

УДК 669.715

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА СКАНДИЯ ДЛЯ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

КАЛИНИНА Н.Е.¹, д.т.н., проф.
ЮШКЕВИЧ О.П.², к.т.н., доц.
КАЛИНИН В.Т.³, д.т.н., проф.
ГРЕКОВА М.В., асп., инж.

¹ кафедра технологии производства, Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара, пр. Гагарина, 72, 49010, Днепр, Украина, тел. 0955502800, e-mail: kalinina-ne@yandex.ru ORCID ID: 0000-0003-3810-6778

² кафедра механотроники, Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара, пр. Гагарина, 72, 49010, Днепр, Украина, тел. +38(066)775-37-58, e-mail: ReilTO@i.ua, ORCID ID: 0000-0002-6995-0333

³ кафедра литейного производства, Национальная металлургическая академия Украины, пр. Гагарина, 4, 49005, Днепр, Украина, e-mail: vt.kalinin@gmail.com ORCID ID: 0000-0003-4490-0994

⁴ ГП «КБ «Южное» им. М.К. Янгеля, Днепр, Украина, e-mail: marina.grekova.2013@mail.ru ORCID ID: 0000-0002-7859-04578

Аннотация. *Цель.* Обоснование выбора скандия для микролегирования и модифицирования высокопрочных алюминиевых сплавов. *Методика.* Материалом исследования служил высокопрочный алюминиевый сплав В96Ц1 системы Al-Zn-Mg-Cu. Микролегирующим и модифицирующим элементом выбран скандий. Изучены диаграмма состояния Al-Sc, физико-механические свойства Sc. Приведены режимы термической обработки сплава В96Ц1 с 0,3% Sc. Изучены структура и механические свойства модифицированного сплава. *Результаты.* Проведенный комплекс исследований подтвердил модифицирующее действие Sc в Al-расплаве, отработана технология ввода Sc в расплав, оптимизировано количество Sc. На основе анализа диаграммы состояния Al-Sc выбраны температуры гомогенизации, закалки и старения алюминиевого сплава В96Ц1 с оптимизацией скорости охлаждения заготовок. В модифицированных заготовках достигнуто измельчение зерна в 2,5 раза и повышение прочностных свойств сплава. *Научная новизна.* Для алюминиевого сплава В96Ц1 обоснован выбор Sc как микролегирующего и модифицирующего элемента с точки зрения соответствия его физико-химической природы и свойств сплавам на основе алюминия. *Практическая значимость.* Установление технологии ввода скандия в расплав и температурно-временных параметров термической обработки заготовок позволило получить дисперсную структуру и высокий комплекс механических свойств сплава В96Ц1.

Ключевые слова: алюминиевый сплав, скандий, модификатор, структура, механические свойства

ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ СКАНДІЮ ДЛЯ МІКРОЛЕГУВАННЯ І МОДИФІКУВАННЯ ВИСОКОМІЦНИХ АЛҮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ

КАЛІНІНА Н.Е., д.т.н., проф.
ЮШКЕВИЧ О.П., к.т.н., доц.
КАЛІНІН В.Т., д.т.н., проф.
ГРЕКОВА М.В., асп., інж.

¹ кафедра технології виробництва, Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара, пр. Гагаріна, 72, 49010, Дніпро, Україна, тел. 0955502800, e-mail: kalinina-ne@yandex.ru

² кафедра механотроніки, Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара, пр. Гагаріна, 72, 49010, Дніпро, Україна, тел. +38 (066) 775-37-58, e-mail: ReilTO@i.ua, ORCID ID: 0000-0002-6995-0333

³ кафедра ливарного виробництва, Національна металургійна академія України, пр. Гагаріна, 4, 49005, Дніпро, Україна, e-mail: vt.kalinin@gmail.com

⁴ ДП «КБ «Південне» ім. М.К. Янгеля, Дніпро, Україна, e-mail: marina.grekova.2013@mail.ru

