даже небольшое снижение прочностных показателей за счет повышения коррозионной стойкости сплава [3]. Одним из путей повышения химической стойкости материалов является увеличение склонности к пассивации и к повышению стабильности пассивного состояния. Необходимо отметить, что именно малые добавки редкоземельных металлов и скандия (0,2–0,3 ат. %) модифицируют структуру, нейтрализуют вредное влияние неметаллических примесей, значительно повышают механические и технологические свойства различных сплавов. Все это делает применение скандия и редкоземельных металлов экономически оправданным [1, 4]. Наряду с микролегированием ПМ и РЗМ, для эффективной борьбы с коррозией деформируемых алюминиевых сплавов необходимо правильно выбирать режимы термической обработки [5].

Цель исследования — изучение влияния микролегирования комплексами Sc + Zr и Sc + Zr + Mn + Cr, а также методов ТО на механические и коррозионные свойства высокопрочных алюминиевых сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu.

Материалы и методика исследований

Исследуемые деформируемые алюминиевые сплавы системы Al–Zn–Mg–Cu подвергали следующей ТМО: слитки весом 2 кг экструдировали при 350 °С на пруток методом двойной экструзии с $\mu = 58$ в соответствии с технологией подробно описанной в [4]. Составы экспериментальных сплавов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исследуемых сплавов % (мас.)

№	Zn	Mg	Cu	Zr	Sc	Cr	Mn
1	9	2,7	2,3				
2	9	2,7	2,3	0,15	0,3		
3	9	2,7	2,3	0,15	0,25	0,2	0,3

Образцы для последующих испытаний обрабатывали в соответствии со следующими режимами ТО (режимы приведены в соответствие с международной маркировкой):

T6 (закалка в воду от 465 °С + отжиг 120 °С в течении 24 ч); RRA (закалка в воду от 465 °С + отжиг 120 °С в течении 24 ч + выдержка при 170 °С в течении 50 мин. + отжиг 120 °С в течении 24 ч); T7 (закалка в воду от 465 °С + отжиг 96 °С в течении 4 ч + отжиг 160 °С в течении 8 ч). На основании данных [1] предварительный гомогенизационный отжиг не проводили.

Испытания на коррозионную стойкость проводили путем механических испытаний на растяжение образцов до и после выдержки в растворе 3% NaCl в течение 90 суток [6], что позволяет оценить снижение общей несущей способности материала, как из-за общей коррозии, так и вследствие снижения прочностных и пластических свойств, вызываемых местной коррозией, охрупчиванием металла, при насыщении продуктами коррозии, влиянием поверхностно-адсорбционного эффекта [7].

Механические испытания на растяжение образцов из исследуемых сплавов проводили на испытательной машине 1246 типа INSTRON (ско-

II. Результати наукових досліджень

рость деформации у 10^{-3} с^{-1}) с записью кривой деформации. Структуру сплавов и распределения химических элементов изучали в оптическом микроскопе МИМ-9 и просвечивающем электронном микроскопе (ПЕМ) JEOL - 100CX.

Результаты

В слитках базового состава 1 при кристаллизации формируется довольно грубая неравномерная дендритная структура (рис. 1, а). Легирование сплава комплексами (Zr + Sc) и (Zr + Sc + Cr + Mn) приводит к существенному изменению структуры: в слитках формируется структура из небольших (15–25 мкм) равномерных зерен (рис. 1, б).

