

УДК 544.032

## БАРОТЕРМИЧЕСКИЕ АНАЛИЗ И ОБРАБОТКА, ПЛАСТИЧЕСКОЕ ДЕФОРМИРОВАНИЕ, МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ Al–Zn

© 2024 г. М. С. Пыров<sup>1</sup>, Р. Д. Карелин<sup>1</sup>, О. С. Антонова<sup>1</sup>,  
А. Г. Падалко<sup>1</sup>, \*, В. С. Юсупов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук,  
Россия, 119334 Москва, Ленинский пр., 49

\*e-mail: padalko@inbox.ru

Поступила в редакцию 06.09.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 11.11.2023 г.

Проведены дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) при атмосферном давлении и дифференциальный баротермический анализ (ДБА) при ~ 100 МПа в области температуры плавления двойных сплавов, Al–4Zn и Al–9Zn (мас. %). Установлено несколько завышенное значение температуры солидуса сплавов по данным ДСК по сравнению с равновесной фазовой диаграммой, связанное с неравновесными условиями эксперимента. С использованием методики ДБА при 100 МПа по кривым нагрева установлены завышенные температуры солидуса на 18 и 16 °С и завышенные температуры ликвидуса на 25 и 11 °С для сплавов Al–4Zn и Al–9Zn соответственно при сравнении с аналогичными температурами равновесной фазовой диаграммы Al–Zn. В результате баротермической обработки (БТО) при температуре ~ 0.8  $t_s$  в цикле с параметрами 100 МПа/460 °С/3 ч в сплавах происходит частичный распад твердого раствора с появлением частиц Zn в матрице алюминия, при этом в сплаве Al–9Zn концентрация частиц Zn больше на 76%. Предложена термодинамическая модель мотивированного внешним давлением распада твердого раствора Al<Zn>. Установлен преимущественно экспоненциальный характер распределения частиц Zn в алюминиевой матрице по размерам с эквивалентными диаметрами частиц в интервале 0.11–0.3 мкм. Обнаружено полное растворение цинка в исходном литом сплаве Al–4Zn, при этом для сплава Al–9Zn концентрация частиц цинка в исходном литом состоянии составляет  $3.0 \times 10^{11}$  см<sup>-3</sup>. После БТО концентрация преципитатов при частичном распаде твердого раствора Al<Zn> достигает значений  $2.5 \times 10^{11}$  и  $4.4 \times 10^{11}$  см<sup>-3</sup> для Al–4Zn и Al–9Zn соответственно. Определены значения микротвердости для различных состояний сплавов с максимальными величинами  $383 \pm 7$  и  $607 \pm 28$  МПа для холоднодеформированных Al–4Zn и Al–9Zn соответственно. Пределы текучести и прочности, а также относительное удлинение сплавов в результате БТО+холодное деформирование имели значения: 106.5 МПа, 122.8 МПа, 14.8% (сплав Al–4Zn) и 174.9 МПа, 183 МПа, 13.2% (сплав Al–9Zn) с возможным повышением в результате искусственного старения. Показана возможность управления микроструктурой и свойствами цинксодержащих сплавов на основе алюминия при использовании БТО (горячего изостатического прессования).

**Ключевые слова:** дифференциальный баротермический анализ, баротермическая обработка (горячее изостатическое прессование), холодное деформирование, микроструктура, механические свойства

**DOI:** 10.31857/S0002337X24010049, **EDN:** MIFIIQ

### ВВЕДЕНИЕ

Равновесная фазовая диаграмма Al–Zn [1] обладает некоторыми важными особенностями. В частности, в ней отсутствуют интерметаллические соединения, а область твердых растворов цинка в алюминии (Al) достигает 33.5 ат.%, что позволяет в широких пределах варьировать содержание

цинка в синтезируемых сплавах. Значительная часть высокопрочных сплавов на основе алюминия имеет  $C_{Zn} \sim 4$  [2–10] и ~ 8 мас. % [11–14]. При изучении сплава Al–5.8Mg–4.5Zn–0.5Cu [2] для улучшения физико-механических свойств использовали упрочнение с образованием интерметаллида  $Mg_{32}(AlZn)_{49}$ . В качестве деформа-

ционной обработки применяли холодную прокатку, после чего проводили термическую обработку с образованием твердого раствора, еще раз деформировали и проводили двухстадийное искусственное старение. В результате получили увеличение твердости и предела прочности до  $HV_{0.2} \approx 186$  и  $\sigma_B \sim 550$  МПа, предел текучести имел значение  $\sim 480$  МПа.

В работе [3] в сплаве с  $C_{Zn} \sim 5$  мас. % проводили легирование следовыми количествами индия и эрбия, затем изменяли его микроструктуру термической обработкой при температурах до  $615$  °С [3]. Твердость сплава  $Al-5Zn-0.03In-1Er$  возрастала от  $HV=28.1$  до  $HV=32.5$  при увеличении времени термомеханической обработки до 32 ч. Эффект повышения твердости авторы [3] связывали с распределением эрбия вдоль границ зерен.

Сплавы в системе  $Al-Zn-Mg$  обладают достаточно высоким уровнем малоциклового усталостной прочности. В сплаве  $Al-5Zn-2Mg$  (мас. %) изучали [4] процесс разрушения после термической обработки и холодного деформирования прокаткой. Упрочняющие выделения фазы  $MgZn_2$  располагались в основном вдоль направления прокатки по границам зерен при преимущественной морфологии частиц в виде эллипсоидов. Малоцикловая усталость ( $4.22 \times 10^6$  циклов) составляла 127–210 МПа, при этом трещины распространялись вдоль направления прокатки.

Для сплава  $Al-5Zn-3Mg-2Cu$  применяли высокотемпературную термическую обработку с переводом материала в жидкотвердое состояние [5], при этом наблюдали увеличение среднего размера зерна. При температурах выше  $635$  °С ухудшалась округлость зерен ввиду их коалесценции и роста. Изучая микроструктуру, определяли оптимальные параметры надсолидусной термической обработки: выдержка при  $615$  °С в течение 32 мин, затем при  $625$  °С 16 мин. В результате получили пределы прочности 576 и 589 МПа при удлинении 9.5 и 11% для первого и второго вариантов надсолидусной термической обработки соответственно.

