

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СЛИТКОВ И ТОНКИХ ПРОВОЛОК ИЗ СПЛАВОВ Al–Zr

© 2024 г. А. В. Комельков^а, А. В. Нохрин^{а, *}, А. А. Бобров^а, А. Н. Сысоев^а

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, просп. Гагарина, 23, корп. 3, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: nokhrin@nifti.unn.ru

Поступила в редакцию 02.12.2023 г.

После доработки 05.03.2024 г.

Принята к публикации 07.03.2024 г.

Исследован процесс выделения частиц Al_3Zr в литых сплавах Al–(0.25–0.4)вес.%Zr, изготовленных методом индукционного литья. Исследовано влияние концентрации циркония на параметры микроструктуры, твердость и удельное электросопротивление (УЭС) литых сплавов. Построены зависимости твердости и УЭС от времени отжига литых сплавов при 500°C. Определены параметры уравнения Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова для сплавов с разным содержанием Zr. Определены оптимальные режимы старения литых заготовок. Методом волочения изготовлены тонкие проволоки Ø 0.3 мм; исследована прочность, УЭС и твердость проволок в исходном состоянии и после термической обработки. Проведены испытания на термостойкость алюминиевых проволок по ГОСТ Р МЭК 62004-2014.

Ключевые слова: Al–Zr, электросопротивление, микротвердость, отжиг, диффузия

DOI: 10.31857/S0015323024060136, **EDN:** WQGAZM

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач материаловедения является разработка проводниковых алюминиевых сплавов с высокой прочностью, термической стабильностью и электропроводностью, которые могут быть использованы для изготовления тонких авиационных проводов [1–7]. В качестве перспективных материалов рассматриваются микролегированные переходными металлами (ПМ) и редкоземельными элементами (РЗЭ) алюминиевые сплавы, в которых при нагреве выделяются наночастицы интерметаллидов Al_3X со структурой $L1_2$ [8–12].

В настоящее время наиболее интенсивно изучается влияние Zr на свойства алюминиевых сплавов [8–10, 12, 13]. При распаде твердого раствора Al–Zr происходит выделение наночастиц Al_3Zr , благоприятно влияющих на механические свойства сплава [14]. Следует подчеркнуть, что цирконий рассматривается в качестве эффективной замены скандия, высокая цена лигатуры которого существенно препятствует применению сплавов Al–Sc в гражданской промышленности [10]. Цирконий входит в состав многих промышленных сплавов Al–Mg–Sc в качестве дополнительного легирующего элемента, обеспечивая дополнительное повышение твердо-

сти, прочности и температуры рекристаллизации [15].

В настоящее время наиболее исследованы сплавы с высоким (0.4–0.5 вес.%) содержанием циркония [16, 17]. Сплавы с пониженным содержанием циркония менее исследованы; это связано с тем, что уменьшение концентрации Zr приводит к заметному снижению интенсивности выделения частиц Al_3Zr [18, 19]. Для ускорения распада твердого раствора сплавы с 0.2–0.4%Zr дополнительно легируют различными ПМ или РЗЭ (Er, Hf, Yb и др.) [20, 21], что приводит к увеличению стоимости конечного изделия.

Растворимость циркония в алюминии мала даже при повышенных температурах, и при кристаллизации в сплавах Al–Zr происходит выделение первичных частиц Al_3Zr [14]. Это приводит к уменьшению концентрации циркония в твердом растворе и не позволяет достигнуть максимальной прочности и термической стабильности сплава Al–Zr. Отметим, что в сплавах Al–Zr часто наблюдается прерывистый распад твердого раствора, который сопровождается образованием крупных частиц игольчатой формы [12, 22], что также вызывает снижение прочности и термической стабильности неравновесной мелкозернистой структуры алюминия. Кроме

этого, крупные первичные частицы и частицы, образующиеся по механизму прерывистого распада, могут спровоцировать обрыв тонкой проволоки при волочении и нарушению технологического процесса его изготовления.

Цель работы — изучение влияния концентрации циркония на кинетику распада твердого раствора и свойства сплавов Al—Zr, а также исследование механических свойств и электропроводности тонких проволок, изготовленных из данных сплавов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выступали сплавы Al—0.25%Zr, Al—0.30%Zr, Al—0.35%Zr и Al—0.40%Zr. Здесь и далее концентрация Zr указана в вес.%, если ат.% не указаны особо.

Сплавы изготавливали методом литья с индукционным нагревом, из лигатуры Al—3%Zr и алюминия А99, с помощью литейной машины INDUTHERM VTC—200. Плавление компонентов производили в керамическом (SiO_2) тигле, кристаллизацию слитков осуществляли в медной изложнице $22 \times 22 \times 160$ мм. Перед плавкой, а также во время нагрева, проводили по 3 цикла продувки металла аргоном для его гомогенизации и рафинирования. Перемешивание расплава происходило индукционным способом. Мощность нагрева в печи — 4.5 кВт, температура расплава 800°C . Выдержка расплава перед разливкой составляла 20 мин. Время до расплавления компонентов составляло 7–7.5 мин; температура разливки составляла 800°C .

Слитки разрезали на образцы в соответствии с рис. 1. Контроль однородности слитков проводили путем изучения макроструктуры и свойств в сечениях №1–6 (см. рис. 1).

Из слитков методом ротационнойковки с использованием ротационно-ковочной машины

R5-4-21 НМР при комнатной температуре были изготовлены прутки диаметром 6 мм и длиной 1.3–1.5 м. Методом волочения при комнатной температуре с использованием цепного стана RODENT CGD-CE 1200 изготовлена проволока $\varnothing 0.3$ мм.

Исследование структуры сплавов проводили с использованием металлографического микроскопа Leica DM IRM и растрового электронного микроскопа (РЭМ) Jeol JSM—6490 с энергодисперсионным микроанализатором Oxford Instruments INCA-350. Электрополировку образцов осуществляли в течение 5 мин с использованием раствора CrO_3 в 85%-ой H_3PO_4 при напряжении 30 В и силе тока 3 А. Травление литых образцов проводили в течение 2 ч в растворе: глицерин — 60 мл, HF — 20 мл, HNO_3 — 15 мл. Травление торцов образцов проволок проводили в 50%-ном растворе HF в глицерине в течение 30 с.

Исследование твердости по Виккерсу (HV) проводили с помощью твердомера HVS-1000 (нагрузка 0.2 кгс). Средняя погрешность определения HV не превышала 10 МПа (здесь и далее под средней погрешностью результатов измерений подразумевается среднее арифметическое погрешностей для всех образцов, испытанных по данной методике). Микротвердость проволок измеряли на их торцах по методу Виккерса при нагрузке 0.025 кгс. Испытания на растяжение образцов проволок длиной 50 мм проводили при комнатной температуре, при скорости деформации 10 мм/мин. В процессе испытаний фиксировали диаграмму “напряжение σ — деформация ϵ ”, по которой определяли значения предела прочности σ_b и относительного удлинения до разрушения δ . Для получения статистически достоверных результатов проводили испытания не менее чем трех образцов в каждой серии. Сред-