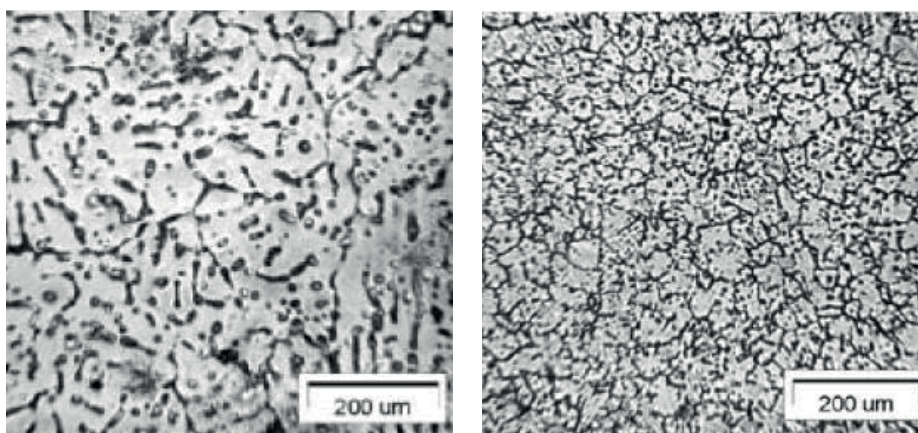


Рис. 1. Структуры слитков исследуемых сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu: а — сплав 1; б — сплав 2

Характер структуры базового сплава после всех трех видов ТО слабо изменяется (рис. 2, а). Прочность сплава Al-Zn-Mg-Cu, обеспечивается упрочняющими наноразмерными частицами — η -фазы (MgZn_2), преимущественно расположенными по границам зерен (рис. 2, б). Изучение границ зерен близких к плоскости фольги показало, что после всех трех ТО, в отличие от результатов [8], не наблюдается существенного различия в размерах упрочняющих частиц η -фазы.

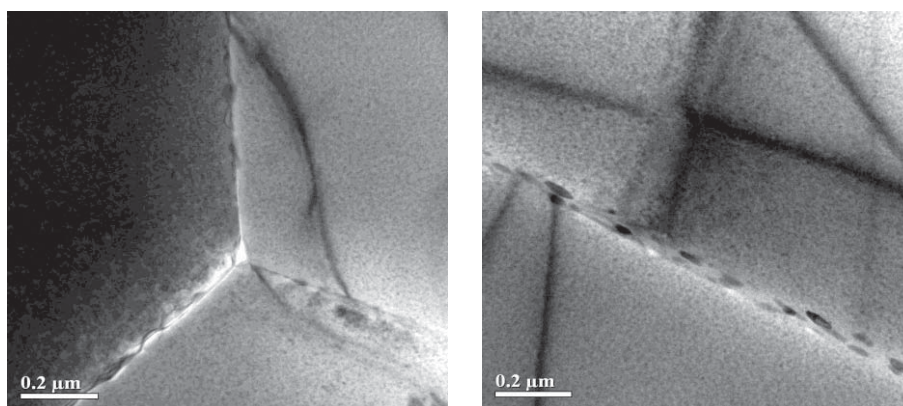


Рис. 2. Тонкая структура сплава Al-9Zn-2,7Mg-2,3Cu

Режимы Т6 и Т7 обеспечивают максимальные значения прочности базового сплава. Различия проявляются в меньшей величине $\sigma_{0,2}$ и большей пластичности до разрушения при режиме Т6. Значения σ_B прутка базового сплава после режима RRA уступают значениям, полученным после Т6 и Т7. Однако, после выдержки в 3% NaCl именно режим RRA обеспечивает прутку базового состава наилучшее сочетание прочности и пластичности. Значения $\sigma_{0,2}$ и σ_B после RRA практически не уступают значениям которые обеспечивает режим Т7, а удлинение до разрушения после RRA превосходит значения Т7 в 1,5 раза. Известно, что величина δ наиболее чувствительна к питтинговой и межкристаллитной коррозии [7]. Значение δ после Т6 совпадает с RRA, однако уровень прочностных характеристик $\sigma_{0,2}$ и σ_B при этом значительно ниже (табл. 2).

Легирование базового сплава Sc и Zr приводит к появлению дополнительного ансамбля упрочняющих частиц в структуре сплава Al–Zn–Mg–Cu. В этом случае, кроме η -фазы в алюминиевой матрице формируются наноразмерные частицы $Al_3(Sc, Zr)$. Фаза $Al_3(Sc, Zr)$ имеет кристаллическую решетку типа $L1_2$ и когерентно связана с матрицей алюминия [1]. Такие частицы располагаются как в границах, так и в теле зерен, где они имеют характерный контраст (рис. 3, г).