Влияние различных концентраций меди изучено для сплава  $Al-5Zn-2.6Mg$  в диапа-

зоне  $0.8 \leq C_{Cu} \leq 0.91$  мас. %. Скорость образования преципитатов и энергию активации процесса для 378, 393 и 408 К определяли по уравнению Аррениуса [6]. В процессе старения скорость процесса увеличивалась, а энергия активации уменьшалась от 25.7 до 15 кДж/моль. С увеличением содержания меди происходило увеличение количества и размеров вторичной фазы с примесью Fe и Mn, приводившее к образованию трещин и их распространению по границам зерен. Механические свойства сплава возрастали с увеличением содержания Cu, и для сплава с  $C_{Cu} = 0.91$  мас. % значения предела текучести, предела прочности и относительного удлинения составили 444 МПа, 574 МПа и 10.6% соответственно.

Одним из возможных способов повышения эксплуатационных свойств цинксодежащих сплавов является легирование материала незначительным количеством олова ( $C_{Sn} \leq 1$  мас. %) [7]. Введение олова в сплав позволило улучшить характеристики коррозионной стойкости и износостойкости.

С применением циклического старения (с приложением циклического механического напряжения при комнатной температуре) изучали распределение кластеров твердых растворов, образующихся в результате инжекции вакансий в материал [8]. Установлено, что циклическая механическая нагрузка приводит к увеличению пределов текучести и прочности [8].

Сплавы с повышенным ( $\sim 8$  мас. %) содержанием цинка [9–14] также относятся к высокопрочным материалам. Для оптимизации механических свойств листов из такого материала использовали термическую обработку [9], а для контроля максимальных значений механических свойств измеряли электропроводность.

Влияние обратной термической обработки, заключающейся в ускоренном нагреве до температуры выдержки, исследовали для сплава  $Al-8Zn-2Mg-2Cu$  в виде толстых (30 мм толщиной) листов [10]. В процессе медленного охлаждения после ускоренного нагрева преципитаты огрублялись в центре и на поверхности толстых листов. Более мелкие частицы наблюдались в об-

ластях, близких к поверхности. Отмечена повышенная однородность материала при ускоренном нагреве и высоких скоростях охлаждения. Предел прочности и трещиностойкость материала имели значения 619 МПа и 24.7 МПа м<sup>1/2</sup>.

Сплав Al–8Zn–1Mg (мас. %) исследовали в процессе холодной прокатки при комнатной температуре [11]. В результате холодного деформирования получили значения пределов прочности и текучести 447 и 389 МПа соответственно при относительном удлинении 7.1%. Использование холодной прокатки позволило увеличить предел текучести на 227 МПа по сравнению со сплавом, термообработанным на твердый раствор. Обсуждается перспективность использования деформационных технологий для повышения механических свойств не слишком сложных тройных сплавов.

В [12] исследовали двойные сплавы Al–Zn с содержанием цинка  $5 \leq C_{Zn} \leq 30$  мас. %. Для управления дисперсностью зерен использовали равноканальное угловое прессование (РКУП). С помощью этой методики удалось уменьшить размер зерен до ~ 500 нм. В процессе РКУП пересыщенный твердый раствор Al<Zn> распадался с образованием частиц Zn по границам зерен. При испытаниях на одноосное растяжение образцы с 30 мас. % Zn демонстрировали высокую и сверхвысокую пластичность с относительным удлинением до 35%. При снижении концентрации цинка до 5 и 10 мас. % пластичность существенно уменьшалась.

Одним из недостатков материалов с нанометровым размером зерен, полученных по методике РКУП, является термическая нестабильность микроструктуры, приводящая к росту зерен с повышением температуры. Для сплавов Al–8Zn и Al–8Zn–6Bi [13] использовали РКУП с 5-кратным проходом. При отжиге (200 °C) оба сплава демонстрировали достаточную термическую стабильность по сравнению с двойным сплавом Al–8Bi. Полученный эффект связывают с выделением нанометровых частиц цинка вдоль границ зерен.

В ходе РКУП двойного сплава Al–15Zn (мас. %) (10 проходов) получали материал,

содержащий свободные алюминий и цинк. Алюминиевая матрица при этом содержала ~ 4 ат.% Zn, что значительно превосходит предел растворимости Zn в алюминии при комнатной температуре (~ 1 ат.%) [14]. Нанометровый диапазон размеров был характерен как для зерен алюминия (~ 510 нм), так и частиц Zn (~ 180 нм). Эффект значительного деформационного упрочнения в процессе РКУП сплавов системы Al–Zn наблюдали и в других материалах с повышенным до 30 мас. % содержанием цинка [15–23].

Из приведенных литературных данных следует, что основное внимание в исследованиях цинксодержащих сплавов уделяют тройным и более сложным системам. Цинк является компонентом алюминиевых сплавов с наиболее высокими физико-механическими характеристиками. В случае двойных сплавов применяют деформационные технологии, в некоторых случаях повышая пластичность до сверхпластичности. Вместе с тем, такая комбинация физических воздействий на двойные сплавы Al–Zn, как горячее изостатическое прессование и холодное пластическое деформирование, остается недостаточно изученной.

Цель работы – изучение эволюции микроструктуры и свойств двойных сплавов Al–4Zn и Al–8Zn в процессе проведения горячего изостатического прессования и холодного деформирования для оптимизации механических свойств цинксодержащих алюминиевых сплавов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные бинарные сплавы синтезировали из исходных алюминия А99 (99,99) и цинка Ц1С (99,96) сплавлением в индукционной печи ППИ0,017 (РЭЛТЕК) в графитошамотном тигле с последующим литьем в металлический кокиль с формированием цилиндрических отливок диаметром 20 и длиной 120 мм.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) при атмосферном давлении проводили на установке STA 449F1 Jupiter (Netzsch, Германия) в токе аргона на образцах диаметром 5 и толщиной 1 мм со скоростями нагрева/охлаждения 7 °C /мин.