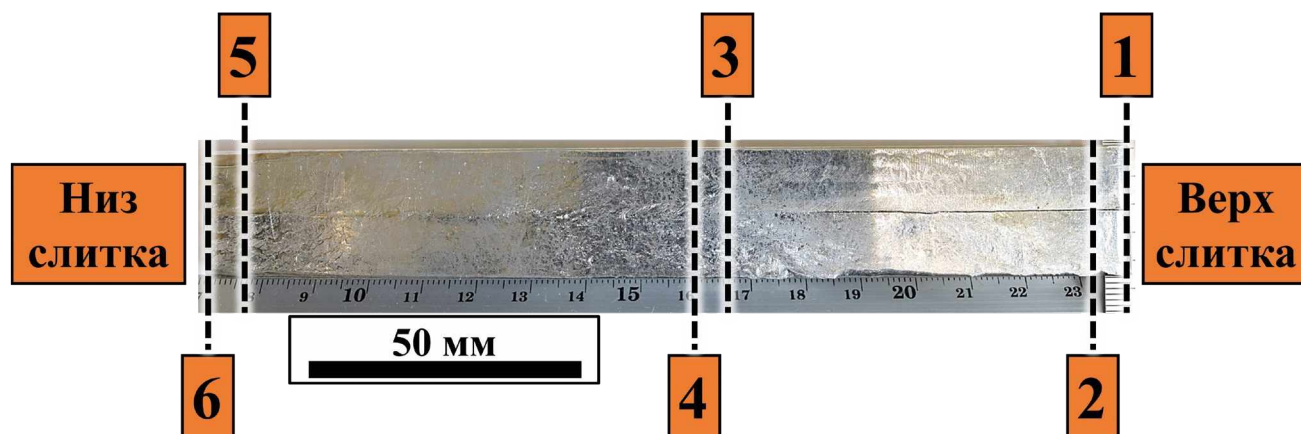


Рис. 1. Схема резки слитков.

няя погрешность определения предела прочности составляла 16 МПа, относительного удлинения до разрушения – 1.4 %. Фрактографический анализ изломов образцов после испытаний на растяжение проводили при помощи РЭМ Jeol JSM–6490.

С помощью вихретокового прибора СИГМА-ТЕСТ 2.069 измеряли удельную электропроводимость литых образцов на частоте 60 кГц. Электропроводимость измеряли без температурной компенсации, использовали метод квази-температуры. Электропроводность пересчитывали в удельное электросопротивление (ρ) при 20°C. Для измерения УЭС проволоки длиной

0.5 м использовали цифровой L–C–R измеритель Е7–8. Средняя погрешность определения УЭС литых сплавов и проволок составляла 0.01 и 0.03 мкОм·см соответственно.

Отжиг образцов литых сплавов и проволок проводили в муфельной электропечи ЭКПС-10.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и свойства литых сплавов

На рис. 2 приведена макроструктура сплавов с различным содержанием циркония. Цифрами обозначены сечения слитков (см. рис. 1).

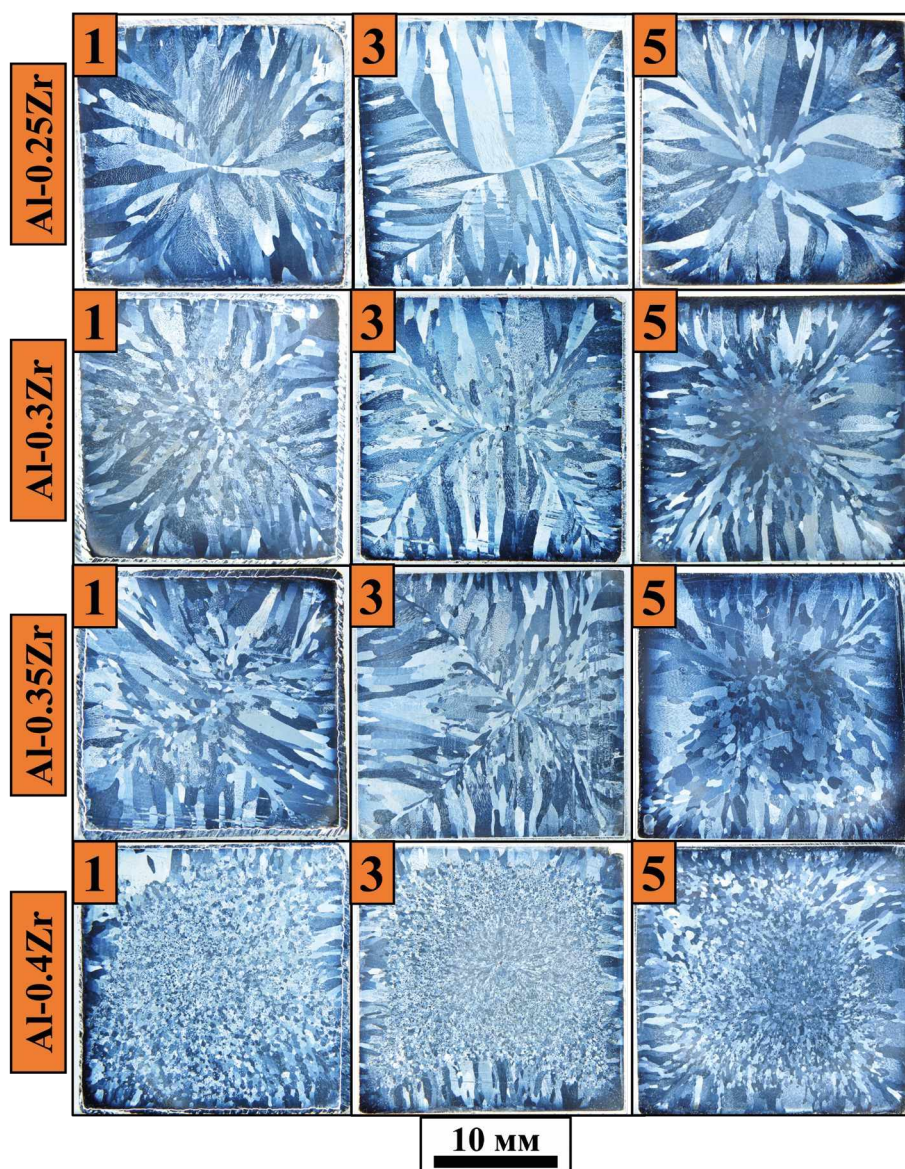


Рис. 2. Макроструктура образцов, вырезанных из слитков сплавов Al–Zr. Металлография.

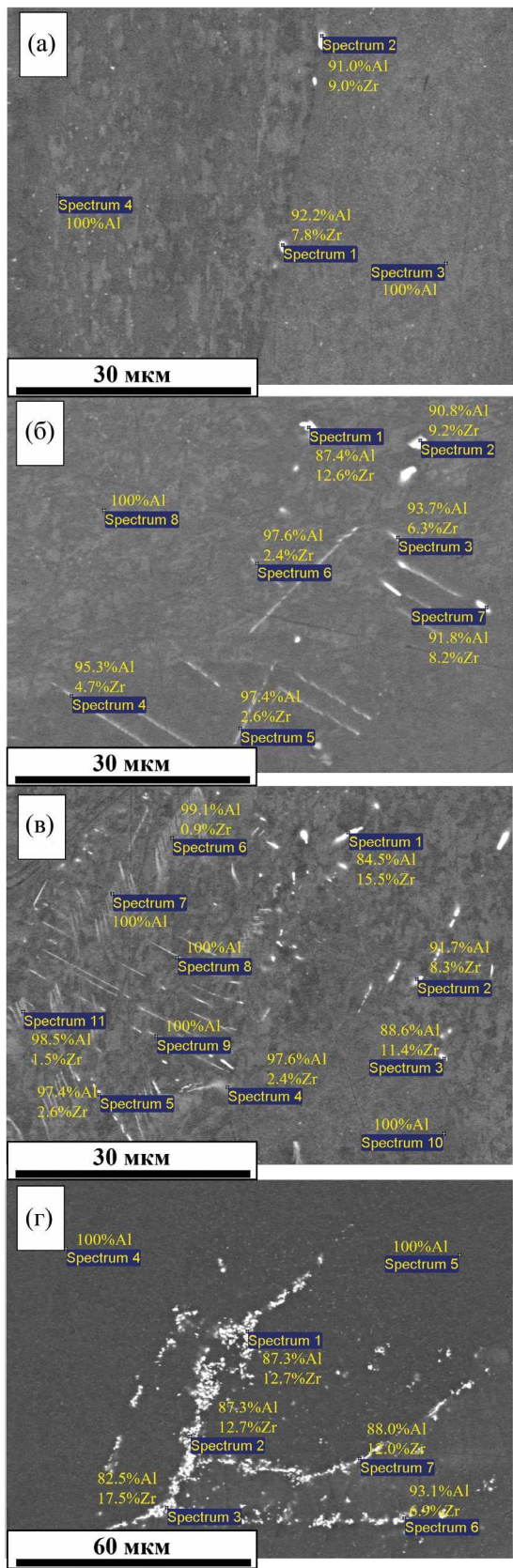


Рис. 3. Анализ состава первичных частиц в литых сплавах Al–0.25%Zr (а), Al–0.3%Zr (б), Al–0.35%Zr (в), Al–0.4%Zr (г). Состав частиц указан в вес.%. РЭМ.