Таблица 2

Механические свойства сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu до и после коррозионных испытаний при различных режимах ТО

№ сплава	Вид ТО	После ТО			После выдержки в 3% NaCl		
		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
1	Т6	530	615	18	471	567	11,0
	RRA	545	575	15,4	520	584	10,67
	Т7	568	615	12,0	529	600	6,4
2	Т6	718	803	11	698	777	9,8
	RRA	778	796	8,8	717	759	9,0
	Т7	718	761	11,2	708	736	8,9
3	Т6	765	810	12	692	764	11,5
	RRA	732	777	12	711	742	9,0
	Т7	647	687	11,2	630	684	9,7

Сравнение механических свойств сплавов 1 и 2 позволяет заключить, что легирование Zr и Sc приводит к существенному повышению прочностных характеристик по сравнению с базовым составом (табл. 2). Максимальные прочностные характеристики, обеспечивают обработки Т6 и RRA. Максимальное значение пластичности достигается после Т6. Значения $\sigma_{0,2}$ и σ_B после Т7 несколько ниже при пластичности на уровне Т6. Согласно ПЭМ-исследованиям (рис. 3, а, б, в) можно сделать заключение, что в спла-

II. Результати наукових досліджень

ве Al-9Zn-2,7Mg-2,3Cu-0,15Zr-0,3Sc после обработки T7 зеренная структура крупнее чем после T6 и RRA.

Известно, что все элементы, традиционно вводимые в сплав Al-Zn-Mg-Cu, в определенной степени сдвигают потенциал коррозии в положительную сторону [9], что ухудшает коррозионные свойства. Однако согласно [10] введение Sc и Zr в качестве легирующих добавок положительно влияют на коррозионную стойкость материала.

Проведенные испытания показали (табл. 2), что в сплаве Al-9Zn-2,7Mg-2,3Cu-0,15Zr-0,3Sc максимальный уровень механических свойств после коррозии, обеспечивает обработка T6. При этом на величину $\sigma_{0,2}$ после коррозии вид термообработки влияния не оказывает.