Анотація. *Мета.* Обґрунтування вибору скандію для мікролегування і модифікування високоміцних алюмінієвих сплавів. *Методика.* Матеріалом дослідження слугував високоміцний алюмінієвий сплав В96Ц1 системи Al-Zn-Mg-Cu. Мікролегуєчим і модифікуючим елементом обраний скандій. Вивчені діаграма стану Al-Sc, фізико-механічні властивості Sc. Приведені режими термічної обробки сплаву В96Ц1 з 0,3% Sc. Вивчена структура і механічні властивості модифікованого сплаву. *Результати.* Проведений комплекс досліджень підтвердив модифікуючу дію Sc в Al-розплаві, відпрацьована технологія введення Sc в розплав, оптимізовано кількість Sc. На основі аналізу діаграми стану Al-Sc обрані температури гомогенізації гарту і старіння алюмінієвого сплаву В96Ц1 з оптимізацією швидкості охолодження заготовок. В модифікованих заготовках досягнуто подрібнення зерна в 2,5 рази і підвищення міцності властивостей сплаву. *Наукова новизна.* Для алюмінієвого сплаву В96Ц1 обґрунтований вибір Sc як мікролегуєчого і модифікуючого елемента з точки зору

відповідності його фізико-хімічної природи і властивостей сплавів на основі алюмінію. *Практична значимість.* Встановлення технології введення скандію в розплав і температурно-часових параметрів термічної обробки заготовок дозволило отримати дисперсну структуру і високий комплекс механічних властивостей сплаву В96Ц1.

Ключові слова: алюмінієвий сплав, скандій, модифікатор, структура, механічні властивості.

THE JUSTIFICATION OF SCANDIUM SELECTION FOR MICROALLOYING AND MODIFYING OF HIGH-STRENGTH ALUMINIUM ALLOYS

KALININA N.E., Dr. Sc. (Tech), Prof.
YUSHKEVICH O.P., Ph.D., Assoc. Prof.
KALININ V.T., Dr. Sc. (Tech), Prof.
GREKOVA M.V., Appl., Ing.

¹ Department of Production Technology, Dnipropetrovsk National University. O. Gonchara, Gagarin Avenue, 72, 49010, Dnipro, Ukraine, tel. 0955502800, e-mail: kalinina-ne@yandex.ru

² Department of Mechanotronics, Dnepropetrovsk National University. O. Gonchara, Gagarin Avenue, 72, 49010, Dnipro, Ukraine, tel. +38 (066) 775-37-58, e-mail: ReilTO@i.ua, ORCID ID: 0000-0002-6995-0333

³ Department of Foundry, National Metallurgical Academy of Ukraine, Gagarin Ave., 4, 49005, Dnieper, Ukraine, e-mail: vt.kalinin@gmail.com

⁴ State Enterprise Design Bureau "Southern" to them. M.K. Yangel, Dnipro, Ukraine, e-mail: marina.grekova.2013@mail.ru

Abstract. Purpose. The substantiation of the scandium selection for microalloying and modifying of high-strength aluminum alloys. **Methodology.** The material of the study was a high-strength aluminum alloy V96Z1 of the Al-Zn-Mg-Cu system. Scandium was chosen as a microalloying and modifying element. The Al-Sc state diagrams and the physical-mechanical properties of Sc was studied. The modes of heat treatment of alloy V96Z1 with 0.3% of Sc were given. The structure and mechanical properties of the modified alloy were studied. **Results.** The carried out complex of studies confirmed the modifying effect of Sc in the Al-melt, the injection technology of Sc into the melt has been worked out, the amount of Sc was optimized. Based on the analysis of the Al-Sc state diagrams, the homogenization temperatures of aluminum alloy V96Z1 quenching and aging with optimization of the bars cooling rate were chosen. The grinding of grain in 2.5 times was achieved in the modified blanks, and the strength properties of the alloy were increased. **Originality.** The substantiation of Sc as a microalloying and modifying element for the aluminum alloy V96Z1 is justified from the point of view of its physico-chemical nature conformity and aluminum-based alloys properties. **Practical value.** Establishing the technology of scandium injection into the melt and the temperature-time parameters of the bars thermal processing made it possible to obtain a dispersed structure and a high complex of the alloy V96Z1 mechanical properties.

Key words: aluminum alloy, scandium, modifier, structure, mechanical properties.