Макроструктура сплавов с 0.25–0.35%Zr состоит из столбчатых кристаллов, направленных от края к середине слитка, и зоны равноосных зерен в центральной части. Размер равноосных зерен в центральной части слитка варьируется от долей миллиметра до 2 мм. Площадь шлифа, занятая равноосными зернами, увеличивается от 0% до ~70% при повышении содержания Zr от 0.25 до 0.4%. Длина столбчатых кристаллов варьируется от 1 до 13 мм, их ширина составляет не более 2 мм. При увеличении концентрации Zr наблюдается уменьшение длины столбчатых кристаллов. В сплаве Al–0.4%Zr наблюдается явно выраженное модифицирование макроструктуры слитков, которое традиционно связывают с влиянием первичных частиц на процесс кристаллизации слитка (см. [18, 23]). Первичные частицы при кристаллизации могут тормозить рост кристаллитов или служить дополнительными центрами кристаллизации. Наличие первичных частиц в структуре литых сплавов подтверждают результаты электронно-микроскопических исследований (рис. 3).

Энергодисперсионный микроанализ показал, что в состав выделившихся частиц входит Al и Zr (рис. 3), поэтому частицы могут быть определены как Al_3Zr .

Отклонение соотношения Al : Zr от стехиометрического правила Al_3Zr обусловлено, в первую очередь, большой областью возбуждения в точке падения электронного пучка, размер которой превышает диаметр анализируемой частицы. С увеличением содержания Zr объемная доля первичных частиц возрастает, а их морфология изменяется. В сплаве Al–0.25%Zr обнаружены частицы сферической формы, размер которых составляет несколько микрон (рис. 3а). В сплавах с 0.3 и 0.35%Zr присутствуют частицы сферической и вытянутой формы, длина которых достигает 30 мкм (рис. 3б, в). Наиболее крупные первичные частицы располагаются по границам зерен. В сплаве Al–0.4%Zr частицы образуют скопления размером до 100 мкм (рис. 3г).

В табл. 1 приведены усредненные по объему слитка значения микротвердости и УЭС сплавов в исходном состоянии.

Таблица 1. Микротвердость (HV) и УЭС (ρ) сплавов в исходном состоянии

Сплав	HV, МПа	ρ, мкОм·см	
		Измерение	Расчет
Al–0.25%Zr	214 ± 4	3.15 ± 0.01	3.11
Al–0.3%Zr	215 ± 5	3.23 ± 0.02	3.20
Al–0.35%Zr	212 ± 4	3.30 ± 0.01	3.29
Al–0.4%Zr	215 ± 5	3.35 ± 0.01	3.38

УЭС сплавов с 0.25–0.35%Zr в различных участках слитков почти не отличается — значения перекрываются доверительными интервалами. Таким образом, изготовленные слитки сплавов Al–(0.25–0.35)%Zr обладают высоким уровнем химической однородности. В верхней части слитка Al–0.4Zr зафиксировано снижение УЭС, что свидетельствует об определенной неравномерности распределения Zr в объеме слитка.

В слитках с 0.25–0.35%Zr наблюдается незначительная неоднородность распределения твердости, которая обусловлена неравномерностью зеренной макроструктуры сплавов в поперечном и продольном сечении слитка (рис. 2).

С повышением содержания циркония от 0.25 до 0.4% наблюдается возрастание УЭС от 3.15 до 3.35 мкОм·см; твердость сплава практически не изменяется и составляет ~215 МПа.

Для исследования термической стабильности твердого раствора Al–Zr проводили отжиги литых образцов при температуре 500°C. На рис. 4 приведены зависимости HV и УЭС литых сплавов от времени отжига при температуре 500°C.

Анализ представленных на рис. 4 графиков $\rho(t)$ показывает, что в процессе отжига наблюдается уменьшение УЭС всех исследованных сплавов. Величина УЭС сплавов Al–Zr при увеличении времени отжига стремится к УЭС чистого алюминия (~2.7 мкОм·см), но даже после отжига длительностью 353 ч оказывается больше этой

величины (на ~0.15 мкОм·см). Полученный результат свидетельствует о том, что значения УЭС сплавов после длительной выдержки при 500°C занимают промежуточное положение между значениями УЭС, соответствующими равновесной концентрации Zr в твердом растворе при данной температуре отжига, и значениями, соответствующими полному распаду твердого раствора Al–Zr. Максимальное изменение УЭС наблюдается для сплава Al–0.4%Zr ($\Delta\rho \sim 0.5$ мкОм·см). Интересно отметить, что твердость литых сплавов в процессе отжига изменяется слабо; увеличение HV составляет 5–20 %, наименьшее изменение наблюдается для сплава Al–0.4%Zr.

Структура и свойства проволоки

В табл. 2 приведены результаты измерения УЭС, пределов прочности и микротвердости проволок, изготовленных из сплавов Al–Zr в исходном состоянии (после волочения).

Таблица 2. УЭС (ρ), предел прочности (σ_b), микротвердость (HV) и относительное удлинение до разрушения проволок в исходном состоянии

Сплав	ρ , мкОм·см	σ_b , МПа	δ , %	HV , МПа
Al–0.25Zr	3.12 ± 0.02	197 ± 22	0.4 ± 0.1	460 ± 5
Al–0.3Zr	3.27 ± 0.05	203 ± 12	0.3 ± 0.1	473 ± 5
Al–0.35Zr	3.30 ± 0.03	210 ± 17	0.2 ± 0.1	464 ± 3
Al–0.40Zr	3.37 ± 0.03	226 ± 9	0.5 ± 0.2	456 ± 5

