

УДК 669.715.046.51:669.793

doi: 10.32620/aktt.2022.4sup2.17

Н. Є. КАЛІНІНА¹, Д. Б. ГЛУШКОВА², Н. І. ЦОКУР¹, Т. В. НОСОВА¹,
В. А. БАГРОВ², С. В. ДЕМЧЕНКО²

¹ Дніпровський національний університет ім. Олеся Гончара, Україна

² Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Україна

ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ СКАНДІЮ ДЛЯ МІКРОЛЕГУВАННЯ ВИСОКОМІЦНИХ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ

Обґрунтування вибору скандію для мікролегування і модифікування високоміцних алюмінієвих сплавів. Матеріалом дослідження є високоміцний алюмінієвий сплав В96ЦІ системи Al-Zn-Mg-Cu. Мікролегуєчим і модифікуючим елементом обраний скандій. Вивчено діаграму стану Al-Sc, фізико-механічні властивості скандію. Розроблені режими термічної обробки сплаву В96ЦІ з 0,3% скандію. Вивчена структура і механічні властивості модифікованого сплаву. Проведений комплекс досліджень підтвердив мікролегуєчу та модифікуючу дію скандію в Al-розплаві, відпрацьована технологія введення скандію в розплав, оптимізовано кількість Sc. Сплави системи AlSc мають високий ефект штучного старіння. Вивчення кінетики процесу розпаду показало пересичення твердого розчину, отриманого при кристалізації. Під час розпаду твердого розчину скандію в алюмінії виділяються частинки стабільної фази Al_3Sc . На основі аналізу діаграми стану Al-Sc обрані температури гомогенізації гартування і старіння алюмінієвого сплаву В96ЦІ з оптимізацією швидкості охолодження заготовок. В модифікованих заготовках досягнуто подібнення зерна в 2,5 рази і підвищення характеристик межі міцності і межі текучості сплаву при збереженні пластичності. Для алюмінієвого сплаву В96ЦІ обґрунтований вибір скандію як мікролегуєчого і модифікуючого елемента з точки зору відповідності його фізико-хімічної природи і властивостей сплавів на основі алюмінію. В результаті загартування сплавів системи Al-Sc не відбувається розпаду твердого розчину з виділенням частинок інтерметаліду Al_3Sc , що представляє наукову новизну. Основна дія скандію полягає у підвищенні властивостей міцності за рахунок утворення дисперсних продуктів розпаду твердого розчину скандію в алюмінії і збереженні в термічно-оброблених напівфабрикатах стабільної структури з дрібними субзернами. Встановлення технології введення скандію в розплав і температурно-часових параметрів термічної обробки заготовок дозволило отримати дисперсну структуру і високий комплекс механічних властивостей сплаву В96ЦІ, що являє собою практичну цінність роботи.

Ключові слова: алюмінієвий сплав; скандій; модифікування; мікролегування; структура; міцнісні властивості.

Вступ

Після численних теоретичних та експериментальних робіт, присвячених алюмінієвим сплавам та розробці високоміцних сплавів системи Al-Zn-Mg тривалий час вважали, що подальше підвищення властивостей міцності алюмінієвих сплавів неможливе [1]. Проте в останні два десятиліття досягнуто успіхів завдяки легуванню сплавів скандієм [5-6]. У зв'язку з цим стало можливим подальше підвищення комплексу властивостей алюмінієвих сплавів та отримання дисперсних структур зі зміцнюючими фазами.

1. Постановка задачі дослідження

Таким чином, метою цієї роботи було теоретичне обґрунтування вибору скандію як мікролегуєчого і модифікуючого елемента для підвищення властивостей міцності алюмінієвих сплавів.

Матеріал досліджень. Матеріалом дослідження був деформований алюмінієвий сплав В96ЦІ системи Al-Zn-Mg-Cu хімічного складу, % мас.: 6,8 – Zn; 2,5 – Mg; 1,8 – Cu; 0,4 – Mn; 0,7 – Zr; 0,4 – Si; 0,1 – Ti; Інше. Скандій вводили у вигляді лігатури з розрахунку 0,2...0,3 % мас. Після розплавлення шихти та охолодження виливків проводили їх деформацію та термозміцнювальну обробку. Вивчення мікроструктури та механічних властивостей сплаву проводили за стандартними методиками.

