

УДК 538.915

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЛИТЫХ И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Al–2.5Mg–Sc–Zr

© 2022 г. А. В. Нохрин^а, Я. С. Шадрин^а *, В. Н. Чувильдеев^а,
В. И. Копылов^{а, б}, А. А. Бобров^а, К. В. Лихницкий^а

^аНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, 603950 Россия

^бФизико-технический институт Национальной Академии Наук Беларуси,
Минск, 220141 Беларусь

*e-mail: janashadr@gmail.com

Поступила в редакцию 12.04.2021 г.

После доработки 22.05.2021 г.

Принята к публикации 27.05.2021 г.

Представлены результаты исследований структуры и микротвердости при отжиге литых и микрокристаллических алюминиевых сплавов Al–2.5% Mg–Sc–Zr с суммарным содержанием Sc и Zr, равным 0.32%. Содержание Sc варьируется от 0.1 до 0.22% с интервалом в 0.02%, пропорционально изменяется концентрация Zr в сплаве. В исходном состоянии литые сплавы характеризуются однородной крупнозернистой макроструктурой. Микрокристаллические сплавы получены путем равноканального углового прессования и имеют в исходном состоянии однородную мелкозернистую структуру. Определена температура начала рекристаллизации микрокристаллических сплавов. Определены механизмы и температура начала выделения частиц из пересыщенного твердого раствора в литых и микрокристаллических сплавах согласно уравнению Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова. Установлено, что частичное замещение скандия цирконием приводит к монотонному увеличению термической стабильности твердого раствора Sc и Zr в алюминии.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, цирконий, скандий, микротвердость, электросопротивление, микрокристаллическая структура.

DOI: 10.31857/S1028096022010113

ВВЕДЕНИЕ

Высокопрочные микрокристаллические алюминиевые сплавы активно разрабатываются в качестве перспективных материалов в отраслях, где актуальной проблемой является снижение веса готовых изделий при условии сохранения необходимых физико-механических характеристик. Одним из эффективных легирующих элементов для сплавов системы Al–Mg является скандий. Небольшая добавка скандия (0.2–0.3 мас. %) способствует повышению прочностных характеристик деформируемых алюминиевых сплавов на 100–150 МПа [1]. Высокая термическая стабильность свойств микрокристаллических сплавов обеспечивается за счет контролируемого распада Sc в Al, приводящего к образованию наночастиц Al₃Sc [2–8]. Эти частицы имеют высокую скорость роста, что приводит к увеличению размера зерна при отжиге микрокристаллических сплавов. Следует также отметить дороговизну скандия, что снижает перспективы применения сплавов Al–Sc в промышленности и обуславливает практическую актуальность задачи поиска ле-

гирующих элементов, которые могут заменить скандий, обеспечив сохранение высоких механических свойств сплавов.

Перспективной является частичная замена скандия редкоземельными элементами (РЗЭ) или переходными металлами (ПМ) с более низким коэффициентом диффузии в алюминии, чем у скандия, и высокой растворимостью в фазе Al₃M (M–РЗЭ, ПМ). Это позволяет повысить термическую стабильность частиц Al₃(Sc, M), а в ряде случаев сформировать частицы со структурой “ядро Al₃Sc–оболочка Al₃M” с малой скоростью роста [9].

Целью работы является изучение возможности частичной замены скандия на цирконий при легировании микрокристаллических сплавов Al–Mg с пониженным содержанием магния и исследование распада твердого раствора в этих сплавах.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Удельное электросопротивление (УЭС) сплава пропорционально содержанию примеси в твер-

Таблица 1. Значения удельного электросопротивления для литых и микрокристаллических сплавов Al–2.5% Mg–Sc–Zr

Содержание скандия и циркония, мас. %	0.22Sc + + 0.10Zr	0.20Sc + + 0.12Zr	0.18Sc + + 0.14Zr	0.16Sc + + 0.16Zr	0.14Sc + + 0.18Zr	0.12Sc + + 0.20Zr	0.10Sc + + 0.22Zr
Литые сплавы (ρ_{exp} , мкОм · см)	4.50	4.59	4.37	4.62	4.55	4.54	4.50
Микрокристаллические сплавы (ρ_{exp} , мкОм · см)	4.49	4.46	4.58	4.50	4.56	4.57	4.48
Расчет (ρ_{th} , мкОм · см)	4.62	4.62	4.61	4.61	4.60	4.60	4.59
Расчет (ρ_{min} , мкОм · см)	3.98						

дом растворе, что позволяет рассчитать величину УЭС сплава через вклады отдельных легирующих элементов (ЛЭ):

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho_1 C_1 + \Delta\rho_2 C_2 + \dots + \Delta\rho_n C_n, \quad (1)$$

где ρ_0 – УЭС алюминия (2.65 мкОм · см), C_i – концентрация ЛЭ в ат. %, $\Delta\rho_i$ – прирост УЭС на 1 ат. % ЛЭ (для Mg, Sc и Zr – 0.49, 3.32, 5.85 мкОм · см/ат. % [10, 11]).