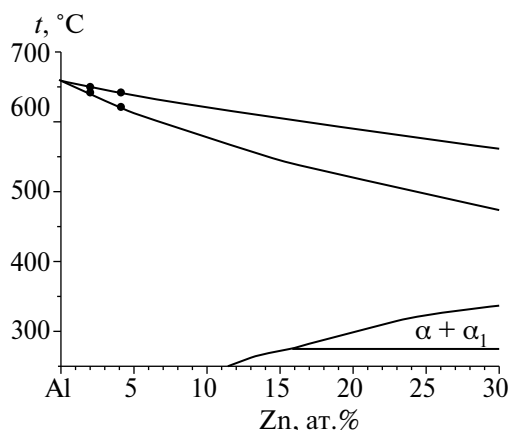


Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы Al–Zn [1] с составами исследованных двойных сплавов (показаны температуры солидуса и ликвидуса для синтезированных сплавов).

Эти результаты использовали в качестве эталонных. Дифференциальный баротермический анализ (ДБА) реализовали с помощью ячейки ДТА, размещенной в сосуде высокого давления изостатического пресса NIRP 25/70-200-2000 (ABRA, Швейцария) в среде сжатого до  $\sim 100$  МПа аргона при температуре плавления двойного сплава.

Баротермическую обработку (БТО) проводили на использовавшемся для ДБА изостатическом прессе. В циклах ДБА и БТО создавали стартовое давление аргона в сосуде высокого давления  $\sim 51$  МПа, приводили в действие систему линейного подъема температуры, при этом на конечной стадии нагрева (вблизи температуры солидуса сплава для ДБА) давление в сосуде составляло  $\sim 100$  МПа, а при проведении цикла БТО –  $\sim 90$  МПа. Цикл БТО состоял из размещения

литых образцов в сосуде высокого давления, стартовой компрессии аргона до 53 МПа и линейного нагрева до температуры  $460 \pm 2$  °С с одновременным повышением давления за счет роста температуры газа по уравнению Клапейрона–Менделеева

$$p = \frac{n}{V} RT, \quad (1)$$

где  $p$  – давление,  $n$  – число молей газа,  $V$  – объем газа,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура.

Температуру БТО, равную 460 °С, устанавливали, учитывая результаты ДБА сплавов Al–Zn, в соответствии с которыми создавали условия термодинамически мотивированного растворения цинка в алюминии, происходившего при давлении  $\sim 90$  МПа и температуре 460 °С.

Заготовки для шлифов отрезали на станке Discotom (Struers), поверхность для анализа готовили на шлифовально-полировальном станке TF 250 (Германия) с использованием алмазных паст с убывающей зернистостью, химическое травление не проводили.

Оптико-микроскопические изображения с увеличением до 1500 получали на металлографическом комплексе Leica DM 6M (Германия). Изображения с увеличенным разрешением и результаты по элементному анализу получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega Tescan 3 (Чехия), при этом изображения микроструктуры во вторичных электронах получали с ускоряющим напряжением 20 кВ

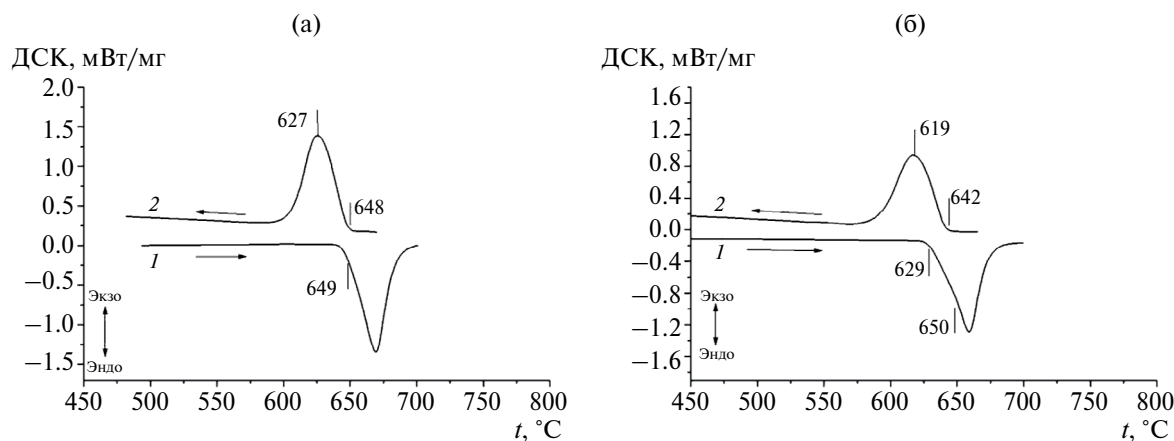


Рис. 2. ДСК-кривые плавления–кристаллизации при атмосферном давлении двойных сплавов Al–4Zn (а) и Al–9Zn (б): 1 – кривые нагрева, 2 – кривые охлаждения.

**Таблица 1.** Характеристические температуры сплавов, полученные по фазовой диаграмме Al–Zn и по кривым нагрева ДБА при 100 МПа

Сплав	Температура солидуса, °С			Температура ликвидуса, °С		
	фазовая диаграмма	ДБА	$\Delta t$	фазовая диаграмма	ДБА	$\Delta t$
Al–4Zn	641	659	+18	652	677	+25
Al–9Zn	622	638	+16	644	655	+11

**Таблица 2.** Характеристические температуры сплавов, полученные по фазовой диаграмме Al–Zn и по кривым охлаждения ДБА при 100 МПа

Сплав	Температура солидуса, °С			Температура ликвидуса, °С		
	фазовая диаграмма	ДБА	$\Delta t$	фазовая диаграмма	ДБА	$\Delta t$
Al–4Zn	641	643	+2	652	660	+8
Al–9Zn	622	637	+15	644	650	+6

и апертурой 30 мкм. Микротвердость по Виккерсу измеряли на микротвердомере ПМТ-3М (ЛОМО, Россия) при нагрузке 1 Н в течение 15 с.

