

УДК 669.715:004.4

А.О. Иванова¹, Д.К. Рябов¹, В.В. Антипов¹, С.И. Пахомкин¹**ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА THERMO-CALC ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СПЛАВА 1913 И ТЕМПЕРАТУР АТОМИЗАЦИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-52-59

Ряд параметров обработки алюминиевых сплавов зависит от температур фазовых превращений. Для назначения тех или иных температур обработки или получения порошков необходимо проводить анализ многокомпонентных диаграмм состояния. При этом для оптимизации процесса целесообразно применять математическое моделирование. Представлены результаты термодинамического моделирования многокомпонентных систем с помощью программы Thermo-Calc. Показана высокая сходимость результатов определения температур фазовых превращений, полученных экспериментальным путем и расчетным методом.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 10.3. «Технологии атомизации для получения мелкодисперсных высококачественных порошков сплавов на различной основе для аддитивных технологий и порошков припоев для пайки» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: температуры фазовых превращений, термодинамический расчет, многокомпонентное легирование, интервал кристаллизации.

A number of parameters of aluminum alloys treatment depend on temperatures of phase transformations. For choosing these or those temperatures of heat treatment or preparing powders it is necessary to carry out the analysis of multicomponent phase diagrams. Thus it is useful to apply mathematical modeling for the process optimization. Results of thermodynamic modeling of multicomponent systems using the Thermo-Calc software are presented in the article. Good correlation of determination results of the phase transformations temperatures received experimentally and by the computational method is shown.

The work is carried out under the realization of integrated research area 10.3. «Technologies of atomization for producing high quality metallic powders for additive manufacturing and powder for brazing» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: temperature of phase transformation, thermodynamic modeling, multicomponent alloying, interval of crystallization.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Развитие изделий авиационной техники и транспортного машиностроения напрямую связано с развитием новых материалов [2–3]. С момента активного развития самолетостроения алюминиевые сплавы являлись основным материалом для силовых конструкций. Их совершенствование позволило обеспечить повышенный ресурс и надежность авиационных конструкций. Тем не менее дальнейшее повышение эксплуатационных характеристик конструкции требует разработки алюминиевых сплавов нового поколения с улучшенными характеристиками прочности, вязкости разрушения и малоциклового усталости.

Многокомпонентное легирование является одним из способов усовершенствования существующих и разработки новых составов сплавов с требуемым сочетанием свойств. Для улучшения

служебных характеристик хорошо зарекомендовало себя дополнительное легирование алюминиевых сплавов переходными металлами (Mn, Zr, Ti, Cr и др.). При кристаллизации алюминиевых сплавов с малыми добавками переходных металлов большая часть последних входит в состав твердого раствора, который обладает высокой устойчивостью, что связано с высокими скоростями охлаждения при кристаллизации. При дальнейших технологических нагревах при производстве полуфабрикатов (гомогенизация, отжиги, горячая деформация, закалка и др.) в связи с резким уменьшением растворимости переходных металлов в алюминии происходит его распад с образованием мелких дисперсных частиц. Выделившиеся дисперсоиды переходных металлов эффективно тормозят процесс рекристаллизации и являются барьерами на пути движения дислока-

ций, увеличивая тем самым прочность с незначительным снижением пластичности [4]. Например, введение скандия или более эффективной совместной добавки циркония и скандия в алюминиевые сплавы приводит к изменению структуры слитков и полуфабрикатов и к увеличению прочностных характеристик до 30% [4–12].

В последние годы в мире наблюдается повышенный интерес к добавке серебра в алюминиевые сплавы. Введение серебра в жаропрочные сплавы системы Al–Cu–Mg приводит к образованию при искусственном старении Ω' -фазы, которая оказывает влияние на повышение прочностных свойств полуфабрикатов, способствует увеличению их жаропрочности, вязкости разрушения и других характеристик [13–16]. Так, на основании исследований микролегирования серебром алюминиевых сплавов, во ФГУП «ВИАМ» разработан новый жаропрочный сплав В-1213 с Ag, полуфабрикаты из которого успешно опробованы для перспективного вертолетного двигателя.