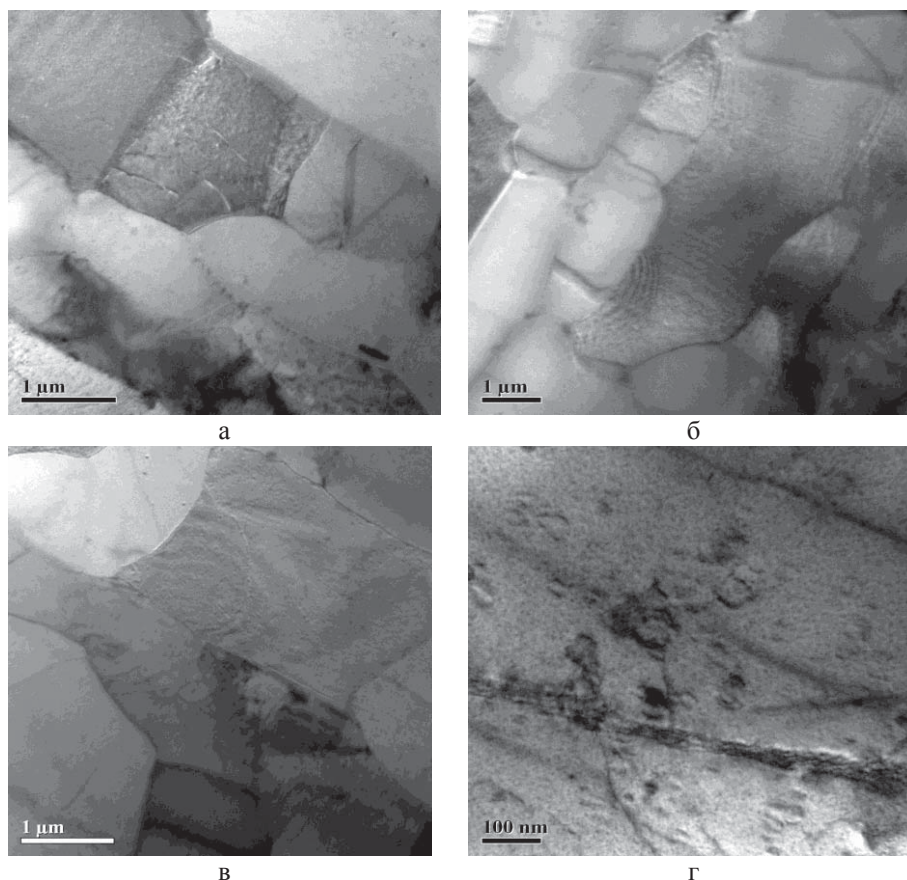


Рис. 3. Тонкая структура сплава Al-9Zn-2,7Mg-2,3Cu-0,15Zr-0,3Sc после различных режимов ТО: а — T6; б — RRA; в — T7; г — вторичные упрочняющие частицы $Al_3(Sc, Zr)$ в сплаве выделившиеся в матрице после ТО по режиму T7

Для дальнейшего повышения коррозионного сопротивления сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu, базовый состав наряду со Sc и Zr был легирован Mn и Cr. Согласно [11] легирование Mn и Cr приводят к повышению стабильности пассивного состояния алюминиевых сплавов. Кроме того, присутствие Mn снижает вредное влияние примесей за счет образования интерметаллидов типа Al(Mn, Fe) с достаточно отрицательным электродным потенциалом. Позитивное влияние хрома на коррозионную стойкость объ-

ясняется также как высоким средством хрома с кислородом, так и исключительно высокой устойчивостью хрома к питтинговой коррозии.

Совместное влияние комплексов (Sc + Zr) и (Mn + Cr) на коррозионную стойкость деформируемых сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu с высоким содержанием Zn в настоящее время исследовано недостаточно. Электрохимическая коррозия сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu с содержанием Zn 7,6% (мас.) после легирования Sc, Zr, Mn и Cr исследована в [12].

Типичные структуры сплава Al–9Zn–2,7Mg–2,3Cu–0,3Mn–0,15Zr–0,25Sc–0,2Cr после различных видов термообработок приведены на рис. 4. Видно, что после T6 в сплаве формируется наиболее мелкозернистая структура. Изображение в темном поле демонстрирует достаточно равномерное распределение частиц Al₃(Sc, Zr) по телу зерен.

Структура, формирующаяся в сплаве, после RRA имеет такой же характер с несколько большим размером зерен. Старение по режиму T7 приводит к формированию продолговатых неравномерных зерен. Микрорентгеноспектральный анализ показывает, что Cr и Mn входит в состав практически всех упрочняющих частиц.

Максимальный уровень прочностных характеристик среди исследуемых сплавов достигнут в прутках сплава Al–9Zn–2,7Mg–2,3Cu–0,3Mn–0,15Zr–0,25Sc–0,2Cr после обработки T6 (табл. 2). Этому способствует мелкозернистая структура сплава с равномерным распределением упрочняющих частиц по телу и границам зерен (рис. 4, а, б). Также такой тип структуры оказывается наиболее предпочтителен для сохранения высокого уровня прочностных характеристик после коррозионных испытаний. Структура, состоящая из крупных вытянутых зерен, сформированная поле T7 (рис. 4, г), для данного сплава обеспечивает существенно более низкий уровень механических свойств как до, так и после выдержки в коррозионной среде.