Пластическую деформацию сплавов после БТО проводили методом холодной прокатки в калибрах с использованием калибровки «Квадрат-Квадрат» на двухвалковом прокатном стане ДУО-300. Коэффициент вытяжки  $\lambda$  за один проход составлял 1.1–1.3. В результате прокатки из круга (в сечении) диаметром 20 мм был получен квадрат (в сечении) со стороной 9 мм. Истинная накопленная степень деформации при этом составила  $\epsilon = 1.35$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные сплавлением материалы после уточнения химического состава микрорентгеноспектральным анализом содержали 4.7 мас. % (2.02 ат.%) Zn и 9.3 мас. % (4.09 ат.%) Zn, что отражено на фазовой диаграмме (рис. 1). Далее эти сплавы именуется Al–4Zn и Al–9Zn.

При определении характеристических температур солидуса и ликвидуса сплавов проводили ДСК при атмосферном давлении в токе аргона со скоростью нагрева/охлаждения 7 °С/мин. Эти результаты использовали в дальнейшем в качестве опорных данных для ДБА. Фазовую диаграмму Al–Zn [1]

использовали для определения равновесных температур солидуса и ликвидуса синтезированных сплавов.

Результаты ДСК сплавов приведены на рис. 2. Для сплава Al–4Zn на ДСК-кривых (рис. 2а) не идентифицировали тепловых эффектов, связанных с растворением/выделением цинка в алюминиевой матрице. Температура солидуса сплава превышала, по данным калориметрии, на 4 °С температуру, установленную из фазовой диаграммы, и составила 649 °С. По кривой нагрева установить температуру ликвидуса не представлялось возможным. Температуру ликвидуса устанавливали по кривой охлаждения (рис. 2а, кривая 2). Ее значение, 648 °С, оказалось на 6 °С ниже значения, определенного из диаграммы состояния. Эти различия (+4 °С для нагрева, и –6 °С для охлаждения) связывали с отклонениями условий эксперимента от равновесных условий. По этой причине наблюдали пониженное значение температуры солидуса (627 °С) по данным ДСК по сравнению с 645 °С из фазовой диаграммы.

Значение температуры солидуса сплава Al–9Zn составило 629 °С, практически совпадающее со значением на фазовой диаграмме 630 °С. При этом на ДСК-кривой нагрева наблюдали перегиб, связанный с достижением температуры ликвидуса. По этим данным температура ликвидуса соста-

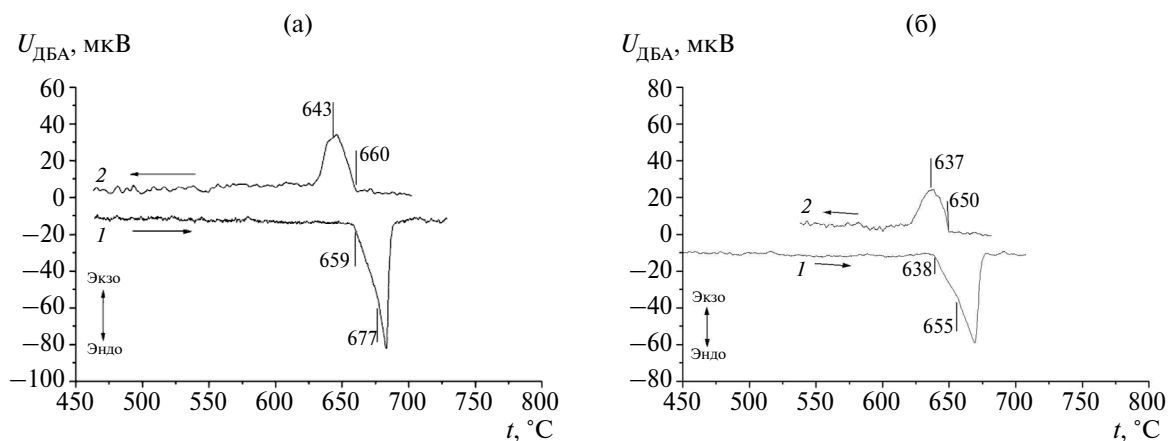


Рис. 3. ДБА-кривые плавления–кристаллизации при давлении 100 МПа двойных сплавов Al–4Zn (а) и Al–9Zn (б): 1 – кривые нагрева, 2 – кривые охлаждения.

вила 650 °С, что на 3 °С превышает значение из фазовой диаграммы. Тепловые эффекты при охлаждении (рис. 2б, кривая 2) соответствовали более низким температурам: на 5 °С для ликвидуса и на 11 °С для солидуса, что определяется отклонением условий эксперимента от равновесных.

Для установления барического сдвига характеристических температур сплавов (солидуса и ликвидуса) проводили термографию процессов плавления/кристаллизации при давлении сжатого аргона ~ 100 МПа (рис. 3). Для сплава Al–4Zn по ДБА-кривой нагрева определили температуру солидуса, равную 659 °С, что на 14 °С превышает значение по данным ДСК при атмосферном давлении, барический коэффициент 0.1–0.14 °С/МПа. Температура ликвидуса при 100 МПа увеличилась более заметно, ее значение достигало 677 °С (рис. 3а), что превосходит данные фазовой диаграммы на 25 °С, барический коэффициент 0.25 °С/МПа. Процесс кристаллизации (тем-

пература ликвидуса) начинается при переохлаждении 660 °С, что на 8 °С превышает температуру ликвидуса этого сплава согласно фазовой диаграмме и на 12 °С ниже температуры ликвидуса по ДСК-кривой.

Для сплава Al–9Zn, в соответствии с ДБА-кривой нагрева (рис. 3б, кривая 1), температура солидуса при давлении 100 МПа увеличивается на 9 °С по сравнению с результатами ДСК и на 16 °С относительно фазовой диаграммы. Температуру ликвидуса для этого сплава фиксировали при 655 °С, что на 5 °С выше по сравнению с ДСК и на 11 °С относительно фазовой диаграммы. Сплав при 100 МПа кристаллизовался с небольшим переохлаждением, начало затвердевания при 650 °С, а температуру солидуса идентифицировали при 637 °С (на 9 °С выше данных ДСК и на 15 °С выше температуры на фазовой диаграмме). Для ДБА-кривой нагрева барические коэффициенты относительно результатов ДСК имели значения 0.09 °С/МПа для температуры солидуса и 0.05 °С/МПа для температуры ликвидуса. По результатам ДБА можно констатировать, что тепловые эффекты в низкотемпературной области ниже температуры солидуса, связанные с твердофазными реакциями образования или распада твердого раствора Al<Zn>, отсутствуют. Обобщение полученных результатов приведено в табл. 1 и 2.