2. Результати досліджень

Найбільшою міцністю нині володіють сплави системи Al-Zn-Mg-Cu. Однак приховані резерви підвищення міцності алюмінієвих сплавів закладені у мікролегуванні скандієм та перехідними металами [6-8]. Мікролегування скандієм дозволило як підвищити міцність і пластичність сплавів, а й поліпшити технологічні властивості: зварюваність і оброблю-

ваність, і навіть корозійні властивості [2, 7].

Промислові алюмінієві сплави є багатокомпонентними системами, тому легування скандієм має особливості, зумовлені взаємодією скандію з легуючими елементами, що входять до складу сплавів.

Скандій – хімічний елемент III групи періодичної системи, температура плавлення – 1540°C , щільність – 3020 кг/м^3 , поліморфний метал. Електронна конфігурація атома скандію відповідає $3d^1 4s^2$. Розчинність скандію в алюмінії становить 0,3% мас., а в лігатурі присутній інтерметалід Al_3Sc , розміри якого повинні бути не більше 20 нм, щоб розчинятися в розплаві.

Аналіз діаграми стану Al-Sc [1] дозволив встановити що, незначний температурний інтервал кристалізації (5°C); помітна гранична розчинність 0,4% ваг; пологий ліквідус заевтектичних сплавів. Все це дає підставу припустити можливість утворення пересичених твердих розчинів скандію в алюмінії за відносно невисоких швидкостей кристалізації, близьких до промислових умов отримання сувої. Значна гранична розчинність при евтектичній температурі різко зменшується зі зниженням температури, що свідчить про можливість зміцнення сплавів за рахунок термічної обробки.

В результаті загартування сплавів системи Al-Sc, що містять 0,3% скандію, від температури 620°C різкого охолодження зі швидкістю 100°C/с і вище не відбувається розпаду твердого розчину з виділенням частинок інтерметаліду Al_3Sc . У процесі старіння загартованих металів виділяються вторинні частки Al_3Sc . Оптимальна температура старіння становить 300°C . Оскільки в складнолегованих сплавах алюмінію температура плавлення нижче 600°C , загартування передплавильних температур не призводить в цих сплавах до перекаладу скандію в твердий розчин. Утворення вторинних виділень Al_3Sc можливе шляхом старіння металу після швидкої кристалізації, також шляхом деформаційного старіння [3].

Особливість впливу скандію на метали алюмінію пояснюється електронною будовою скандію. Істотно більшу розчинність скандію у більшості елементів періодичної системи пов'язують зі значно меншим значенням атомного радіусу скандію, зумовленого його електронною будовою.

У роботі [1] встановлено, що сплави системи AlSc мають високий ефект штучного старіння. Вивчення кінетики процесу розпаду показало пересичення твердого розчину, отриманого при кристалізації аналогічно старіння металу після загартування. Під час розпаду твердого розчину скандію в алюмінії виділяються частинки стабільної фази Al_3Sc . Вони зароджуються гомогенно, виділяються у дисперсному вигляді та є повністю когерентними матрицями. Основна дія скандію полягає у підвищенні

властивостей міцності за рахунок утворення дисперсних продуктів розпаду твердого розчину скандію в алюмінії і збереженні в термічно оброблених напівфабрикатах стабільної структури з дрібними субзернами. Для отримання максимального ефекту при легуванні алюмінієвих сплавів скандієм необхідно враховувати особливості взаємодії скандію з алюмінієм, легуючими елементами та домішками, а також кінетику фазових та структурних перетворень у алюмінієвих сплавах, що містять скандій.

Вміст скандію має бути таким, щоб при литті злитків основна його частина фіксувалася в пересиченому твердому розчині, який потім розпадається при подальших технологічних нагріваннях злитків і напівфабрикатів з утворенням дисперсних фаз, що забезпечують при термічній обробці формування дрібної субзерненої структури з високою стійкістю проти рекристалізації матриці з допомогою дисперсійного твердіння. При великій швидкості охолодження твердий розчин скандію в алюмінії схильний до аномального пересичення з концентрацією скандію в алюмінії близько 0,6 % [6]. Тому максимальний зміцнюючий ефект в деформованих напівфабрикатах досягається при вмісті в алюмінії та його сплавах 0,6 % Sc. Однак це справедливо тільки для напівфабрикатів в лабораторних умовах, коли вдається обмежити розпад і коагуляцію продуктів розпаду пересиченого твердого розчину скандію в алюмінії. У виробничих умовах зливки та напівфабрикати піддаються тривалим високотемпературним нагріванням, при цьому розпад пересиченого твердого розчину проходить повністю, а продукти розпаду сильно коагулюють. В результаті, ефект від введення 0,6 % Sc втрачається. Це пов'язано з тим, що твердий розчин скандію в алюмінії нестійкий, і швидкість розпаду його на кілька порядків перевищує швидкість розпаду твердих розчинів інших перехідних металів в алюмінії. Для зменшення ступеня розпаду твердого розчину та обмеження коагуляції продуктів розпаду вміст скандію доцільно обмежити до 0,25...0,5 % [8].