Введение

После многочисленных теоретических и экспериментальных работ, посвященных алюминиевым сплавам и разработке высокопрочных сплавов системы Al-Zn-Mg длительное время считали, что дальнейшее повышение прочностных свойств алюминиевых сплавов невозможно [1-4]. Однако в последние два десятилетия достигнуты успехи благодаря легированию сплавов скандием [5-8]. В связи с этим стало возможным дальнейшее повышение комплекса свойств алюминиевых сплавов и получение дисперсных структур с упрочняющими фазами.

Цель

Таким образом, целью настоящей работы являлось теоретическое обоснование выбора скандия как микролегирующего и модифицирующего элемента для повышения прочностных свойств алюминиевых сплавов.

Материал

Материалом исследования служил деформируемый алюминиевый сплав В96Ц1 системы Al-Zn-Mg-Cu химического состава, % масс.: 6,8 Zn; 2,5 Mg; 1,8 Cu; 0,4 Mn; 0,7 Zr; 0,4 Si; 0,1 Ti; Al-остальное.

Скандий вводили в виде лигатуры из расчета 0,2...0,3% масс. После расплавления шихты и охлаждения отливок проводили их деформацию и термоупрочняющую обработку. Изучение микроструктуры и механических свойств сплава проводили по стандартным методикам.

Результаты

Наибольшей прочностью в настоящее время обладают сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu. Однако скрытые резервы повышения прочности алюминиевых сплавов заложены в микролегировании скандием и переходными металлами [8-10]. Микролегирование скандием позволило не только повысить прочность и пластичность сплавов, но и

улучшить технологические свойства: свариваемость и обрабатываемость, а также коррозионные свойства [9].

Промышленные алюминиевые сплавы являются многокомпонентными системами, поэтому легирование скандием имеет особенности, обусловленные взаимодействием скандия с легирующими элементами, входящими в состав сплавов.

Скандий – химический элемент III группы периодической системы, температура плавления – 1540°C, плотность – 3020 кг/м³, полиморфный металл. Электронная конфигурация атома скандия соответствует 3d¹ 4s². Растворимость скандия в алюминии составляет 0,3% масс. (рис.), а в литатуре присутствует интерметаллид Al₃Sc, размеры которого должны быть не более 20 нм, чтобы растворяться в расплаве.

Анализ диаграммы состояния Al-Sc [6] позволил установить следующее: незначительный температурный интервал кристаллизации (5°C); заметная предельная растворимость 0,4% вес; пологий ликвидус заэвтектических сплавов. Все это дает основание предположить возможность образования пересыщенных твердых растворов скандия в алюминии при относительно невысоких скоростях кристаллизации, близких к промышленным условиям получения свитков. Значительная предельная растворимость при эвтектической температуре резко уменьшается с понижением температуры, что свидетельствует о возможности упрочнения сплавов за счет термической обработки.

В результате закалки сплавов системы Al-Sc, содержащих 0,3% скандия, от температуры 620°C и резкого охлаждения со скоростью 100°C/с и выше не происходит распада твердого раствора с выделением частиц интерметаллида Al₃Sc. В процессе старения закаленных сплавов выделяются вторичные частицы Al₃Sc. Оптимальная температура старения составляет 300°C. Поскольку в сложнелегированных сплавах алюминия температура плавления ниже 600°C, закалка от предплавленных температур не приводит в этих сплавах к переводу скандия в твердый раствор. Образование вторичных выделений Al₃Sc возможно путем старения сплава после быстрой кристаллизации, а также путем деформационного старения [10].

Особенность влияния скандия на сплавы алюминия объясняется электронным строением скандия. Существенно большую растворимость скандия в большинстве элементов периодической системы связывают со значительно меньшим значением атомного радиуса скандия, обусловленного его электронным строением (рис.).

В работе [7] установлено, что сплавы системы Al-Sc обладают высоким эффектом искусственного старения. Изучение кинетики процесса распада показало пересыщение твердого раствора, полученного при кристаллизации аналогично старению сплава после закалки. Во время распада

твердого раствора скандия в алюминии выделяются частицы стабильной фазы Al₃Sc. Они зарождаются гомогенно, выделяются в дисперсном виде и являются полностью когерентными матрице. Основное действие скандия заключается в повышении прочностных свойств за счет образования дисперсных продуктов распада твердого раствора скандия в алюминии и сохранения в термически обработанных полуфабрикатах стабильной структуры с мелкими субзернами. Для получения максимального эффекта при легировании алюминиевых сплавов скандием необходимо учитывать особенности взаимодействия скандия с алюминием, легирующими элементами и примесями, а также кинетику фазовых и структурных превращений в алюминиевых сплавах, содержащих скандий.