Большая часть литейных свойств алюминиевых сплавов зависит от температурного интервала кристаллизации. Чем шире интервал кристаллизации, тем ниже литейные свойства сплава. Так, самыми высокими литейными свойствами обладают эвтектические силумины. Однако уровень механических свойств силуминов значительно уступает уровню свойств литейных алюминиевых сплавов других систем легирования. Поэтому для получения отливок высокого качества и с высоким уровнем механических свойств приходится искать способы улучшения технологических свойств. Так, помимо использования специальных способов литья можно рассмотреть более перспективный метод – легирование эвтектикообразующими элементами, сужающими эффективный интервал кристаллизации. Сплавы системы Al–Cu, отличающиеся высокой прочностью, но имеющие широкий интервал кристаллизации, легировали магнием [17].

Из вышеприведенного можно сделать вывод, что состав фаз, температурный интервал кристаллизации и структурные составляющие являются важнейшими аспектами, которые определяют технологичность и служебные характеристики сплава. Для выбора легирующих компонентов, обеспечивающих требуемый комплекс свойств, необходимо рассмотрение соответствующих диаграмм состояния, что в случае многокомпонентной системы является затруднительным, поскольку в научно-технических литературных источниках представлены в основном трех- и четырехкомпонентные диаграммы.

При получении порошков для аддитивных технологий важным является определение критических температур расплава. В связи с тем, что процесс атомизации происходит в полностью жидком состоянии, требуется полное растворение всех фаз, в том числе тугоплавких. Для этого тре-

буется выбор температуры перегрева металлических заготовок. Определение температуры ликвидус возможно с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), однако данные испытания являются длительными и требуют специальной пробоподготовки.

Для рассмотрения сложных систем возможно использование методов математического моделирования, на основе которых разработан ряд комплексов программного обеспечения. Так, Thermo-Calc Software является хорошо зарекомендовавшим себя в мире программным комплексом для термодинамического моделирования, который позволяет строить изотермические и политермические сечения, кривые охлаждения и рассчитывать фазовый состав многокомпонентных систем. В ряде работ показан положительный опыт применения данных, полученных с помощью программы Thermo-Calc, при разработке составов новых сплавов [18, 19].

Материалы и методы

Для проведения исследований использовали слитки алюминиевых сплавов различных систем легирования: Al–4,4%Zn–1,5%Mg–0,7%Cu (1913), Al–0,5%Mg–10%Si–0,5%Cu, Al–1,2%Si–0,5%Mg–0,3%Cu с добавками переходных металлов в количестве не более 0,3% (по массе). Слитки получали методом отливки в кристаллизаторе скольжения $\varnothing 100$ мм, из центральных слоев слитка вырезали образцы $\varnothing 5$ мм и высотой 1 мм для проведения исследований с использованием дифференциального сканирующего калориметра марки DSC 404F1 NETZSCH. Нагрев и охлаждение проводили в среде гелия. Калибровку чувствительности и температурной шкалы калориметра осуществляли с применением стандартных образцов из индия, олова, цинка и алюминия. Скорость нагрева и охлаждения составила 10 К/мин.

Для моделирования использовали программный комплекс Thermo-Calc версии 4.1, а также базы данных TTAL8 и TCAL2. Расчет зависимости изменения количества твердых фаз в процессе неравновесной кристаллизации производили по известной модели Sheil. С учетом скоростей охлаждения при отливке в медный кристаллизатор кристаллизация металла должна проходить в неравновесных условиях. Оценивали температуры начала фазовых превращений с учетом наличия всех термодинамически возможных фаз, при этом в качестве базовых систем легирования использовали различные сочетания легирующих элементов.