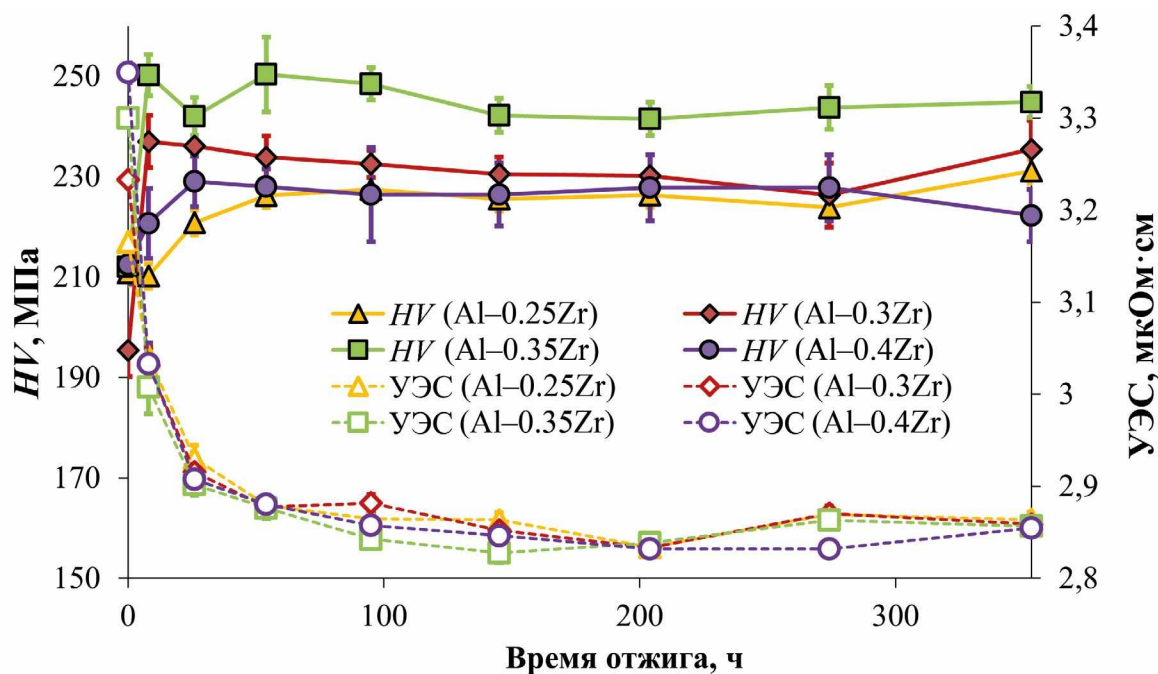


Рис. 4. Зависимость твердости (сплошные линии) и УЭС (пунктирные линии) литых сплавов Al–Zr от времени отжига при 500°C: треугольные маркеры — сплав Al–0.25%Zr, ромбовидные — Al–0.3%Zr, квадратные — Al–0.35%Zr, круглые — Al–0.4%Zr.

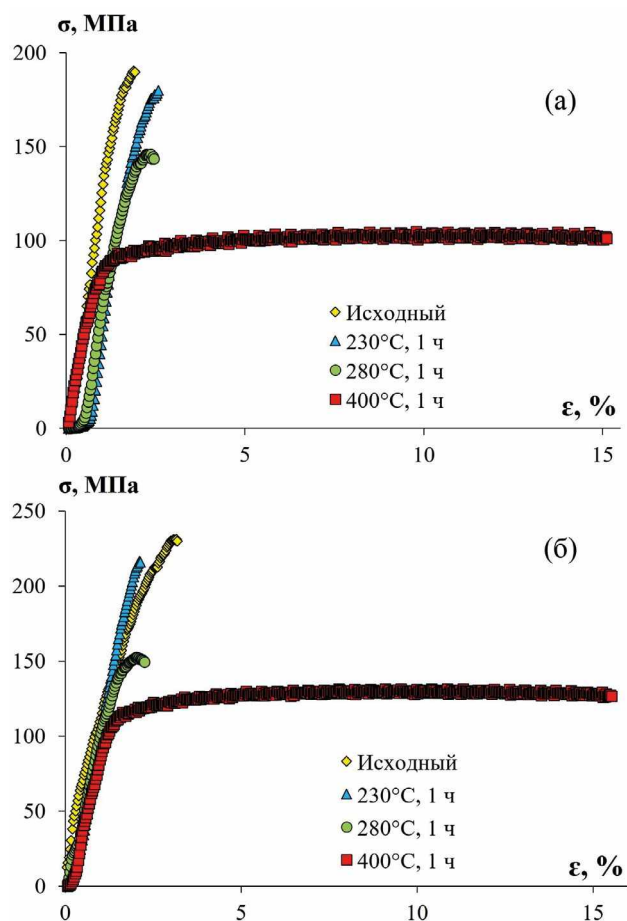


Рис. 5. Диаграммы растяжения проволоки из сплавов Al–0.25%Zr (а) и Al–0.4%Zr (б) в исходном состоянии и после термообработки.

Диаграммы растяжения $\sigma(\epsilon)$ неотожженных проволок имеют очень малую стадию равномерно-пластического течения (рис. 5). Такой вид кривых $\sigma(\epsilon)$ типичен для сильнодеформированных материалов. Увеличение содержания Zr приводит к незначительному повышению предела прочности проволок (табл. 2). Несмотря на малые значения относительного удлинения до разрушения, изломы образцов имеют вязкий характер (рис. 6).

УЭС проволок после волочения в пределах погрешностей совпадает с УЭС литых сплавов (табл. 1, 2). Этот результат свидетельствует о том, что вклад дислокаций и границ зерен в УЭС алюминия сопоставим с погрешностью измерения УЭС и мал по сравнению со вкладом атомов Zr в УЭС алюминия.

Для исследования термостойкости изготовленной проволоки проводились 1-часовые отжиги, моделирующие различные режимы эксплуатации алюминиевых проволок. В частности, в соответствии с ГОСТ Р МЭК 62004-2014, 1-часовые отжиги при 230, 280 и 400°C моделируют эксплуатацию алюминиевой проволоки в течение 400 ч при 180, 240 и 310°C, соответственно, или эксплуатацию в течение 350 400 ч при 150, 210 и 230°C соответственно.

В табл. 3 приведены результаты измерения УЭС, пределов прочности и микротвердости проволок после различных отжигов по ГОСТ Р МЭК 62004-2014.

Кривые растяжения для двух сплавов представлены на рис. 5. На диаграммах $\sigma(\epsilon)$ после

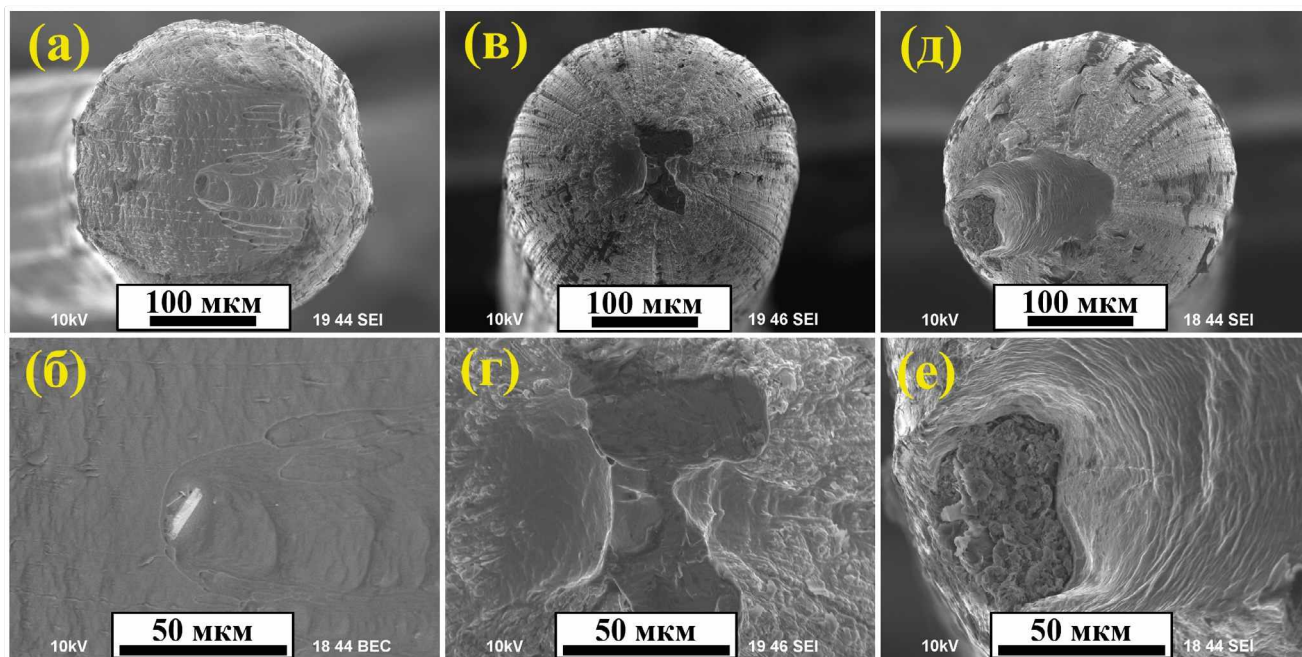


Рис. 6. Фрактографический анализ изломов проволок из сплава Al–0.4%Zr в состоянии после волочения (а, б) и после 1-часового отжига при 280°C (в, г) и проволоки из сплава Al–0.3%Zr после 1-часового отжига при 280°C. РЭМ.