Снижение барического сдвига характеристических температур сплавов по ДБА-кривым охлаждения можно связать с эффектом переохлаждения, наблюдаемым как при ат-

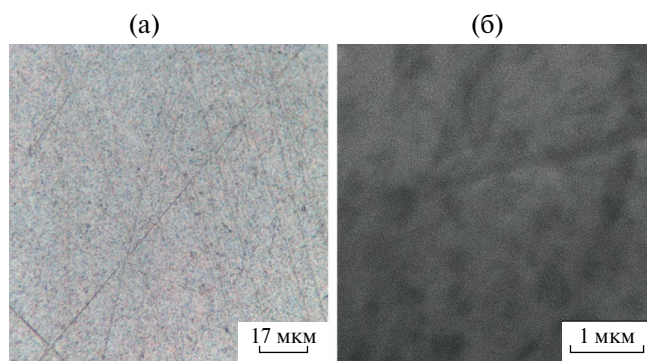
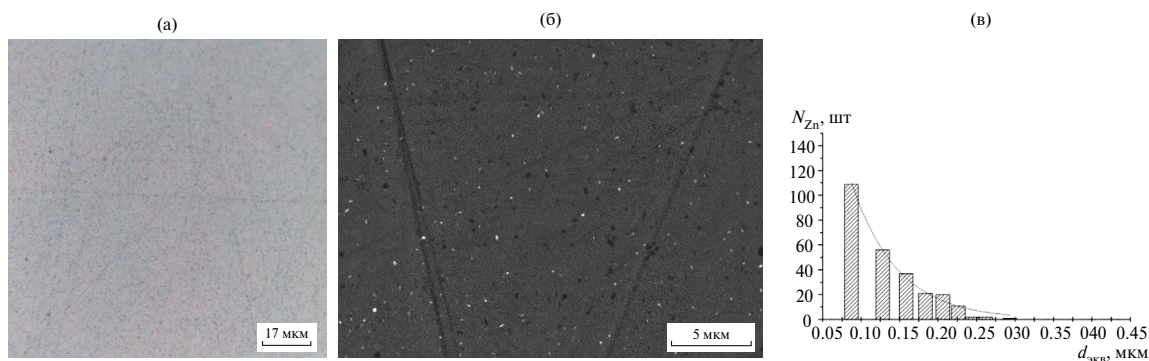


Рис. 4. Микроструктура исходного сплава Al–4Zn: ОМ (а) и СЭМ (б)



**Рис. 5.** Микроструктура исходного сплава Al–9Zn: ОМ (а) и СЭМ (б); гистограмма распределения частиц Zn по размерам (в).

мосферном, так и при повышенном давлении.

Микроструктура исходного литого сплава Al–4Zn по изображениям с увеличением от 1500 (оптическая микроскопия (ОМ)) до 70000 (сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)) (рис. 4) показала отсутствие как микро-, так и наночастиц Zn в сплаве.

Пористость в синтезированных сплавах также отсутствовала, что можно связать с узкими интервалами кристаллизации в соответствии с фазовой диаграммой: 11 °С для сплава Al–4Zn и 22 °С для сплава Al–9Zn. По данным ОМ исходного литого сплава Al–9Zn (рис. 5а) частиц Zn на изображении не отметили, однако при использовании СЭМ установили наличие скоплений атомов цинка либо в виде сферических частиц, либо в виде зон Гинье-Престона, характерных для цинксодержащих сплавов [8–10]. Статистической обработкой изображения на рис. 5б (рис. 5в) для исходного сплава Al–9Zn уста-

новили средний эквивалентный диаметр Zn-частиц, равный 0.153 мкм, при объемной концентрации частиц  $3.0 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ .

БТО сплавов проводили при температуре  $\sim 0.8t_s$  (460 °С), давлении 90 МПа и времени экспозиции 3 ч (90 МПа/460 °С/3 ч). При изучении микроструктуры сплава Al–4Zn после БТО при указанных параметрах установили появление компактных частиц Zn со средним эквивалентным диаметром 0.16 мкм (рис. 6) с достаточно однородным распределением в алюминиевой матрице, с объемным содержанием  $N_V^{\text{Al-4Zn}} = 6.9 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ . В соответствии с экспериментом, в процессе БТО при 90 МПа/460 °С/3 ч происходит частичный распад твердого раствора цинка в алюминии с образованием либо частиц Zn, либо зон Гинье-Престона. В микроструктуре сплава Al–9Zn после БТО установили наличие частиц Zn с увеличенной до  $4.4 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$  концентрацией (рис. 7).

Результаты статистической обработки СЭМ-изображений сплава Al–4Zn после БТО (рис. 6), а также сплава Al–9Zn исходного (рис. 5) и после БТО (рис. 7) позволяют определить экспоненциальный вид распре-

**Таблица 3.** Средний эквивалентный диаметр и объемная концентрация частиц цинка для различных состояний сплавов (ХД – холодная деформация)

Сплав	Состояние сплава	$d_{\text{экв}}$ , мкм	$C, \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$
Al–4Zn	Литой	–	–
	После БТО	0.16	2.5
	После БТО+ХД	0.14	0.4*
Al–9Zn	Литой	0.16	2.5
	После БТО	0.22	4.4
	После БТО+ХД	0.11	0.13*

\* Неоднородное распределение, объемное содержание частиц получено для скоплений.