Після кристалізації проводили гомогенізацію злитків при 470°C протягом 8 год, що значно впливало на формування однорідної структури і стабілізацію властивостей. У процесі гомогенізації сплаву B96, модифікованого скандієм, крім розчинення надлишкових фаз та вирівнювання концентрації твердого розчину основних компонентів в алюмінії, з великою швидкістю відбувається розпад твердого розчину Sc в алюмінії. Температурно-часові умови гомогенізації вибирали виходячи з даних диференціального термічного аналізу та статистичної обробки результатів механічних випробувань.

Вивчення мікро- та макроструктури серійних та модифікованих зливків сплаву B96 показало

більш однорідну структуру модифікованих злитків та подрібнення зерна з 140 мкм до 50...60 мкм. Модифіковані зливки мали практично нульову пористість у вигляді дрібних блискучих ділянок ($<0,02 \text{ мм}^2$) у зламах технологічних проб. Підвищення якості литого модифікованого металу далось взнаки підвищенням механічних властивостей деформованих заготовок (табл. 1).

Таблиця 1

Механічні властивості сплаву В96Ц1

Стан	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Вихідний зливок	280	240	12,5
Модифікований зливок	340	290	11,0
Вихідний профіль	560	490	8,0
Модифікований профіль	620	570	7,5

Механічні властивості зразків сплаву визначає у стані гарту та штучного старіння (110°C , 4ч + 160°C , 8ч). Мікроструктура неомогенізованих злитків сплаву В96Ц1 мала грубу дендритну будову - твердого розчину з великими виділеннями інтерметалідних фаз по межах дендритних осередків. Після гомогенізації збільшилася дисперсність дендритів, розмір дендритного осередку порівняти з розміром зерна, тобто 40...50 мкм. Інтерметалідні фази (Al_3Sc , FeAl_3 , Al_3CuMg , MgZn_2) дисперсно та рівномірно розподілені в обсязі зерен. Деформація призвела до волокнистої структури; причому неоднорідні великі фази вихідного металу утворили рядки підвищеної травимості, а зерна твердого розчину алюмінію мали знижену травність. Ця неоднорідність призвела до анізотропії властивостей міцності вихідного сплаву. В результаті модифікування скандієм смуг різотравності не спостерігали і анітропія за характеристиками міцності зменшилася.

Висновки

На основі вітчизняних та зарубіжних досліджень, аналізу фізико-хімічних властивостей елементів обґрунтовано вибір скандію як мікролегуючого та модифікуючого елемента високоміцних алюмінієвих сплавів. Наведено основні критерії модифікуючої здатності скандію та його переваги перед перехідними металами. Розроблено технологію введення Al-Sc-лігатури в алюмінієвий розплав. Оптимізовано кількість скандію 0,2...0,3 % (мас.). Для ефективного модифікування запропоновано температурні параметри термоміцніювальної обробки сплаву В96Ц1. Досягнуто однорідну дисперсну структуру

заготовок з високим комплексом механічних властивостей.

Як мікролегуючий та модифікуючий елемент високоміцного алюмінієвого сплаву В96Ц1 запропоновано скандій. Проведено аналіз природи та фізико-механічних властивостей Sc. Визначено критерії властивостей Sc як модифікатора Al-сплавів. Проведено аналіз фазової діаграми Al-Sc, на підставі чого скориговані температури загартування та старіння металу. Проведені дослідні плавки сплаву В96Ц1 у вихідному стані та з добавками Sc-лігатури. У модифікованих зразках отримана дисперсна структура та підвищений рівень властивостей міцності.