Результаты и обсуждение

Для оценки влияния легирующих элементов на интервал кристаллизации с помощью программного комплекса Thermo-Calc построены кривые зависимости массовой доли твердых фаз от температуры при неравновесной кристаллиза-

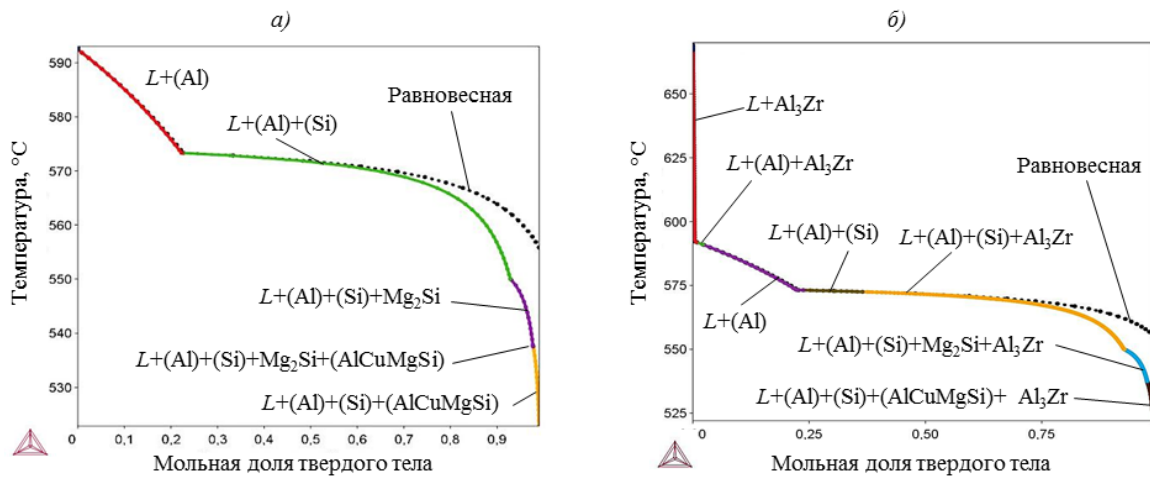


Рис. 1. Кривые кристаллизации, построенные в программе Thermo-Calc, для сплавов систем Al-10%Si-0,5%Mg-0,5%Cu (а) и Al-10%Si-0,5%Mg-0,5%Cu-0,5%Zr (б)