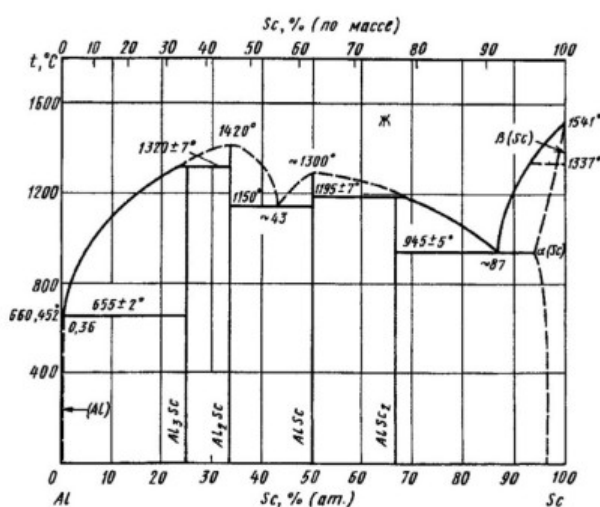


Рис. Фазовая диаграмма состояния Al-Sc [5]/ Phase diagram of the Al-Sc state [5]

Содержание скандия должно быть таким, чтобы при литье слитков основная его часть фиксировалась в пересыщенном твердом растворе, который затем распадается при последующих технологических нагревах слитков и полуфабрикатов с образованием дисперсных фаз, обеспечивающих при термической обработке формирование мелкой субзеренной структуры с высокой устойчивостью против рекристаллизации и упрочнение алюминиевой матрицы за счет дисперсионного твердения. При быстрых скоростях охлаждения твердый раствор скандия в алюминии склонен к аномальному пересыщению с концентрацией скандия в алюминии около 0,6% [9]. Поэтому максимальный упрочняющий эффект в деформированных полуфабрикатах достигается при содержании в алюминии и его сплавах 0,6% Sc. Однако, это справедливо только для полуфабрикатов в лабораторных условиях, когда удастся ограничить распад и коагуляцию продуктов распада пересыщенного твердого раствора скандия в алюминии. В производственных условиях слитки и полуфабрикаты подвергаются длительным высокотемпературным нагревам, при этом распад пересыщенного твердого раствора проходит

полностью, а продукты распада сильно коагулируют. В результате эффект от введения 0,6% Sc теряется. Это связано с тем, что твердый раствор скандия в алюминии неустойчив, и скорость распада его на несколько порядков превышает скорость распада твердых растворов других переходных металлов в алюминии. Для уменьшения степени распада твердого раствора и ограничения коагуляции продуктов распада содержание скандия целесообразно ограничить до 0,25-0,5% [9].

После кристаллизации проводили гомогенизацию слитков при 470°C в течение 8 час, что оказывало значительное влияние на формирование однородной структуры и стабилизацию свойств. В процессе гомогенизации сплава В96, модифицированного скандием, кроме растворения избыточных фаз и выравнивания концентрации твердого раствора основных компонентов в алюминии, с большой скоростью происходит распад твердого раствора Sc в алюминии. Температурно-временные условия гомогенизации выбирали исходя из данных дифференциального термического анализа и статистической обработки результатов механических испытаний.

Изучение микро- и макроструктуры серийных и модифицированных слитков сплава В96 показало более однородную структуру модифицированных слитков и измельчение зерна с 140 мкм до 50...60 мкм. Модифицированные слитки имели практически нулевую пористость в виде мелких блестящих участков (<0,02 мм²) в изломах технологических проб. Повышение качества литого модифицированного металла сказалось на повышении механических свойств деформированных заготовок (табл.).

Механические свойства образцов сплава определяли в состоянии закалки и искусственного старения (110°C, 4ч + 160°C, 8ч).