Література

1. Структура и прочностные характеристики деформируемых сплавов Al-5Mg, легированных скандием, цирконием и ниобием [Текст] / Ю. В. Мильман, Н. А. Ефимов, Н. П. Захарова, Н. И. Даниленко [и др.] // Электронная микроскопия и прочность материалов. Сер. : Физическое материаловедение, структура и свойства материалов. - 2015. - Вып. 21. - С. 23-29
2. Каблов, Е. Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей [Текст] / Е. Н. Каблов. - М. : МИСИС, 2001. - 631с.
3. Калинина, Н. Е. Технологические особенности наномодифицирования литейных жаропрочных никелевых сплавов [Текст] / Н. Е. Калинина, А. Е. Калиновская, В. Т. Калинин // Компрессорное и энергетическое машиностроение. - 2003. - № 1(31). - С. 54-56.
4. Патент України на корисну модель № 82163, МПК C22C 19/03. Комплексний модифікатор нікелевих сплавів [Text] / Н. Є. Калініна, А. Є. Калиновська, В. Т. Калінін, З. В. Віліщук, Т. В. Носова. - № 201300612 ; Заявл. 17.01.2013 ; Опубл. 25.07.2013 ; Бюл. №14.
5. Богуслаєв, В. О. Авіаційно-космічні матеріали і технології [Текст] / В. О. Богуслаєв, О. Я. Качан, Н. Є. Калініна. - Запоріжжя : Мотор Січ, 2009. - 385 с.
6. Симс, Ч. Суперсплавы: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок [Текст] : пер. с англ. / Ч. Симс. - М. : Металлургия, 1995 - Кн. 1. - 384 с.
7. Лякишев, Н. П. Диаграммы равновесия двойных металлических систем [Текст] : справочник / под ред. Н. П. Лякишева. - М. : Машиностроение, 1997. - 56 с.
8. Saunders, N. The Application of CALPHAD Calculations to Ni-based Superalloys [Text] / M. Saunders, M. Fahrman, S. Y. Small // Superalloys

2000 ; eds. K. A. Green, T. M. Pollock and R. D. Kissinger. – TMS, Warrendate, 2000. – 803 p.

References

1. Mil'man, Ju. V., Efimov, N. A., Zaharova, N. P., Danilenko, N. I., Sharovskij, A. O. *Struktura i prochnostnye harakteristiki deformiruemih splavov Al-5Mg, legirovannyh skandiem, cirkoniem i niobiem* [Structure and Strength Characteristics of Wrought Al-5Mg Alloys Alloyed with Scandium, Zirconium, and Niobium]. *Elektronnaya mikroskopiya i prochnost' materialov. Ser. : Fizicheskoe materialovedenie, struktura i svoistva materialov – Electron microscopy and strength of materials. Ser. : Physical materials science, structure and properties of materials*, 2015, vol. 21, pp. 23-29.
2. Kablov, E. N. *Litye lopatki gazoturbinnnykh dvigatelei* [Cast vanes of gas turbine engines]. Moscow, MISIS Publ., 2001. 631p.
3. Kalinina, N. E., Kalinovskaya, A. E., Kalinin, V. T. *Tekhnologicheskie osobennosti nanomodifitsirovaniya liteinykh zharoprochnykh nikelevykh splavov* [Technological features of nanomodifying casting heat-resistant nickel alloys]. *Kompressornoe i energeticheskoe mashinostroenie –*

Compressor and power engineering, 2003, no. 1(31), pp. 54-56.

4. Kalinina, N. E., Kalinovska, A. E., Kalinin, V. T., Vilischuk, Z. V., Nosova, T. V. *Kompleksnyy modifikator nikelevykh splaviv* [Complex modifier of nickel alloys]. Patent Ukraine, № 82163, 2013.
5. Bohuslayev, V. O., Kachan, O. Ya., Kalinina, N. Ye. *Aviatsiyno-kosmichni materialy i tekhnologiyi* [Aerospace materials and technologies]. Zaporizhzhya, Motor Sich Publ., 2009. 385 p.
6. Sims, Ch. *Supersplavy: Zharoprochnye materialy dlya aerokosmicheskikh i promyshlennykh energoustanovok* [Heat-resistant materials for the aerospace and industrial power plants]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1995, Book 1. 384p.
7. Lyakishev, N. P. *Diagrammy ravnovesiya dvoynykh metallicheskih sistem* [Equilibrium diagrams of binary metal systems]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1997. 56 p.
8. Saunders, M., Fahrman, M., Small, S. Y. The Application of CALPHAD Calculations to Ni-based Superalloys. *Superalloys 2000*, TMS, Warrendate Publ., 2000. 803 p.