Таблица 3. УЭС (ρ), предел прочности (σ_b) и микротвердость (HV) проволок после термообработки по ГОСТ Р МЭК 62004-2014

Сплав	Режим отжига	ρ , мкОм·см	σ_b , МПа	δ , %	HV , МПа
Al–0.25%Zr	230°C, 1 ч	3.09 ± 0.06	181 ± 26	0.4 ± 0.3	465 ± 7
	280°C, 1 ч	3.05 ± 0.09	138 ± 20	0.8 ± 0.3	453 ± 2
	400°C, 1 ч	2.99 ± 0.02	98 ± 14	14.7 ± 3.2	284 ± 7
Al–0.3%Zr	230°C, 1 ч	3.21 ± 0.13	178 ± 12	0.9 ± 0.3	473 ± 4
	280°C, 1 ч	3.13 ± 0.13	138 ± 13	1.1 ± 0.4	435 ± 4
	400°C, 1 ч	3.10 ± 0.04	111 ± 26	13.9 ± 8.6	339 ± 2
Al–0.35%Zr	230°C, 1 ч	3.23 ± 0.08	182 ± 3	0.7 ± 0.2	481 ± 4
	280°C, 1 ч	3.20 ± 0.09	158 ± 5	0.9 ± 0.1	458 ± 3
	400°C, 1 ч	3.09 ± 0.04	112 ± 22	10.7 ± 5.8	358 ± 3
Al–0.4%Zr	230°C, 1 ч	3.32 ± 0.08	213 ± 22	0.4 ± 0.2	486 ± 7
	280°C, 1 ч	3.19 ± 0.05	154 ± 7	1.3 ± 0.8	461 ± 5
	400°C, 1 ч	3.08 ± 0.02	118 ± 30	15.0 ± 1.4	369 ± 5

отжига появляется явно выраженная стадия устойчивого пластического течения; удлинение до разрушения проволок заметно повышается. Изломы отожженных образцов имеют вязкий характер (рис. 6), но следует отметить, что при испытаниях на растяжение также наблюдается преждевременное разрушение отожженного материала, которое, вероятно, связано с накоплением дефектов на крупных первичных частицах (см. рис. 3). Преждевременное разрушение является причиной большого разброса значений удлинения до разрушения (табл. 3). В случае отсутствия крупных первичных частиц отожженные сплавы Al–0.4Zr демонстрируют более высокую воспроизводимость результатов механических испытаний на растяжение [24]. При испытании на термостойкость наблюдается снижение УЭС (табл. 3), которое обусловлено процессом старения и уменьшением концентрации циркония в твердом растворе. Снижение предела прочности проволок связано с протеканием процессов рекристаллизации и роста зерен, что подтверждается фотографиями микроструктуры торцов проволок (рис. 7).

ГОСТ Р МЭК 62004-2014 устанавливает к алюминиевым проводам требование по минимальному пределу прочности после длительной эксплуатации ($\sigma_b \geq 143\text{--}223$ МПа). Современными разработчиками выдвигаются следующие требования к свойствам проволок после длительной эксплуатации при температуре 200°C – минимальный предел прочности должен быть не менее 160 МПа, относительное удлинение до разрушения не менее 8%. Анализ представленных в табл. 3 результатов показывает, что все проволоки выдержали испытания на термостойкость при температурах 230 и 280°C, которые моделировали длительную (350–400 ч) эксплуатацию при 150 и 210°C соответственно.

1-часовой отжиг при температуре 400°C приводит к снижению предела прочности ниже допустимых значений (143–223 МПа). Полученный результат означает, что проволоки из сплавов Al–Zr не рекомендуется длительно эксплуатировать при температурах более 210°C.

Литые сплавы

Проанализируем результаты исследований УЭС литых сплавов Al–Zr. Экспериментальные значения УЭС сплавов сопоставлялись с теоретическими значениями (ρ_{th}), рассчитанными в соответствии с правилом аддитивности [25, 26]:

$$\rho_{th} = \rho_{Al} + \Delta\rho_{Zr} X_{Zr}, \quad (1)$$

где $\rho_{Al} = 2.7$ мкОм·см – УЭС чистого алюминия; X_{Zr} – содержание Zr в сплаве (в ат. %); $\Delta\rho_{Zr} = 5.85$ мкОм·см/ат.% – изменение УЭС при увеличении концентрации Zr на 1 ат.% [25].

Уменьшение УЭС при отжиге обусловлено распадом твердого раствора и выделением вторичных частиц Al_3Zr (см. [8, 25, 26]). Анализ кинетики распада твердого раствора при отжиге может быть проведен с использованием уравнения Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова [26–29]:

$$f_v = f_{v0} \left[1 - \exp\left(-(t/\tau)^n\right) \right], \quad (2)$$

где f_{v0} – максимально возможная объемная доля частиц Al_3Zr , n – коэффициент скорости распада, зависящий от механизма выделения частиц, t – время отжига, τ – характерное время диффузионного процесса:

$$\tau = \tau_0 \exp(Q_1 / kT), \quad (3)$$

где τ_0 – предэкспоненциальный множитель, Q_1 – энергия активации процесса выделения частиц второй фазы, T – температура отжига (в К) [28, 29].

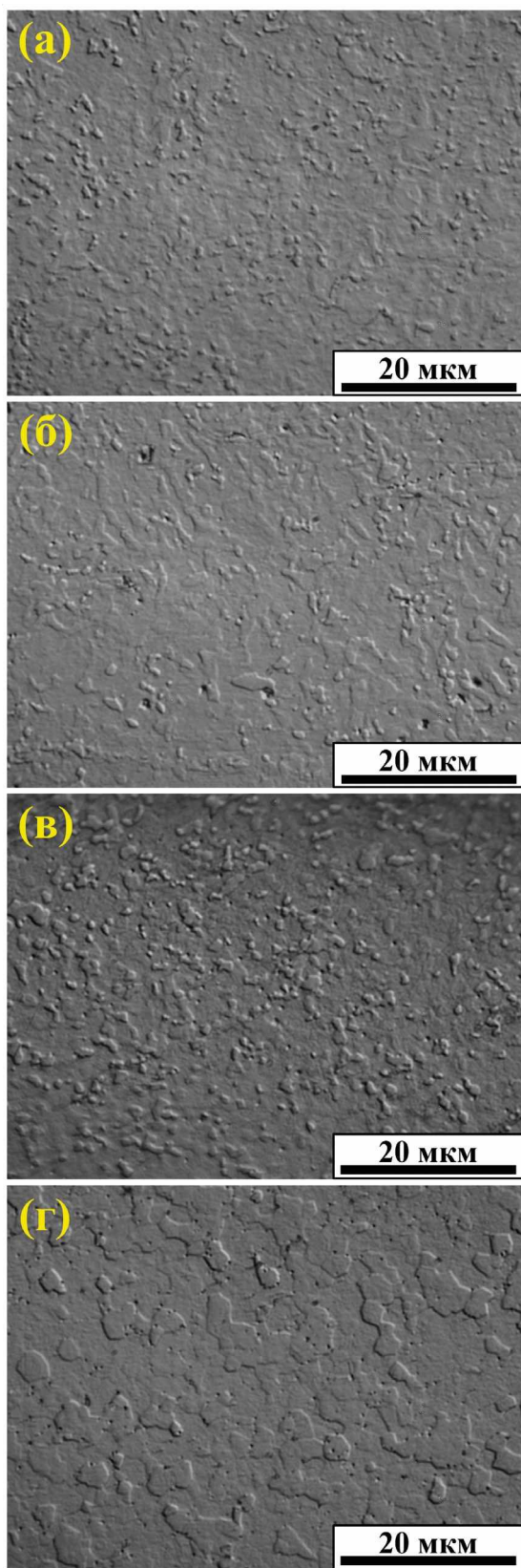


Рис. 7. Микроструктура проволоки из сплава Al-0.4%Zr в состоянии после волочения (а) и после часовых отжигов при температурах 230°C (б), 280°C (в), 400°C (г). Металлография.