Микроструктура неомогенизированных слитков сплава В96Ц1 имела грубое дендритное строение α – твердого раствора с крупными выделениями интерметаллидных фаз по границам дендритных ячеек. После гомогенизации увеличилась дисперсность дендритов, размер дендритной ячейки был сравним с размером зерна, т.е. 40...50 мкм. Интерметаллидные фазы (Al₃Sc, FeAl₃, Al₃CuMg, MgZn₂) дисперсно и равномерно распределены в обеме зерен. Деформация привела к волокнистой структуре; причем неоднородные крупные фазы исходного металла образовали строчки повышенной травимости, а зерна твердого раствора алюминия имели пониженную травимость. Эта неоднородность привела к анизотропии прочностных свойств исходного сплава. В результате модифицирования скандием полос разнотравимости не наблюдали и

анизотропия по прочностным характеристикам уменьшилась.

Таблица

Механические свойства сплава В96Ц1/ Mechanical properties of alloy V96Z1

Состояние	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Исходный слиток	280	240	12,5
Модифицированный слиток	340	290	11,0
Исходный профиль	560	490	8,0
Модифицированный профиль	620	570	7,5

Научная новизна

На основе отечественных и зарубежных исследований, анализа физико-химических свойств элементов обоснован выбор скандия как микролегирующего и модифицирующего элемента высокопрочных алюминиевых сплавов. Приведены основные критерии модифицирующей способности скандия и его преимущества перед переходными металлами.

Практическая значимость

Разработана технология ввода Al-Sc-лигатуры в алюминиевый расплав. Оптимизировано количество скандия 0,2...0,3 % (масс.). Для эффективного модифицирования. Предложены температурно-временные параметры термоупрочняющей обработки сплава В96Ц1. Достигнута однородная дисперсная структура заготовок с высоким комплексом механических свойств.

Выводы

В качестве микролегирующего и модифицирующего элемента высокопрочного алюминиевого сплава В96Ц1 предложен скандий. Проведен анализ природы и физико-механических свойств Sc. Определены критерии свойств Sc как модификатора Al-сплавов. Проведен анализ фазовой диаграммы Al-Sc, на основании чего скорректированы температуры закалки и старения сплава.

Проведены опытные плавки сплава В96Ц1 в исходном состоянии и с добавками Sc-лигатуры. В модифицированных образцах получена дисперсная структура и повышенный уровень прочностных свойств.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Шанк Ф. Структура двойных сплавов/ Ф. Шанк. - Москва: Металлургия, 1973. – 780 с.- Режим доступа: https://books.google.com.ua/books?id=jf93CwAAQBAJ&pg=PA182&lpg=PA182&dq=системы+Al-Zn-Mg-Cu-Sc&source=bl&ots=TRiku7TSJS&sig=sNia782rhjW9H6EU5iHdJ_rwsgQ&hl=ru&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=%D1%81%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%B5%D0%BC%D1%8B%20Al-Zn-Mg-Cu-Sc&f=false

2. Алюминий: свойства и физическое металловедение: справочник; под ред. Хэтча. – Москва: Металлургия, 1989. – 424 с. - Режим доступа: <http://www.dslib.net/metallo-vedenie/issledovanie-sverhplasticnosti-vysokoprochnyh-splavov-sistemy-al-zn-mg-sc-zr.html>
3. Елагин В.И. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами/В.И. Елагин. - Москва: Металлургия, 1975. – 247 с.
4. Milman Yu. V., Lotsko D.V. Sc effect of improving properties in Al- alloys // Mater. Science Forum - 2000.–33/-337.- p.3-p.1107-1112.
5. Milman Yu. V., Sirko A.I., Lotsko D.V. Microstructure and Mechanical properties of cast and wrought Al-Zn-Mg-Cu alloys modified by Zr and Sc// Ybid.- 2002. 396-402. – p.723-728.
6. Akamatsu H., Fujinami T., Horita Z., Langton G. Influence of rolling on the superplastic behavior of an Al-Mg-Sc-alloy after ecap// Scripta mater.- 2001.-44.-p.759-764.
7. Дриц М.Е. Алюминиевые сплавы, легированные Sc/ М.Е.Дриц, Л.С.Торопова, Ю.Г.Быков // Изв. вузов: цветные металлы. – 1985.- №4.- С. 80-84. - Режим доступа:<http://cyberleninka.ru/article/n/zakonomernosti-formirovaniya-struktury-i-svoystv-kovochnyh-splavov-sistemy-al-zn-mg-cu-c-razlichnym-soderzhaniem-osnovnyh-legiruyuschih>
8. Davis I.R. Aluminium and Aluminium alloys// ASM International. The materials Information Society. – ОН.- 1994.-784 p.
9. Калинина Н.Е. Модифицирование специальных сплавов применяемых в авиакосмической технике / Н.Е. Калинина, З.В. Вилищук, Ю.П. Бунчук, А.Е. Калиновская // Космическая техника. –Д.: 2 - 2013.- Вып.3- С.35-38.
10. Wada I. Application Pre-Ribbed Al-alloys / Journal of Light Metal Welding and Construction. - 2003. – 41, №10.-p. 472-476.