Анализ механических свойств исследуемых сплавов позволяет заключить, что для базового состава максимальный уровень прочностных характеристик как до, так и после коррозионных испытаний обеспечивает обработка T7 (табл. 2). После коррозии наилучшее соотношение прочности и пластичности обеспечивает режим RRA, что неоднократно отмечалось в литературе [13 и др.].

В сплаве 2, легированном Sc и Zr, лучшие механические свойства после коррозии наблюдаются после обработки при режиме T6. Режим RRA не приводит к увеличению прочности и пластичности, хотя величина $\sigma_{0,2}$ несколько повышается. В максимально легированном сплаве 3, самая высокая прочность при наибольшей пластичности также достигается при режиме T6. Эта же обработка обеспечивает максимальный уровень прочности и пластичности после выдержки в 3% NaCl. Вообще же при всех исследуемых режимах термообработки легирование группами элементов (Sc + Zr) и (Sc + Zr + Mn + Cr) обеспечивает существенный рост механических характеристик и коррозионной стойкости по сравнению с базовым составом. В [14] показано, что скандий, взаимодействуя с растворами электролитов, образует оксид Sc₂O₃, который из-за малой растворимости в водных растворах накапливается на поверхности металла в виде тонкодисперсного слоя. Образующийся Sc₂O₃ усиливает защитное действие Al₂O₃ · nH₂O, процесс питтингообразования в легированном сплаве при этом также замедляется.