Связь объемной доли выделившихся частиц с изменением УЭС $\Delta\rho(t, T)$ может быть представлена в виде:

$$f_v = \Delta\rho(t, T) / C, \quad (4)$$

где C — константа, зависящая от типа легирующих элементов и выделяющихся частиц [25, 29].

Величина коэффициента n в уравнении (2) зависит от механизма диффузии, контролирующего интенсивность процесса выделения частиц второй фазы [27–29]. В случае выделения частиц в объеме зерен — $n = 1.5$, по границам зерен — $n = 0.75$ –1, а в случае выделения частиц по ядрам решеточных дислокаций $n = 0.25$ –0.75 [28, 29].

Из рис. 8 видно, что зависимости $\ln(-\ln(1-\Delta\rho(t)/\Delta\rho_{\max})) - \ln(t)$ с хорошей точностью могут быть аппроксимированы прямыми линиями (коэффициент достоверности линейной аппроксимации $R^2 > 0.9$).

Это свидетельствует о корректности используемого подхода для оценки механизма распада твердого раствора в сплавах Al–Zr. Значения коэффициентов n приведены на рис. 8. Анализ результатов показывает, что при увеличении содержания Zr от 0.25 до 0.4% наблюдается уменьшение n от 0.42 до 0.24.

При интерполяции зависимостей УЭС от времени в координатах $\ln(-\ln(1-\Delta\rho(t)/\Delta\rho_{\max})) - \ln(t)$ величина свободного коэффициента прямой линии на рис. 8 равна $n \cdot \ln t$ (см. уравнение (2) и [26]). Величина характерного времени τ в соответствии с уравнением (3) зависит, в первую очередь, от эффективной энергии активации распада твердого раствора Q_1 . Из рис. 8 видно, что при увеличении содержания Zr величина свободного члена линейной функции уменьшается в ~ 2 раза (от 1.77 до 0.88–0.95). Поскольку величина коэффициента n при увеличении концентрации Zr от 0.25 до 0.4% уменьшается в ~ 1.6 раза (от 0.4 до 0.24), то можно сделать вывод, что в сплавах с повышенным содержанием циркония наблюдается снижение энергии активации распада Q_1 на ~ 10 –20% (при $\tau_0 = \text{const}$).

Как было показано выше, значения коэффициента $n = 0.25$ –0.75 характерны для случая выделения частиц по ядрам решеточных дислокаций (см. [29]). Следует отметить, что в случае крупнозернистых сплавов с малой плотностью дефектов (дислокаций) и малой протяженностью границ зерен сложно ожидать реализации гетерогенного выделения вторичных частиц. Подчеркнем также, что поскольку длительный отжиг происходит при температуре 500°C, то имеющиеся в материале дефекты кристаллического происхождения (дислокации, вакансии) также должны достаточно быстро исчезать.

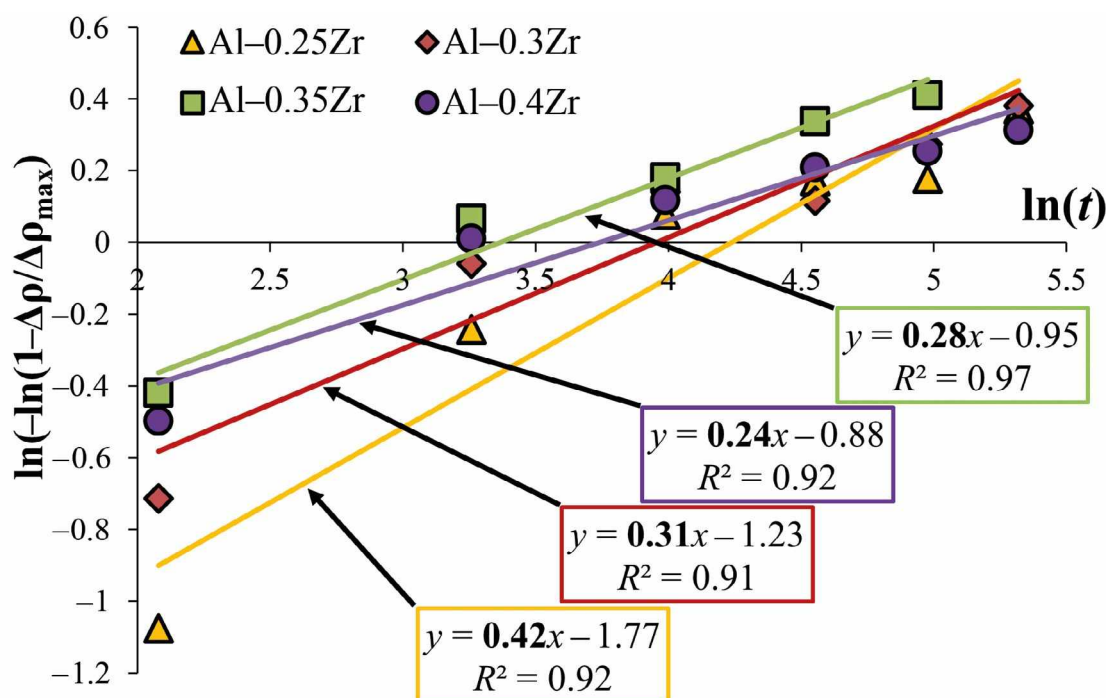


Рис. 8. Зависимость изменения УЭС от времени отжига при 500°C сплавов Al–Zr в двойных логарифмических координатах $\ln(-\ln(1-\Delta\rho(t)/\Delta\rho_{\max})) - \ln(t)$.

В связи с этим можно предположить, что низкие значения коэффициента n обусловлены влиянием крупных первичных частиц, образующихся при кристаллизации сплава. В случае отсутствия первичных частиц, энергия, затрачиваемая на образование при отжиге вторичных частиц, расходуется, в том числе, на образование межфазной границы. В случае образования большой объемной доли наночастиц Al_3Zr (см., например, [30]) расход энергии на образование межфазной границы может быть достаточно большим. В связи с этим выделяющимся при отжиге дисперсным частицам энергетически более выгодно присоединяться к крупным интерметаллидам кристаллизационного происхождения. Это приводит к снижению энергии, необходимой для образования вторичной частицы. В пользу данного предположения косвенно свидетельствует наблюдаемое в эксперименте уменьшение энергии активации Q_1 , а также малое изменение твердости при отжиге (см. рис. 4).

Мелкозернистая проволока

По результатам исследований была построена диаграмма “УЭС – предел прочности” (рис. 9). Из табл. 3 и рис. 9 видно, что при нагревании мелкозернистой проволоки из сплавов Al–Zr наблюдается одновременное снижение УЭС и предела прочности. Отметим, что с повышением содержания циркония в сплаве уменьшение УЭС

($\Delta\rho$) проволоки возрастает. После отжига 400°C, 1 ч УЭС проволоки с 0.25, 0.3, 0.35 и 0.4%Zr снижается на $\Delta\rho = 0.13, 0.17, 0.21$ и 0.29 мкОм·см, соответственно (см. табл. 2, 3).