REFERENCES

1. Shank F. Struktura dvoynykh splavov [Structure of double alloys]. Moskva: Metalurgiya, 1973. - 780 p. Available at: https://books.google.com.ua/books?id=jf93CwAAQBAJ&pg=PA182&lpg=PA182&dq=системы+Al-Zn-Mg-Cu-Sc_&source=bl&ots=TRiku7TSJS&sig=sNia782rhjW9H6EU5iHdJ_rwsgQ&hl=ru&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=%D1%81%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%B5%D0%BC%D1%8B%20Al-Zn-Mg-Cu-Sc&f=false
2. Алюминий. Свойства и физическое металловедение: справочник; под ред. Хэтча [Aluminum. Properties and physical metallurgy: reference book; Ed. Hatch.]. Moskva: Metalurgiya, 1989. – 424 p.
3. Yelagin V.I. Legirovaniye deformiruyemykh alyuminiyevykh splavov perekhodnymi metallami [Alloying of deformable aluminum alloys by transition metals]. - Moskva: Metallurgiya, 1975. – 247p. - Available at: <http://www.dslib.net/metallo-vedenie/issledovanie-sverhplasticnosti-vysokoprochnyh-splavov-sistemy-al-zn-mg-sc-zr.html>
4. Milman Yu. V., Lotsko D.V. Sc effect of improving properties in Al- alloys // Mater. Science Forum - 2000.–33/-337.- p.3-p.1107-1112.
5. Milman Yu. V., Sirko A.I., Lotsko D.V. Microstructure and Mechanical properties of cast and wrought Al-Zn-Mg-Cu alloys modified by Zr and Sc// Ybid.- 2002. 396-402. – p.723-728.
6. Akamatsu H., Fujinami T., Horita Z., Langton G. Influence of rolling on the superplastic behavior of an Al-Mg-Sc-alloy after ecap// Scripta mater.- 2001.-44.-p.759-764.
7. Drita M.Ye, Toropova L.S., Bykov YU.G. Alyuminiyevyye splavy, legirovannyye Sc [Drita M.E. Aluminum alloys doped with Sc]. Izv. vuzov: tsvetnyye metally [Izv. Universities: non-ferrous metals]. – 1985.- №4.- С. 80-84. . - Available at: <http://cyberleninka.ru/article/n/zakonomernosti-formirovaniya-struktury-i-svoystv-kovochnyh-splavov-sistemy-al-zn-mg-cu-c-razlichnym-soderzhaniem-osnovnyh-legiruyuschih>
8. Davis I.R. Aluminium and Aluminium alloys// ASM International. The materials Information Society. – ОН.- 1994.-784 p.
9. Kalinina N.Ye., Vilishchuk Z.V., Bunchuk Yu.P., Kalinovskaya A.Ye. Modifitsirovaniye spetsial'nykh splavov primenyayemykh v aviakosmicheskoy tekhnike [Modification of special alloys used in aerospace engineering]/ Kosmicheskaya tekhnika [Space technology]. –Д.: 2 - 2013.- Vyp.3- P.35-38.
10. Wada I. Application Pre-Ribbed Al-alloys / Journal of Light Metal Welding and Construction. - 2003. – 41, №10.-p. 472-476.

Статья рекомендована к публикации д-ром техн. наук. Т.А.Манько, д-ром техн. наук.Г.И.Сокол (Украина)