**Таблица 4.** Микротвердость сплавов Al–4Zn и Al–9Zn в различных состояниях (ХД – холодная деформация)

Сплав	Состояние сплава	$HV, \text{ МПа}$
Al–4Zn	Литой	$268 \pm 17$
	После БТО	$251 \pm 14$
	После БТО+ХД	$382 \pm 7$
Al–9Zn	Литой	$448 \pm 37$
	После БТО	$388 \pm 10$
	После БТО+ХД	$607 \pm 28$

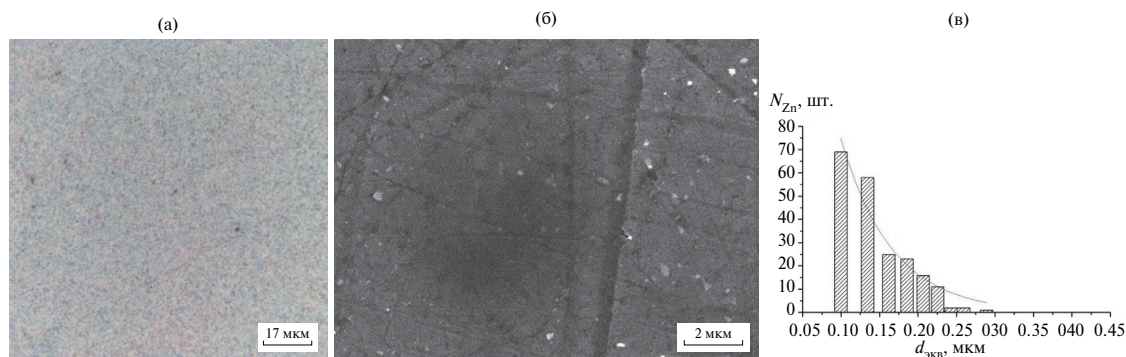


Рис. 6. Микроструктура (а, б) и гистограмма распределения частиц Zn по размерам (в) сплава Al–4Zn после БТО.

делений по размерам частиц цинка. Вместе с тем в исходном (после жидкофазного синтеза) сплаве Al–4Zn частиц цинка не наблюдали в результате полного растворения цинка в алюминии. После БТО в микроструктуре этого сплава фиксировали появление частиц цинка с распределением по размерам (рис. 6в), аппроксимируемым экспоненциальной зависимостью вида

$$N_{\text{Al-4Zn}}^{\text{БТО}} = 3.4 \times 10^2 e^{-15.2d_{\text{экв}}} \quad (2)$$

В исходном сплаве Al–9Zn распределение по размерам (рис. 5) частиц цинка аппроксимировалось выражением

$$N_{\text{Al-9Zn}}^{\text{исх}} = 4.8 \times 10^2 e^{-16.7d_{\text{экв}}} \quad (3)$$

После БТО (рис. 7в) аппроксимирующее выражение сплава Al–9Zn несколько изменилось

$$N_{\text{Al-9Zn}}^{\text{БТО}} = 3.4 \times 10^3 e^{-20d_{\text{экв}}} \quad (4)$$

В выражениях (2)–(4)  $d_{\text{экв}}$  (мкм) – эквивалентный диаметр частиц цинка.

Следует отметить, что эквивалентный диаметр частиц цинка порядка 100–300 нм, возможно в виде зон Гинье-Престона, характерен для цинксодержащих двойных и более сложных сплавов [8–10].

При экспоненциальном характере распределения частиц цинка по размерам средний эквивалентный диаметр частиц и их объемное содержание для обоих сплавов в различных состояниях приведены в табл. 3. Из приведенных в табл. 3 результатов следует, что БТО сплава Al–4Zn приводит к распаду твердого раствора Al<Zn> и появлению частиц Zn нанометрового диапазона в алюминиевой матрице. В сплаве с повышенным содержанием цинка вследствие БТО также происходит распад твердого раствора и выделяется дополнительное количество преципитатов цинка. С учетом того, что плотность твердого раствора цинка в алюминии незначительно отличается от плотности чистого алюминия (2.7 г/см<sup>3</sup>), а плотность цинка составляет 7.2 г/см<sup>3</sup>, можно предположить термодинамически обоснованный в

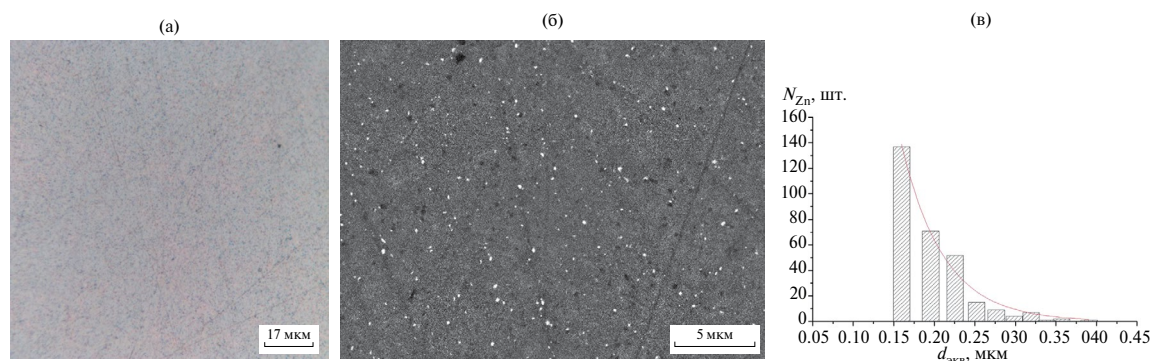
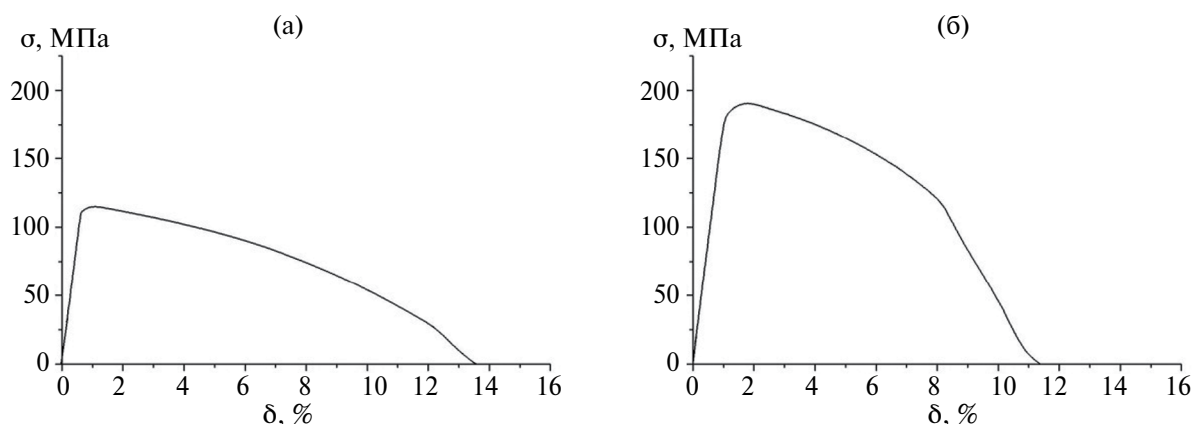


Рис. 7. Микроструктура (а, б) и гистограмма распределения частиц Zn по размерам (в) сплава Al–9Zn после БТО (90 МПа/460 °С/3 ч): а – ОМ, б – СЭМ.