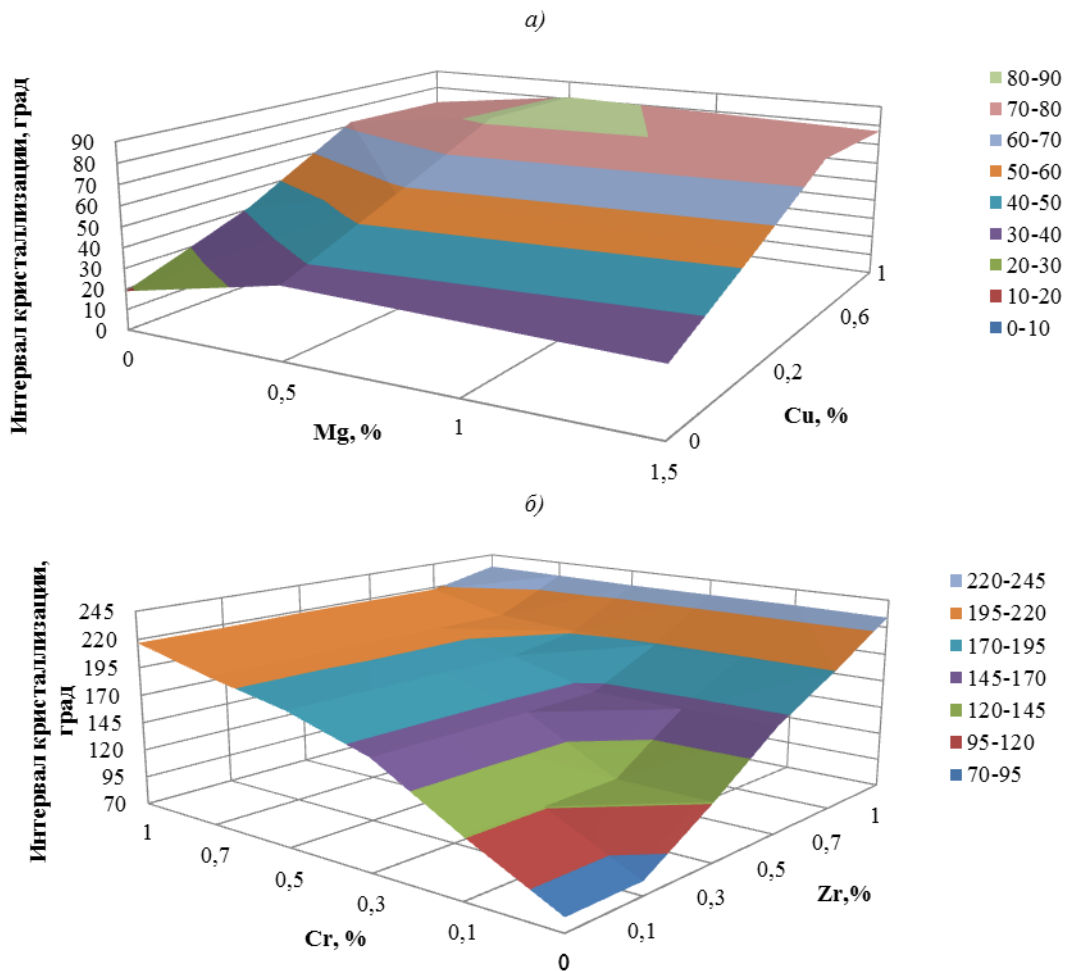


Рис. 2. Поверхности зависимости интервала кристаллизации от количества вводимых легирующих элементов в сплавах систем Al-10%Si-Mg-Cu (а) и Al-10%Si-0,5%Mg-0,5%Cu-Cr-Zr (б)

ции сплавов системы Al-Si с различным содержанием Mg, Cu, Zr, Cr. Типичные кривые кристаллизации и построенные по ним поверхности, показывающие зависимость интервала кристаллизации от

содержания элементов, показаны на рис. 1 и 2. Наименьшим интервалом кристаллизации обладают двойные сплавы системы Al-Si. При введении Cu в количестве от 0 до 1% происходит

заметное снижение температуры конца кристаллизации при почти неизменной температуре начала кристаллизации. Введение Mg в количестве от 0 до 1,5% оказывает менее значительное отрицательное влияние на ширину интервала кристаллизации. Из данных рис. 2, а видно, что в сплаве, содержащем 10% кремния, введение до 1% Cu и до 1,5% Mg приводит к расширению интервала кристаллизации на 52 и 12 град соответственно. При изменении количества кремния в пределах от 6 до 12% наблюдаются такие же зависимости.

Сплавы систем Al–Zr и Al–Cr кристаллизуются по перитектическим диаграммам состояния, поэтому введение Zr и Cr в количестве до 1% в сплавы системы Al–Si–Mg–Cu приводит к сильному увеличению температуры ликвидус. В частности, введение циркония в количестве 0,5% в сплав системы Al–10%Si–0,5%Mg–0,5%Cu приводит к образованию первичных кристаллов фазы Al_3Zr и увеличению температуры начала кристаллизации с 592 до 674°C (рис. 1). Добавка хрома в количестве до 1% в сплав системы Al–10%Si–0,5%Mg–0,5%Cu приводит к расширению интервала кристаллизации с 82 до 217 град.

Отметим также, что эффект от совместного введения Zr и Cr не суммируется, и ширина интервала кристаллизации при введении этих элементов в соотношении 1:1 приблизительно равна значению, полученному при введении только добавки Cr (рис. 2, б).

Такой же анализ кривых неравновесной кристаллизации проведен и для сплавов типа АД31 (система Al–Mg–Si) с добавками Cu, Zn, Zr, Cr, V, Ni, Ti. Типичные кривые зависимости массовой доли твердых фаз от температуры при неравновесной кристаллизации и построенные по ним поверхности, описывающие зависимость интервала кристаллизации от содержания элементов, показаны на рис. 3 и 4.