Сопоставление теоретической ρ_{th} и экспериментально измеренной ρ_{exp} величины УЭС позволяет оценить концентрацию ЛЭ в твердом растворе сплава и объемную долю выделившихся частиц второй фазы f .

Кинетика изменения величины f при распаде твердого раствора может быть описана уравнением Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова [12]:

$$f = f_{\text{max}}(1 - \exp(-(t/\tau)^n)), \quad (2)$$

где t – время отжига; f_{max} – максимальная объемная доля частиц; n – параметр, характеризующий механизм выделения частиц ($n \geq 1.5$ – объемная диффузия, $n \sim 1$ – диффузия по границам зерен, $n < 1$ – диффузия по ядрам дислокаций [12]); τ – характерное время процесса: $\tau = \tau_0 \exp(Q/kT)$; τ_0 – константа; Q – энергия активации процесса; k – постоянная Больцмана; T – температура. Согласно правилу Маттисона–Флеминга [10], связь между f и изменением УЭС сплава можно описать с помощью линейного уравнения:

$$(1 - f) = \theta\rho, \quad (3)$$

где θ – численный коэффициент. Это позволяет по углу наклона зависимостей $\ln \ln((\rho_{\text{th}} - \rho_{\text{min}})(\rho(t) - \rho_{\text{min}})) - \ln t$ графически определить величину n [10] (здесь ρ_{min} – величина УЭС, соответствующая полному распаду твердого раствора).

МЕТОДИКА

Объектами исследования являются сплавы Al–2.5% Mg–Sc–Zr (здесь и далее мас. %). Суммарное содержание скандия и циркония варьируется от 0.10 до 0.22% с интервалом в 0.02%, пропорционально изменяется концентрация цирко-

ния в сплаве. Слитки размером 20 × 20 × 160 мм получены методом индукционного литья (литьевая машина INDUTHERM VTC-200). Микрокристаллическая структура сформирована с использованием технологии равноканального углового прессования (РКУП) (гидравлический пресс Ficer HF 400L) при температуре 225°C, число циклов $N = 4$. Отжиг образцов проводили в воздушной печи СНОЛ. Исследование микроструктуры проводили с использованием интерференционного микроскопа Leica IM DRM и растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6490 с энергодисперсионным микроанализатором Oxford Instruments INCA 350. Микротвердость (HV) измеряли твердомером HVS-1000. Измерение УЭС выполняли вихретоковым методом при помощи прибора SIGMATEST 2.069.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В исходном состоянии литые сплавы Al–2.5% Mg–Sc–Zr имеют однородную крупнозернистую структуру в центральной части слитков и структуру столбчатых кристаллов на краях слитков. В структуре сплавов с суммарным содержанием скандия и циркония >0.30% наблюдаются первичные частицы Al_3Sc и Al_3Zr . Результаты исследований показывают, что экспериментальные значения УЭС близки к своим теоретическим значениям (табл. 1). Это позволяет сделать вывод о том, что большая часть скандия и циркония находится в твердом растворе алюминия.

После РКУП сплавы имеют однородную микрокристаллическую структуру со средним размером зерна ~0.5 мкм. Результаты исследований, представленные в табл. 1 показывают, что величина УЭС микрокристаллических сплавов близка к УЭС литых сплавов. Это позволяет сделать вывод о том, что в процессе РКУП не произошло деформационно-стимулированного распада твердого раствора.