**Рис. 8.** Типичные кривые  $\sigma = f(\delta)$  для двойных сплавов Al–4Zn (а) и Al–9Zn (б) после БТО (90 МПа/460 °С/3 ч) и пластического деформирования.

условиях приложенного высокого давления процесс распада твердого раствора Al<Zn>.

Холодное деформирование прокатом обоих сплавов приводило к формированию неоднородного распределения части цинка в алюминиевой матрице при уменьшении среднего эквивалентного диаметра частиц и концентрации частиц в скоплениях, что является следствием частичного перехода цинка в твердый раствор на основе алюминия.

Результаты определения микротвердости по Виккерсу для сплавов в различных состояниях приведены в табл. 4.

Проведение БТО для обоих сплавов понижает микротвердость по Виккерсу в связи со снижением степени легирования твердого раствора Al<Zn> (по результатам табл. 3) при его распаде в соответствии с термодинамическим принципом предпочтительного существования фаз с максимальной плотностью в условиях всестороннего давления в процессе БТО. После холодного деформирования в результате деформационного упрочнения микротвердость сплавов существенно возросла, не достигая максимальных значений, характерных для более сложных цинксодержащих сплавов. Возрастание микротвердости частично объясняется образованием твердого раствора с повышением концентрации цинка в алюминии.

Для оценки механических свойств обоих сплавов проводили испытания на одноосное растяжение образцов после БТО + холодное деформирование. Для сплава с повышенным содержанием цинка зафиксировано

увеличение пределов текучести и прочности (рис. 8). Значения пределов текучести, прочности и относительного удлинения составили для сплава Al–4Zn 106.5 МПа, 122.8 МПа и 14.8% соответственно, а для сплава Al–9Zn – 174.9 МПа, 183.3 МПа и 13.2% соответственно. Отметим, что абсолютные значения механических свойств уступают характеристикам более сложных цинксодержащих сплавов. Некоторого повышения механических свойств двойных сплавов можно ожидать при проведении процессов старения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена ДСК при атмосферном давлении и ДБА при ~ 100 МПа в области температуры плавления сплавов Al–4Zn и Al–9Zn. Установлено некоторое повышение температуры солидуса сплавов в случае ДСК по сравнению с равновесной фазовой диаграммой, связанное с неравновесными условиями эксперимента. В случае ДБА при 100 МПа по кривым нагрева установлено повышение температуры солидуса на 18 и 16 °С и повышение температуры ликвидуса на 25 и 11 °С для сплавов Al–4Zn и Al–9Zn соответственно при сравнении с аналогичными температурами равновесной фазовой диаграммы Al–Zn.

В результате БТО при температуре ~ 0.8  $t_s$  в цикле с параметрами 100 МПа/460 °С/3 ч в сплавах происходит частичный распад твердого раствора с появлением частиц Zn в матрице алюминия, при этом в сплаве Al–9Zn

концентрация частиц Zn выше на 76%. Предложена термодинамическая модель мотивированного внешним давлением распада твердого раствора Al<Zn>. Установлены количественные характеристики частиц цинка в алюминиевой матрице при экспоненциальном в основном характере их распределения по размерам с эквивалентными диаметрами частиц в интервале 0.11–0.3 мкм. Установлено полное растворение цинка в исходном литом сплаве Al–4Zn, а после БТО концентрация преципитатов при частичном распаде твердого раствора Al<Zn> достигает значений  $2.5 \times 10^{11}$  и  $4.4 \times 10^{11}$  см<sup>-3</sup> для Al–4Zn и Al–9Zn соответственно.

Установлены значения микротвердости для различных состояний сплавов, с максимальными величинами  $383 \pm 7$  и  $607 \pm 28$  МПа для холоднодеформированных Al–4Zn и Al–9Zn соответственно. Пределы текучести и прочности, а также относительное удлинение сплавов после БТО+холодное деформирование имели значения: 106.5 МПа, 122.8 МПа, 14.8% (сплав Al–4Zn) и 174.9 МПа, 183 МПа, 13.2% (сплав Al–9Zn) с возможным повышением свойств в результате искусственного старения.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-01176-23-00.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник /Под ред. Лякишева Н.П. Т. 1–4. М.: Машиностроение, 1996.
2. *Tao K., Xu J., Zhang D., Zhang A., Su G., Zhang J.* Effect of Final Thermomechanical Treatment on the Mechanical Properties and Microstructure of T Phase Hardened Al-5.8Mg-4.5Zn-0.5Cu Alloy // *Materials*. 2023. V. 16. P. 3062. <https://doi.org/10.3390/ma16083062>
3. *Cui J., Tang Z., Yu M., Hu J., Chen X., Xu Z., Zeng J.* Effect of Heat Treatment on Microstructural Evolution and Microhardness Change of Al-5Zn-0.03In-1Er Alloy // *Metals*. 2022. V. 12. P. 370. <https://doi.org/10.3390/met12030370>
4. *Yang S.L., Xu C., Lin Q.L., Ding B.* Investigation on Microstructure and Fatigue Behavior of Al-5Zn-2Mg High Strength Aluminum Alloy with T5 Heat Treatment // *Phys. Procedia*. 2013. V. 50. P. 19–24.
5. *Tao J. Q., Zhao G. Z., Huang Z. W., Li M., Xing Z. H.* Investigation on the Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Semi-solid Al-5Zn-3Mg-2Cu Alloy Based on Recrystallization and Partial Remelting // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 770 P. 012011. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/770/1/012011>
6. *Tian A., Sun L., Deng Y., Yuan M.* Study of the Precipitation Kinetics, Microstructures, and Mechanical Properties of Al-Zn-Mg-xCu Alloys // *Metals*. 2022. V. 12. P. 1610. <https://doi.org/10.3390/met12101610>
7. *Sadawy M., Metwally H., Abd El-Aziz H., Abdelkarim A., Mohrez W., Mashaal H., Kandil A.* The Role of Sn on Microstructure, Wear and Corrosion Properties of Al-5Zn-2.5Mg-1.6Cu-xSn Alloy // *Mater. Res. Express*. 2022. V. 9. P. 096507. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac8cd2>
8. *Shah S., Thronsen E., Hatzoglou C., Wenner S., Marioara C., Holmestad R., Holmedal B.* Effect of Cyclic Ageing on the Early-Stage Clustering in Al-Zn-Mg(-Cu) Alloys // *Mater. Sci. Eng., A*. 2022. V. 846. P. 143280. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143280>
9. *Kumar V.A., Bhat R.R., Sharma R.C.* Age Hardening Behavior in Al-8Zn-2Mg-2Cu Wrought Aluminum Alloy // *Mater. Sci. Forum*. 2012. V. 710. P. 527–532. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.710.527>
10. *Wu C., Feng D., Ren J., Zang Q., Li J., Liu S., Zhang X.* Effect of Non-Isothermal Retrogression and Re-Ageing on Through-Thickness Homogeneity of Microstructure and Properties of Al-8Zn-2Mg-2Cu Alloy Thick Plate // *J. Cent. South Univ*. 2022. V. 29 P. 960–972. <https://doi.org/10.1007/s11771-022-4960-6>
11. *Zhang Q., Wu Y., Li T., Qiu C., Wang S., Fan F., Teng H., Liu C., Liu H., Ma A., Jiang J.* Sig-