II. Результати наукових досліджень

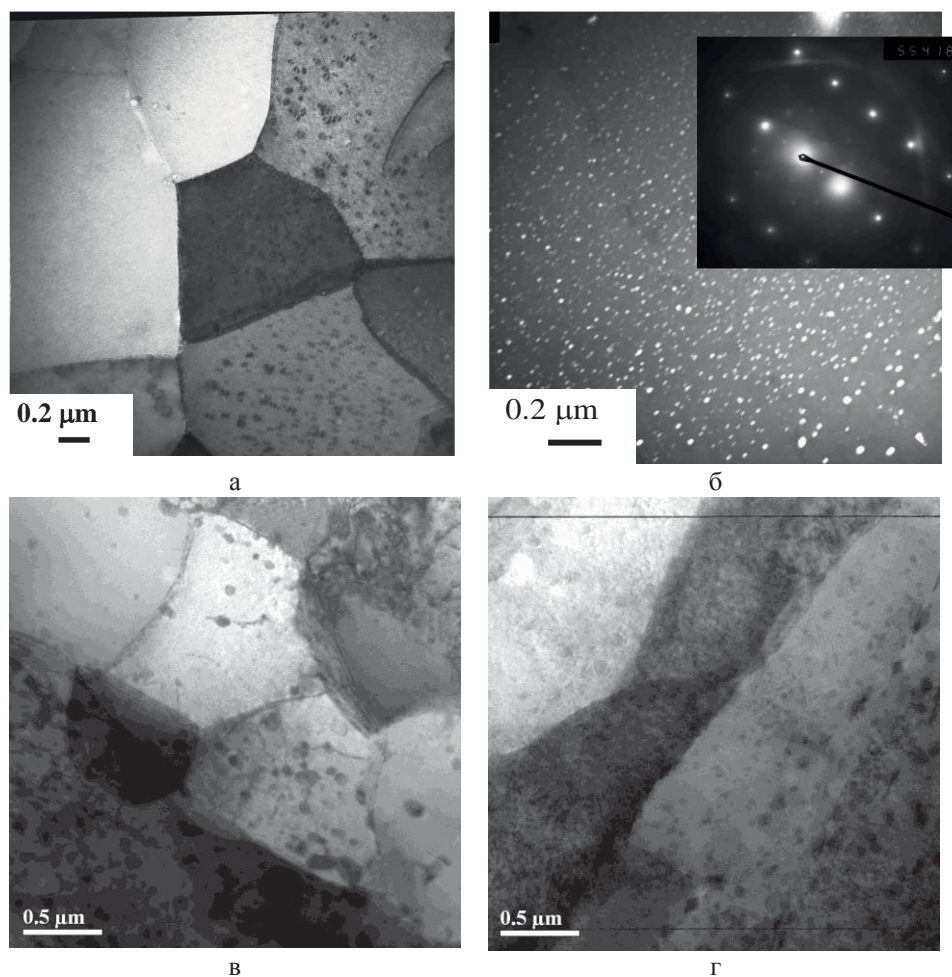


Рис. 3. Тонкая структура сплава Al-9Zn-2,7Mg-2,3Cu-0,15Zr-0,3Sc после различных режимов ТО: а — Т6; б — RRA; в — Т7; г — вторичные упрочняющие частицы $Al_3(Sc, Zr)$ в сплаве выделившиеся в матрице после ТО по режиму Т7

Величина катодного тока частицы Al_3Sc в растворе NaCl наименьшая по сравнению с чистым алюминием, Al_3Zr , Al_3Mn , Al_3Ti , поэтому их присутствие в сплаве не увеличивает риск протекания коррозии[9].

Выводы

В слитках исследуемых сплавов легирование комплексами (Zr + Sc) и (Zr + Sc + Cr + Mn) обеспечивает формирование более мелкой равномерной структуры.

Легирование деформируемых сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu группами элементов (Sc + Zr) и (Sc + Zr + Mn + Cr) приводит к существенному росту механических характеристик по сравнению с базовым сплавом. Этот эффект связан с появлением наряду с наноразмерными частицами η -фазы дополнительной системы упрочняющих частиц $Al_3(Sc, Zr)$, когерентно связанных с алюминиевой матрицей.

Показано, что легирование системы сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu комплексом (Sc + Zr + Mn + Cr) позволяет обеспечить максимально высокие механические свойства сплава после выдержки в 3% NaCl.

Для базового состава максимальный уровень механических свойств после коррозионных испытаний обеспечивают ступенчатые обработки T7 и RRA.

Впервые показано, что при легировании комплексами (Sc + Zr) и (Sc + Zr + Mn + Cr) самой оптимальной термообработкой как до, так и после коррозии является более простая обработка T6, которая в отличие от многоступенчатого старения обеспечивает в легированном сплаве формирование более мелкой зеренной структуры с равномерным распределением упрочняющих частиц.

Рассмотрено влияние легирования микродобавками Sc, Zr, Mn и Cr, а также методов термической обработки на механические и коррозионные свойства высокопрочных деформируемых сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu. Показано, что в прутках исследованных сплавов микролегирование выбранными элементами приводит к существенному росту механических характеристик по сравнению с базовым сплавом. Этот эффект связан с появлением наряду с наноразмерными частицами η-фазы (MgZn₂) дополнительной системы упрочняющих частиц Al₃(Sc, Zr), когерентно связанных с алюминиевой матрицей. Для базового нелегированного состава максимальный уровень механических свойств после коррозионного воздействия обеспечивают ступенчатые термообработки T7 и RRA. При легировании Sc, Zr, Mn и Cr самой оптимальной термообработкой является более простая обработка T6, которая в отличие от многоступенчатого старения обеспечивает в легированном сплаве формирование более мелкой структуры с равномерным распределением упрочняющих частиц.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, термическая обработка, механические свойства, коррозия.

The effect of microalloying by Sc, Zr, Mn and Cr, as well as methods of heat treatment on the mechanical and corrosion properties of high-strength wrought Al–Zn–Mg–Cu alloys were considered. It is shown that in the rods made of the investigated alloys the microalloying with selected elements leads to a substantial increase in mechanical characteristics as compared with the base alloy. This effect is explained by appearance of additional system of Al₃(Sc, Zr) strengthening particles coherently bonded with the aluminum matrix, along with nanoparticles of η-phase (MgZn₂). The multistage T7 and RRA heat treatment provide the maximum level of mechanical properties of base unmodified alloy of base unmodified alloy after corrosive effects. After alloying by Sc, Zr, Mn and Cr the most optimum heat treatment is more simple heat treatment T6. Contrary to the multistage aging, the T6 heat treatment provided formation of fine microstructures with uniform distribution of strengthening particles in the alloyed alloys.