Изменение УЭС при отжиге превышает вклад дефектов (дислокаций, границ зерен) в УЭС металла, который обычно составляет ~ 0.05 мкОм·см [25, 26]. В соответствии с уравнениями (1) и (4) это означает, что при отжиге проволоки с повышенным содержанием циркония наблюдается увеличение объемной доли выделяющихся частиц Al_3Zr . Известно, что выделение частиц Al_3Zr в материале со стабильным размером зерна приводит к повышению предела прочности [9, 13]. Отметим также, что величина изменения предела прочности ($\Delta\sigma_b$) при этом остается постоянной ~ 90 –110 МПа и практически не зависит от содержания циркония (разброс значений σ_b при испытаниях на растяжение оказывается больше возможного влияния концентрации Zr на предел прочности отожженной проволоки). Снижение прочности при отжиге сильнодеформированных сплавов обычно связывают с началом процессов рекристаллизации [31].

Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что выделяющиеся частицы Al_3Zr не позволяют стабилизировать неравновесную мелкозернистую структуру алюминиевой проволоки. По нашему мнению, есть две причины, ко-

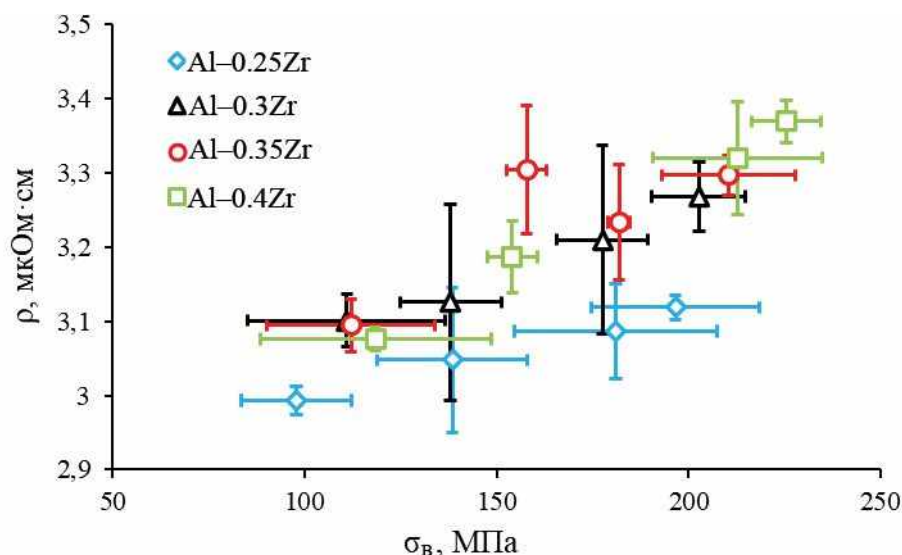


Рис. 9. Диаграмма “удельное электросопротивление – предел прочности” для сплавов Al–Zr.

торые не позволяют обеспечить более высокий уровень термостойкости мелкозернистой структуры проволоки из сплавов Al–Zr. Во-первых, частицы Al_3Zr начинают интенсивно выделяться при температурах, превышающих температуру начала рекристаллизации сплавов Al–(0.2–0.4%)Zr, которая обычно близка к 300–350°C (см., напр., [18]). Вторым фактором может быть малая объемная доля выделяющихся вторичных частиц Al_3Zr , поскольку наблюдаемое изменение УЭС связано с уменьшением концентрации Zr в твердом растворе за счет роста крупных первичных частиц Al_3Zr , образовавшихся на стадии кристаллизации (см. анализ результатов для литых сплавов Al–Zr).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом индукционного литья изготовлены образцы алюминиевых сплавов с 0.25–0.4 вес.%Zr. При повышении содержания Zr в литых сплавах наблюдается уменьшение размера зерна и увеличение доли равноосных зерен, что связано с выделением первичных частиц при литье, которые служат дополнительными центрами кристаллизации, а также тормозят рост зерен. С повышением содержания Zr объемная доля и размер первичных частиц в сплаве увеличивается. Повышение содержания Zr меняет морфологию первичных частиц – от сферической к вытянутой пластинчато-игольчатой форме. В сплаве с 0.4 вес.% Zr первичные частицы образуют крупные (до 100 мкм) скопления.

2. При отжиге литых сплавов наблюдается снижение удельного электросопротивления из-

за распада твердого раствора и небольшое повышение микротвердости (до 230–250 МПа) из-за выделения вторичных мелкодисперсных частиц Al_3Zr . С использованием уравнения Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова определены коэффициенты интенсивности распада твердого раствора в исследуемых сплавах. Коэффициент скорости распада n в уравнении Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова имеет аномально низкие значения (0.24–0.4) и понижается с увеличением содержания Zr в сплаве. Вероятно, это связано с образованием первичных частиц при кристаллизации сплава, которые ускоряют процесс выделения вторичных частиц Al_3Zr при старении сплавов. Выделяющиеся в процессе отжига дисперсные частицы могут присоединяться к крупным первичным частицам, затрачивая меньше энергии на образование межфазной границы с кристаллической решеткой алюминия.

3. Методом ротационнойковки и холодной вытяжки изготовлены образцы тонких проволок из алюминиевых сплавов с различным содержанием циркония. Проволоки в исходном состоянии имеют предел прочности более 200 МПа. Проволоки выдержали испытания на термостойкость по ГОСТ Р МЭК 62004-2014 при температурах 230 и 280°C, которые моделировали длительную (350 400 ч) эксплуатацию при 150 и 210°C соответственно.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-19-00672).