На рис. 1 показаны зависимости микротвердости и УЭС от температуры отжига литых сплавов Al–2.5% Mg–Sc–Zr. Анализ результатов показывает, что температура начала распада твердого

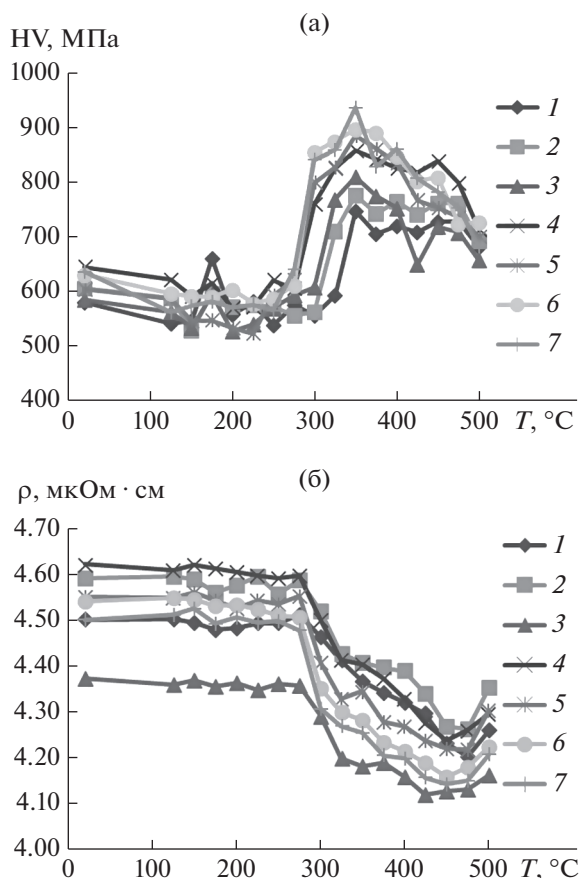


Рис. 1. Зависимости микротвердости (а) и УЭС (б) от температуры 30-минутного отжига литых сплавов Al–2.5% Mg–Sc–Zr с различным содержанием скандия и циркония: 1 – Al–2.5% Mg–0.10% Sc–0.22% Zr; 2 – Al–2.5% Mg–0.12% Sc–0.20% Zr; 3 – Al–2.5% Mg–0.14% Sc–0.18% Zr; 4 – Al–2.5% Mg–0.16% Sc–0.16% Zr; 5 – Al–2.5% Mg–0.18% Sc–0.14% Zr; 6 – Al–2.5% Mg–0.20% Sc–0.12% Zr; 7 – Al–2.5% Mg–0.22% Sc–0.10% Zr.

раствора составляет $\sim 275^\circ\text{C}$, а замещение скандия цирконием приводит к увеличению термической устойчивости твердого раствора скандия и циркония в алюминии – снижению интенсивности уменьшения микротвердости и УЭС при повышении температуры отжига. По результатам энергодисперсионного анализа большинство выделившихся частиц содержат одновременно скандий и цирконий. Наибольший эффект упрочнения при отжиге литых сплавов наблюдается для сплавов с повышенным содержанием скандия. Отжиг литых сплавов при повышенных температурах $475\text{--}500^\circ\text{C}$ приводит к повышению УЭС, что связано с растворением ранее выпавших частиц Al_3Sc .

На рис. 2 показаны зависимости микротвердости и УЭС от температуры отжига микрокристаллических сплавов Al–2.5% Mg–Sc–Zr. Исследования микроструктуры отожженных микрокристал-

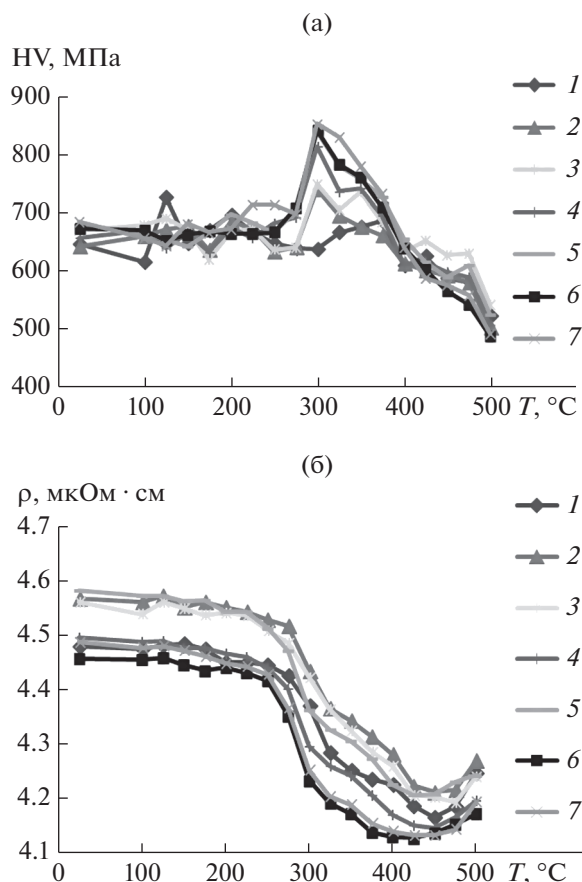


Рис. 2. Зависимости микротвердости (а) и УЭС (б) от температуры 30-минутного отжига микрокристаллических сплавов Al–2.5% Mg–Sc–Zr (обозначения сплавов – см. рис. 1).