Keywords: aluminum alloys, heat treatment, mechanical properties, corrosion.

1. Milman Yu. V. Scandium-effect on increasing mechanical properties of aluminum alloys // High Temperature Materials and Processes. – 2006. – Vol. 25, No. 1–2. – P. 1–10.

II. Результати наукових досліджень

2. *Елагин В. И.* Пути развития высокопрочных и жаропрочных конструкционных и жаропрочных конструкционных алюминиевых сплавов в XXI столетии // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2007. – № 9. – С. 3–11.
3. *Тарановский С. В.* Строительные конструкции из алюминиевых сплавов. – М: ГСИ, 1963. – 292 с.
4. *Лоцко Д. В.* Структура и механические свойства сплава Al–Zn–Mg, легированного скандием и цирконием / Д. В. Лоцко, Ю. В. Мильман, А. И. Сирко, Н. А. Ефимов // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 1999. – Т. 21. – С. 9–16.
5. *Остапчук В. В.* Влияние термической обработки на склонность к межкристаллитной коррозии деформируемых алюминиевых сплавов / В. В. Остапчук, Н. И. Семишов // *Харьков «ХАИ»: Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов.* – 2011. – ISSN 1818-8052. – Вып. 1. – С. 96–101.
6. *Розенфельд И. Л.* Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. – М. Металлургия, 1966. – 347 с.
7. *Антипов В. В.* Закономерности влагопереноса в СИАЛах / В. В. Антипов, Старцев О. В., Сенаторова О. Г. // *Коррозия: материалы, защита.* – 2012. – № 3. – С. 13–18.
8. *Wu L. M.* Effects of Microstructure on the Mechanical Properties and Stress Corrosion Cracking of an Al–Zn–Mg–Sc–Zr Alloy by Various Temper Treatments. *Materials Transactions / L. M. Wu, W. H. Wang, Y. F. Hsu, S. Trong.* – 2007. – Vol. 48, No. 3 –P. 600–609.
9. *Cavanaugh M. K.* Investigating localized corrosion susceptibility arising from Sc containing intermetallic Al₃Sc in high strength Al-alloys / M. K. Cavanaugh, N. Birbilis, R. G. Buchheit, F. Bovard // *Scripta Materials* 56 – 2007. – P. 995–998.
10. *Вязовикина Н. В.* Новые высокопрочные коррозионно-стойкие сплавы алюминия / Н. В. Вязовикина, Ю. В. Мильман, А. И. Сирко // *Львів.* – 2002. – Проблеме корозії та проти корозійного захисту матеріалів. – Спеціальний випуск № 3. – С. 554–558.
11. *Савицкий Е. М.* Сплавы редкоземельных металлов / Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова. – М.:Изд-во АН СССР, 1962. – 270 с.
12. *Красовський М. О.* Електрохімічна корозія алюмінієвих сплавів систем Al–Zn–Mg–Cu, мікролегованих Sc, Zr, Cr, Mn, в водних розчинах NaCl / М. О. Красовський, В. О. Лавренко // *Луцьк: Міжвузівський збірник "НАУКОВІ НОТАТКИ".* – 2013. – № 41. – Ч. 1 – С. 138–142.
13. *Jin-feng L.* Mechanical properties, corrosion behaviors and microstructures of 7075 aluminium alloy with various aging treatments / L. Jin-feng, P. Zhuo-wei, L. Chao-xing Zhi et al. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* – 2008. – Vol. 18. – P. 755–762.
14. *Вязовикина Н. В.* Анодне розчинення і пасивація d-перехідних металів та їх сплавів у водних розчинах електролітів / Н. В. Вязовикина, Н. А. Крапивка, С. С. Пономарев // *Электрохимия.* – 1997. – Т. 33. – № 9. – С.10–28.