Авторы благодарят Д.Н. Коткова (ННГУ) за проведение работ по ротационнойковке алюминиевых сплавов.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Телешов В.В., Захаров В.В., Запольская В.В. Развитие алюминиевых сплавов для термостойких проводов с повышенной прочностью и высокой удельной электропроводимостью // Технология легких сплавов. 2018. № 1. С. 15–27.
2. Pozdniakov A.V., Barkov R.Yu. Microstructure and mechanical properties of novel Al-Y-Sc alloys with high thermal stability and electrical conductivity // J. Mater. Sci. Techn. 2020. V. 36. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.08.006>
3. Belov N., Akopyan T., Korotkova N., Murashkin M., Timofeev V., Fortuna A. Structure and properties of Ca and Zr containing heat resistance wire aluminum alloy manufactured by electromagnetic casting // Metals. 2021. V. 11. № 2. P. 236. <https://doi.org/10.3390/met11020236>
4. Belov N., Murashkin M., Korotkova N., Akopyan T., Timofeev V. Structure and properties of Al-0.6wt.%Zr wire alloy manufactured by direct drawing of electromagnetically cast wire rod // Metals. 2020. V. 10. № 6. P. 769. <https://doi.org/10.3390/met10060769>
5. Nokhrin A., Shadrina I., Chuvil'deev V., Kopylov V. Study of structure and mechanical properties of fine-grained aluminum alloys Al-0.6wt.%Mg-Zr-Sc with ratio Zr: Sc = 1.5 obtained by cold drawing // Materials. 2019. V. 12. № 2. P. 316. <https://doi.org/10.3390/ma12020316>
6. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Шадрина Я.С., Пискунов А.В., Копылов В.И., Берендеев Н.Н., Чепеленко В.Н. Исследование термической стабильности структуры и механических свойств мелкозернистых проводниковых алюминиевых сплавов Al-Mg-Zr-Sc(Yb) // Металлы. 2020. № 5. С. 64–76.
7. Барков Р.Ю., Яковцева О.А., Мамзурина О.И., Логинова И.С., Медведева С.В., Просвиряков А.С., Михайловская А.В., Поздняков А.В. Влияние Yb на структуру и свойства электропроводного сплава Al-Y-Sc // ФММ. 2020. Т. 121. Вып. 6. С. 667–672. <https://doi.org/10.31857/S0015323020060029>
8. Захаров В.В. О легировании алюминиевых сплавов переходными металлами // Металловедение и термич. обр. металлов. 2017. № 2(740). С. 3–8.
9. Chayoumabadi M.E., Mochugovskiy A.G., Tabachkova N.Yu., Mikhaylovskaya A.V. The influence of minor additions of Y, Sc, and Zr on the microstructural evolution, superplastic behavior, and mechanical properties of AA6013 alloy // J. Alloys Compounds. 2022. V. 900. P. 163477. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163477>
10. Захаров В.В. Перспективы создания экономнолегированных скандием алюминиевых сплавов // Металловедение и термич. обр. металлов. 2018. № 3(753). С. 40–44.
11. Harada Y., Dunand D.C. Microstructure of Al₃Sc with ternary rare-earth additions // Intermetallics. 2009. V. 17. № 1–2. P. 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.09.002>
12. Mochugovskiy A.G., Mikhaylovskaya A.V. Comparison of precipitation kinetics and mechanical properties in Zr and Sc-bearing aluminum-based alloys // Mater. Letters. 2020. V. 275. P. 128096. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128096>
13. Pozdnyakov A.V., Barkov R.Y., Prosviryakov A.S., Churyumov A.Yu., Golovin I.S., Zolotarevskiy V.S. Effect of Zr on the microstructure, recrystallization behavior, mechanical properties and electrical conductivity of the novel Al-Er-Y alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2018. V. 765. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.163>
14. Захаров В.В. Легирование алюминиевых сплавов переходными металлами // Металловедение. 2011. № 1. С. 22–28.
15. Jiang F., Zhou J., Huang H., Qu J. Characterization of microstructure and mechanical properties in Al-Mg alloy with addition of Sc and Zr // Trans. Nonferrous Metals Soc. of China. 2023. V. 33. P. 1687–1700.
16. Orlova T.S., Mavlyutov A.M., Latynina T.A., Ubyivovk E., Murashkin M.Yu., Schneider R., Gerthsen D., Valiev R.Z. Influence of severe plastic deformation on microstructure, strength and electrical conductivity of aged Al 0.4Zr(Wt.%) alloy // Rev. Adv. Mater. Sci. 2019. V. 55. № 1. P. 92–101. <http://dx.doi.org/10.1515/rams-2018-0032>
17. Orlova T.S., Latynina T.A., Mavlyutov A.M., Murashkin M.Yu., Valiev R.Z. Effect of annealing on microstructure, strength and electrical conductivity of the pre-aged and HPT-processed Al-0.4Zr alloy // J. Alloys Compounds. 2019. V. 784. P. 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.324>
18. Елагин В.И. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. М.: Металлургия, 1975. 249 с.
19. Комельков А.В., Нохрин А.В., Бобров А.А., Швецова А.А., Сахаров Н.В., Фаддеев М.А. Исследование термической стабильности литых проводниковых микролегированных алюминиевых сплавов // ФММ. 2023. Т. 124. № 6. С. 483–491.
20. Поздняков А.В., Осипенкова А.А., Попов Д.А., Махов С.В., Напалков В.И. Влияние малых добавок Y, Sm, Gd, Hf и Er на структуру и твердость сплава Al-0.2%Zr-0.1%Sc // Металловедение и термич. обр. металлов. 2016. № 9 (735). С. 25–30.
21. Barkov R.Y., Mikhaylovskaya A.V., Yakovtseva O.A., Loginova I.S., Prosviryakov A.S., Pozdniakov A.V. Effect of thermomechanical treatment on the microstructure, precipitation strengthening, internal friction, and thermal stability of Al-Er-Yb-Sc alloys with good electrical conductivity // J. Alloys Compounds. 2021. V. 855. P. 157367.
22. Mikhaylovskaya A.V., Mochugovskiy A.G., Levchenko V.S., Tabachkova N.Yu., Mufalo W., Portnoy V.K. Precipitation behavior of L1₂Al₃Zr phase in Al-Mg-Zr alloy // Mater. Characteriz. 2018. V. 139. C. 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.02.030>

23. Захаров В.В., Фисенко И.А. Влияние небольших добавок переходных металлов на структуру и свойства малолегированного сплава Al-Sc // Технология легких сплавов. 2020. № 6. С. 11–19.
24. Мавлютов А.М., Орлова Т.С., Мурашкин М.Ю., Еникеев Н.А. Влияние состояния границ зерен на эффект пластификации в ультрамелкозернистом сплаве Al-0.4Zr // ФТТ. 2023. Т. 65. № 9. С. 1572–1578.
<http://dx.doi.org/10.21883/FTT.2023.09.56255.155>
25. Шматко О.А., Усов Ю.В. Структура и свойства металлов и сплавов // Электрические и магнитные свойства металлов. Киев: Наукова думка, 1987. 325 с.
26. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Смирнова Е.С., Копылов В.И. Исследование механизмов распада твердого раствора в литых и микрокристаллических сплавах системы Al-Sc. III. Анализ экспериментальных данных // Металлы. 2012. № 6. С. 82–91.
27. Martin J.W. Micromechanisms in Particle-Hardened Alloys. Cambridge: Cambridge University Press, 1980. 167 p.
28. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть I. Термодинамика и общая кинетическая теория. М.: Мир, 1978. 806 с.
29. Чувильдеев В.Н., Смирнова Е.С., Копылов В.И. Исследование механизмов распада твердого раствора в литых и микрокристаллических сплавах системы Al-Sc. II. Модель распада твердого раствора при образовании когерентных частиц второй фазы // Металлы. 2012. № 4. С. 70–84.
30. Орлова Т.С., Латынина Т.А., Мурашкин М.Ю., Казыханов В.У. Влияние дополнительной интенсивной пластической деформации при повышенных температурах на микроструктуру и функциональные свойства ультрамелкозернистого сплава Al-0.4Zr // ФТТ. 2019. Т. 61. № 12. С. 2477–2487.
<http://dx.doi.org/10.21883/FTT.2019.12.48582.558>
31. Lozinko A., Gholizadeh R., Zhang Yu., Klement U., Tsuji N., Mishin O.V., Guo Sh. Evolution of microstructure and mechanical properties during annealing of heavily rolled AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy // Mater. Sci. Eng.: A. 2022. V. 833. P. 142558.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142558>

THERMAL STABILITY OF MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF INGOTS AND FINE WIRES FROM Al–Zr ALLOYS

A. V. Komelkov¹, A. V. Nokhrin^{1,*}, A. A. Bobrov¹, and A. N. Sysoev¹

¹National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603022 Russia

*e-mail: nokhrin@nifti.unn.ru

The process of precipitation of Al₃Zr particles in cast Al–(0.25–0.4) wt % Zr alloys manufactured by the induction casting method is studied. The effect of zirconium concentration on the microstructural parameters, hardness, and specific electrical resistance (SER) of cast alloys is investigated. The dependences of hardness and SER on the time of cast alloys annealing at 500°C are plotted. The parameters of the Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov equation for alloys with different Zr content are determined. The optimal regimes of cast ingot aging are found. Fine wires with Ø 0.3 mm are manufactured by the drawing method; their strength, SER, and hardness are studied in the initial state and after heat treatment. The tests of thermal stability of wires are carried out according to the state standard GOST R MEK 62004–2014.

Keywords: Al–Zr, electrical resistance, microhardness, annealing, diffusion