лических сплавов показывают, что температура начала рекристаллизации составляет $375\text{--}400^\circ\text{C}$. На рис. 3 представлены фотографии микроструктуры сплавов после отжига при температуре 450°C в течение 30 мин, средний размер зерна во всех сплавах составляет $\sim 1.5\text{--}2$ мкм. Обнаружено, что зависимости УЭС от температуры отжига для всех микрокристаллических сплавов имеют две стадии: стадия небольшого снижения УЭС при отжиге до температуры 300°C и стадия быстрого снижения УЭС (рис. 2). Температура начала распада пересыщенного твердого раствора составляет $\sim 275\text{--}300^\circ\text{C}$ и достаточно слабо зависит от содержания скандия и циркония. Отметим также, что, не смотря на высокую микротвердость микрокристаллических сплавов в состоянии после РКУП, после отжига при температуре 500°C микротвердость микрокристаллических сплавов Al–2.5% Mg–Sc–Zr оказывается ниже, чем микротвердость литых сплавов того же состава после аналогичного отжига. Полученный результат указывает на быстрый рост частиц при отжиге микрокристаллических сплавов, что (в соответствии

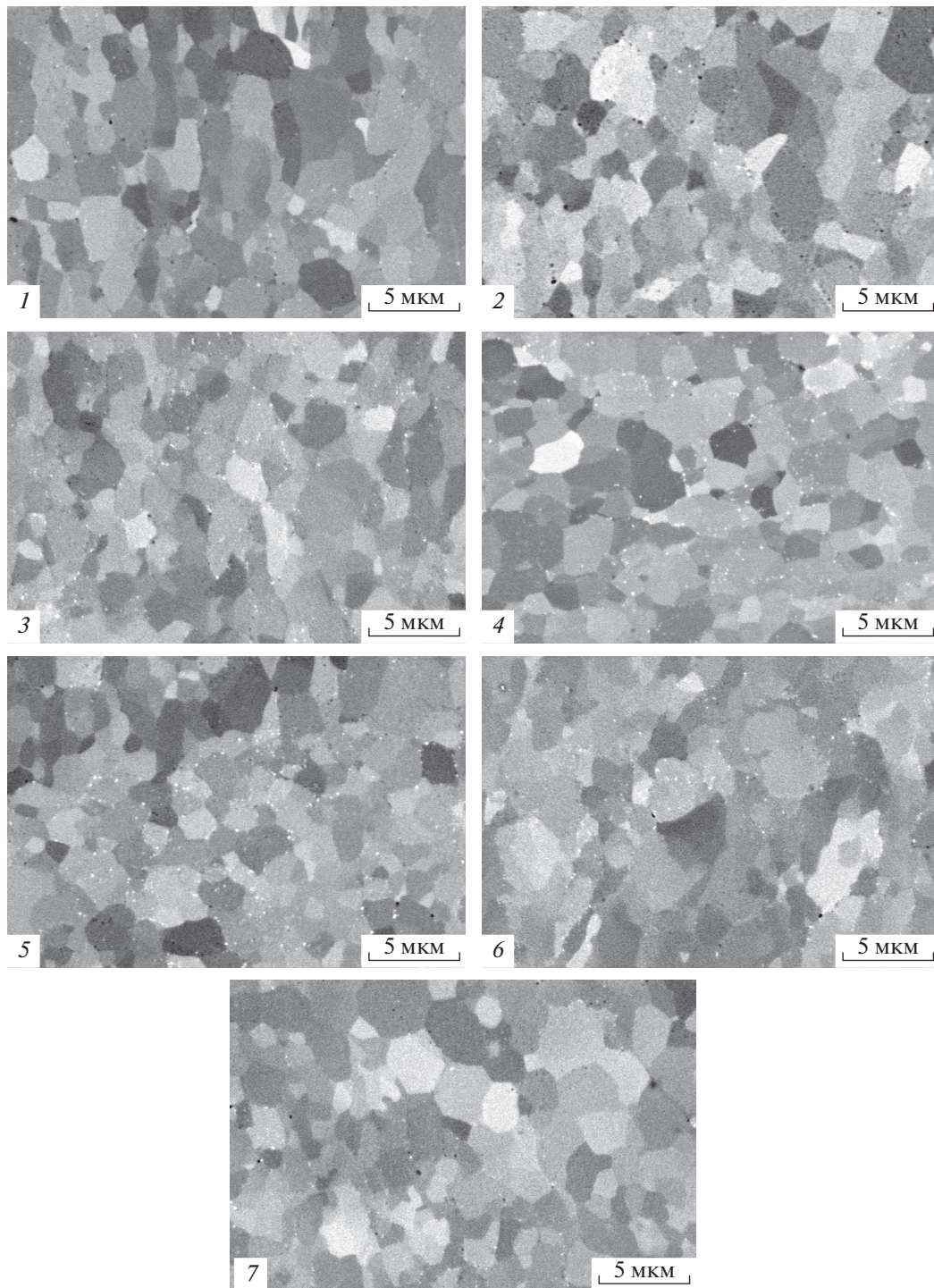


Рис. 3. Фотографии микроstructures микрокристаллических сплавов Al–2.5% Mg–Sc–Zr после отжига при 450°C (30 мин) (обозначения сплавов – см. рис. 1).

с уравнением Орована) приводит к снижению вклада частиц в прочность микрокристаллических сплава.

На основании анализа результатов исследования зависимостей УЭС от времени отжига (рис. 4) с использованием уравнений (2), (3) определены