Надійшла до редакції 8.04.2022, розглянута на редколегії 8.08.2022

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

*Natalija Kalinina, Diana Glushkova, Natalija Tsokur,
Tetjana Nosova, Valerij Bagrov, Sergiy Demchenko*

The substantiation of the scandium selection for microalloying and modifying of high-strength aluminum alloys. The research material is a high-strength aluminum alloy B96C1 of the Al-Zn-Mg-Cu system. Scandium was chosen as a microalloy and modifying element. The state diagram of Al-Sc, physical, and mechanical properties of scandium have been studied. Modes of heat treatment of B96C1 alloy with 0.3 % scandium have been developed. The structure and mechanical properties of the modified alloy were studied. The conducted complex of studies confirmed the microleveling and modifying the action of scandium in Al-melt, the technology of the introduction of scandium into melt-melt was developed, the amount of Sc was optimized. AlSc alloys have a significant effect on artificial aging. The study of the kinetics of the decomposition process showed the supersaturation of the solid solution obtained by crystallization. During the decomposition of a solid solution of scandium in aluminum, particles of the stable phase of Al₃Sc are released. Based on the analysis of the Al-Sc state diagram, the homogenization temperatures of hardening and aging of the aluminum alloy B96Ts1 with optimization of the cooling rate of the workpieces were selected. In the modified blanks, grain grinding was achieved 2.5 times and the characteristics of the yield strength and yield strength of the alloy while maintaining plasticity. For aluminum alloy B96Ts1, the choice of scandium as a microalloying and modifying element is justified in terms of compliance with its physicochemical nature and properties of aluminum-based alloys. Because of hardening the alloys of the Al-Sc system, there is no decomposition of the solid solution with the release of Al₃Sc intermetallic particles, which is a scientific novelty. The main effect of scandium is to increase the strength properties due to the formation of dispersed decomposition products of a solid solution of scandium in aluminum and preservation in heat-treated semi-finished products of stable structure with small subgrains. The establishment of the technology of the introduction of scan-action into the

melt and temperature-time parameters of heat treatment of workpieces allowed to obtain a dispersed structure and a high set of mechanical properties of the alloy B96Ts1, which is the practical value of the work.

Keywords: aluminum alloy; scandium; modification; microalloying; structure; strength properties.

Калініна Наталія Євграфівна – д-р техн. наук, проф. каф. технології виробництва Дніпровського Національного університету ім. Олеса Гончара, Дніпро, Україна.

Глушкова Діана Борисівна – д-р техн. наук, проф. каф. технології металів та матеріалознавства, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Харків, Україна.

Цокур Наталія Іванівна – асп. каф. технології виробництва Дніпровського Національного університету ім. Олеса Гончара, Дніпро, Україна.

Носова Тетяна Валеріївна – канд. техн. наук, доц. каф. технології виробництва Дніпровського Національного університету ім. Олеса Гончара, Дніпро, Україна.

Багров Валерій Анатолійович – канд. техн. наук, доц. каф. технології металів та матеріалознавства, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Харків, Україна.

Демченко Сергій Володимирович – наук. співроб. каф. технології металів та матеріалознавства, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Харків, Україна.

Natalija Kalinina – Doctor of Tech. Sciences, Prof. Department of Production Technology, Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine,
e-mail: kalinina.dnu@gmail.com, ORCID: 0000-0003-3810-6778.

Diana Glushkova – Doctor Tech. Sciences, Prof. Department of Metals Technology and Materials Science, Kharkiv National Automobile and Highway University, Kharkiv, Ukraine,
e-mail: dianaborisovna@gmail.com, ORCID: 0000-0001-8612-6584.

Natalija Tsokur – PhD student of the Department of Production Technology, Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine,
e-mail: monicaa13.06@gmail.com, ORCID: 0000-0002-8968-3543.

Tetjana Nosova – Cand. of Tech. Sciences, Associate Professor, Department of Production Technology, Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine,
e-mail: amaretanya0512@gmail.com, ORCID: 0000-0002-0855-568X.

Valerij Bagrov – Cand. of Tech. Sciences, Associate Professor, Department of Metals Technology and Materials Science, Kharkiv National Automobile and Highway University, Kharkiv, Ukraine,
e-mail: havebanka@gmail.com, ORCID: 0000-0003-0728-1290.

Sergiy Demchenko – Science Specialist, Department of Metals Technology and Materials Science, Kharkiv National Automobile and Highway University, Kharkiv, Ukraine,
e-mail: dsvpochta@gmail.com.