- nificant Enhancement in Tensile Strength of Room-Temperature Rolled Al–8Zn–1Mg Alloy Induced by Profuse Microbands // *Mater. Sci. Eng., A*. 2022. V. 861(8). P. 144359. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.144359>
12. *Bobruk E.V., Sauvage X., Enikeev N.A., Straumal B.B., Valiev R.Z.* Mechanical Behavior of Ultrafine-Grained Al-5Zn, Al-10Zn, Al-30Zn Alloys // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2015. V. 43. P. 45–51.
  13. *Jia H., Piao Y., Zhu K., Yin C., Zhou W., Li F., Zha M.* Thermal Stability and Mechanical Properties of Al-Zn and Al-Bi-Zn Alloys Deformed by ECAP // *Metals*. 2021. V. 11. P. 2043. <https://doi.org/10.3390/met11122043>
  14. *Song Z., Niu R., Cui X., Bobruk E. V., Murashkin Yu. M., Enikeev N. A. Gu J., Song M., Bhatia V., Ringer S.P., Valiev R.Z., Liao X.* Mechanism of Room-Temperature Superplasticity in Ultrafine-Grained Al–Zn Alloys // *Acta Mater.* 2023. V. 246. P. 118671. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118671>
  15. *Xiao J.J., Liu C.Y., Cao K.* Effects of Cold Rolling on the Microstructure and Mechanical Properties of High-Zn-Content Al-Zn-Mg-Sc Alloys // *J. Mater. Eng. Perform.* 2023. March. <https://doi.org/10.1007/s11665-023-08046-6>
  16. *Ahmed A.Q., Ugi D., Lendvai J., Murashkin M. Yu., Bobruk E.V., Valiev R.Z., Chinh N.Q.* Effect of Zn Content on Microstructure Evolution in Al–Zn Alloys Processed by High Pressure Torsion // *J. Mater. Res.* 2023. V. 38. P. 3602–3612. <https://doi.org/10.1557/s43578-023-01088-5>
  17. *Remsak K., Boczkal S., Limanówka K., Płonka B., Zyłka K., Wegrzyn M., Lesniak D.* Effects of Zn, Mg, and Cu Content on the Properties and Microstructure of Extrusion-Welded Al–Zn–Mg–Cu Alloys // *Materials*. 2023. V. 16. № 19. P. 6429. <https://doi.org/10.3390/ma16196429>
  18. *Alhamidi A.A., Edalati K., Horita Z., Hirose S., Matsuda K., Terada D.* Softening by Severe Plastic Deformation and Hardening by Annealing of Aluminum–Zinc Alloy: Significance of Elemental and Spinodal Decompositions // *Mater. Sci. Eng., A*. 2014. V. 610. P. 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.05.026>
  19. *Mazilkin A.A., Straumal B.B., Rabkin E., Baretzky B., Enders S., Protasova S.G., Kogtenkova O.A., Valiev R. Z.* Softening of Nanostructured Al–Zn and Al–Mg Alloys after Severe Plastic Deformation // *Acta Mater.* 2006. V. 54. № 15. P. 3933–3939. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.04.025>
  20. *Borodachenkova M., Barlat F., Wen W., Bastos A., Grácio J.J.* A Microstructure-Based Model for Describing the Material Properties of Al–Zn Alloys during High Pressure Torsion // *Int. J. Plast.* 2015. V. 68. P. 150–163. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2014.01.009>
  21. *Mazilkin A.A., Straumal B.B., Borodachenkova M.V., Valiev R.Z., Kogtenkova O.A.* Gradual Softening of Al–Zn Alloys during High-Pressure Torsion // *Mater. Lett.* 2012. V. 84. P. 63–65. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.026>
  22. *Song Z., Niu R., Cui X., Bobruk E. V., Murashkin M. Yu., Enikeev N., Gu J., Song M., Bhatia V., Ringer S. P., Valiev R.Z., Liao X.* Mechanism of Room-Temperature Superplasticity in Ultrafine-Grained Al–Zn Alloys // *Acta Mater.* 2023. V. 246. P. 118671. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118671>
  23. *Valiev R. Z., Murashkin M. Yu., Kilmametov A. R., Straumal B., Chinh N. Q., Langdon T. G.* Unusual Super-Ductility at Room Temperature in an Ultrafine-Grained Aluminum Alloy // *J. Mater. Sci.* 2010. V. 45. P. 4718–4724. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4588-z>