значения коэффициента n и, как следствие, механизм выделения частиц второй фазы при отжиге литых и микрокристаллических сплавов.

Показано, что в литых сплавах увеличение концентрации скандия от 0.10 до 0.22% приводит к увеличению коэффициента n от 0.9–1.40 до

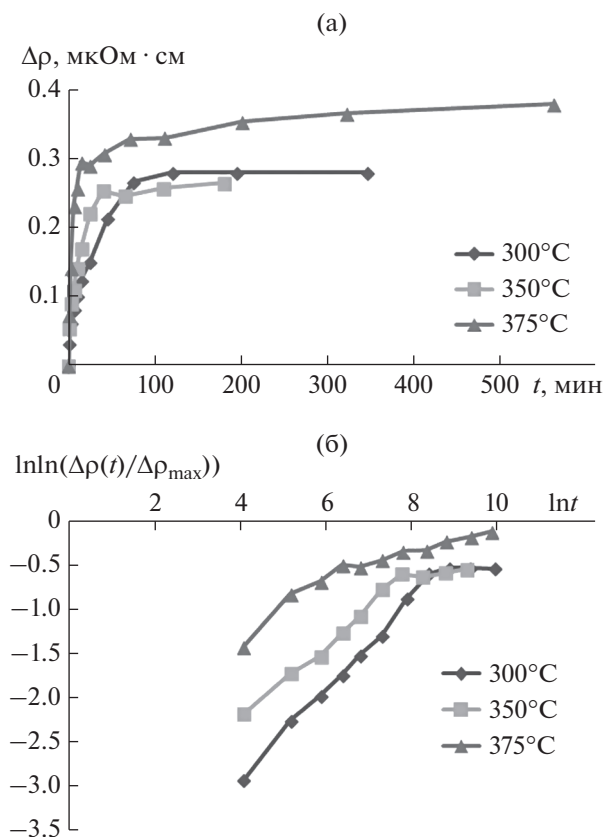


Рис. 4. Анализ кинетики распада твердого раствора в микрокристаллическом сплаве Al–2.5% Mg–0.16% Sc–0.16% Zr. Зависимости $\Delta\rho$ от времени отжига (а) и зависимости $\rho(t)$ в двойных логарифмических координатах $\ln \ln(\rho_{\max} - \rho_{\min})(\rho - \rho_{\min}) - \ln t$ (б).

1.92–2.76, что, по нашему мнению, свидетельствует о преимущественном выделении частиц Al_3Sc в объеме кристаллической решетки ($n \sim 1.5$), а частиц Al_3Zr – на границах дендритов и ядрах дислокаций. Отметим, что это достаточно неожиданный результат, поскольку обычно предполагается, что скандий концентрируется на границах зерен алюминиевых сплавов, а цирконий – в объеме кристаллической решетки [11]. В микрокристаллических сплавах выделение частиц происходит по ядрам дислокаций и по границам зерен ($n < 1$), что может быть обусловлено повышенной плотностью дислокаций в микрокристаллических сплавах, в том числе – повышенной плотностью дислокаций в неравновесных границах зерен микрокристаллических сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы особенности распада пересыщенного твердого раствора в литых и микрокристаллических сплавах Al–2.5% Mg–Sc–Zr с различным содержанием скандия и циркония. Показано,

что температура начала распада пересыщенного твердого раствора составляет 275–300°C и слабо зависит от содержания скандия и циркония. Установлено, что в литых сплавах процесс распада имеет двухстадийный характер и происходит за счет выделения частиц Al_3Sc в объеме кристаллической решетки, а частиц Al_3Zr – по ядрам дислокаций и границам зерен. В микрокристаллических алюминиевых сплавах выделение частиц происходит только по ядрам дислокаций и границам зерен. Наибольший эффект упрочнения при отжиге литых сплавов наблюдается для сплавов с повышенным содержанием скандия. Исследования процессов рекристаллизации показали, что температура начала рекристаллизации в микрокристаллических сплавах составляет 375–400°C. Установлено, что частичное замещение скандия цирконием приводит к монотонному увеличению термической стабильности твердого раствора Sc и Zr в алюминии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 18-13-00306).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елагин В.И. // Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. М.: Металлургия, 1975. 248 с.
2. Vinogradov A., Washikita A., Kitagawa K., Kopylov V.I. // Materials Science and Engineering A. 2003. V. 349. P. 318. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00813-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00813-4)
3. Dobatkin S., Estrin Y., Zakharov V.V., Rostova T., Ukolova O., Chirkova A. // International J. Materials Research. 2009. V. 100. P. 1697. <https://doi.org/10.3139/146.110237>
4. Zhemchuzhnikova D., Mironov S., Kaibyshev R. // Metallurgical and Materials Transactions A. 2016. V. 48. P. 150. <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3843-6>
5. Mikhaylovskaya A.V., Yakovtseva O.A., Cheverikin V.V., Kotov A.D., Portnoy V.K. // Materials Science and Engineering A. 2016. V. 659. P. 225. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.02.061>
6. Estrin Y., Vinogradov A. // International J. Fatigue. 2010. V. 32. P. 898. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2009.06.022>
7. Dobatkin S.V., Zakharov V.V., Vinogradov A.Yu., Kitagawa K., Krasil'nikov N.A., Rostova T.D., Bastarash E.N. // Russian Metallurgy (Metally). 2006. V. 6. P. 533. <https://doi.org/10.1134/S0036029506060115>

8. *Nokhrin A., Shadrina I., Chuvil'deev V., Kopylov V.* // *Materials*. 2019. V. 12. № 316. <https://doi.org/10.3390/ma12020316>
9. *Booth-Morrison Ch., Dunand D.C., Seidman D.N.* // *Acta Materialia*. 2011. V. 59. P. 7029. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.07.057>
10. *Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Смирнова Е.С., Копылов В.И.* // *Металлы*. 2012. № 6. С. 82.
11. *Хэтч Дж.Е.* // *Алюминий. Свойства и физическое металловедение*. М.: Металлургия, 1989. С. 422.
12. *Чувильдеев В.Н., Смирнова Е.С., Копылов В.И.* // *Металлы*. 2012. № 4. С. 70.

Studying Thermal Stability of Cast and Microcrystalline Al–2.5Mg–Sc–Zr

A. V. Nokhrin¹, I. S. Shadrina^{1,*}, V. N. Chuvil'deev¹, V. I. Kopylov^{1,2}, A. A. Bobrov¹, K. V. Likhnikii¹

¹*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603950 Russia*

²*Physical and Technical Institute, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220141 Belarus*

**e-mail: janashadr@gmail.com*

The article presents the results of studies of the structure and microhardness during annealing of cast and microcrystalline Al–2.5% Mg–Sc–Zr alloys with a total Sc and Zr content of 0.32%. The Sc content varies from 0.1 to 0.22% with an interval of 0.02%, and the Zr concentration in the alloy changes proportionally. In the initial state, cast alloys are characterized by a homogeneous coarse-grained macrostructure. Microcrystalline alloys are obtained by equal-channel angular pressing and have a homogeneous fine-grained structure in the initial state. The temperature of the beginning of recrystallization of microcrystalline alloys is determined. Mechanisms and temperature of the beginning of solid solution decomposition in cast and microcrystalline alloys are determined according to the Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov model. It is found that partial replacement of scandium with zirconium leads to a monotonic increase in the thermal stability of the solid solution of Sc and Zr in aluminum.

Keywords: aluminum alloys, zirconium, scandium, microhardness, electrical resistance, microcrystalline structure.