Добавка Zn в сплав системы Al–0,6%Si–0,5%Mg в количестве до 1,5% приводит к снижению температуры конца кристаллизации с 559 до 538°C и почти не оказывает влияния на температуру ликвидус сплава. Введение Cu в количестве до 1,2% приводит к расширению интервала кристаллизации на 45 град (рис. 3, а). Добавка Zr к сплаву системы Al–0,6%Si–0,5%Mg–0,5%Cu приводит к более интенсивному увеличению температуры

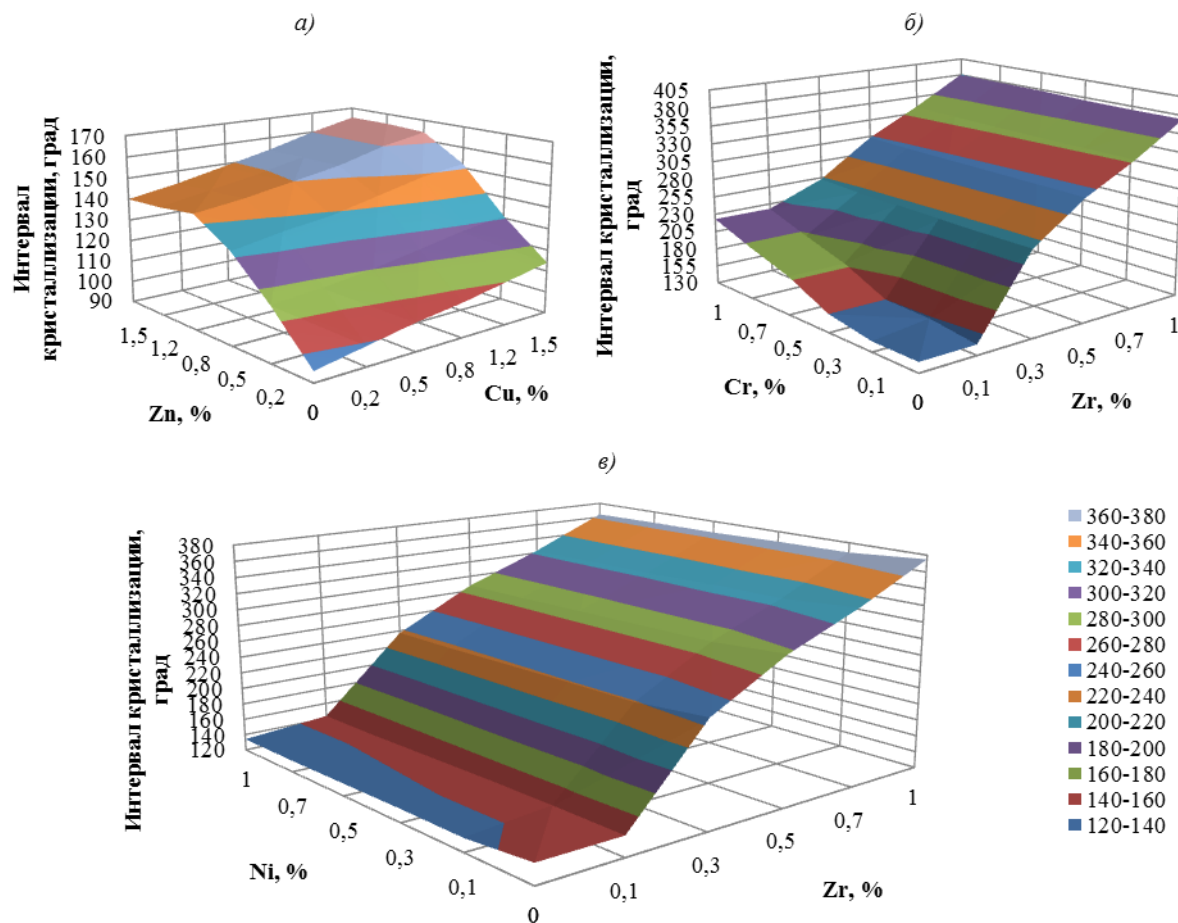


Рис. 3. Поверхности зависимости интервала кристаллизации от количества вводимых легирующих элементов сплавов систем Al–0,6%Si–0,5%Mg–Zn–Cu (а); Al–0,6%Si–0,5%Mg–0,5%Cu–Cr–Zr (б) и Al–0,6%Si–0,5%Mg–0,8%Zn–0,5%Cu–Ni–Zr (е)

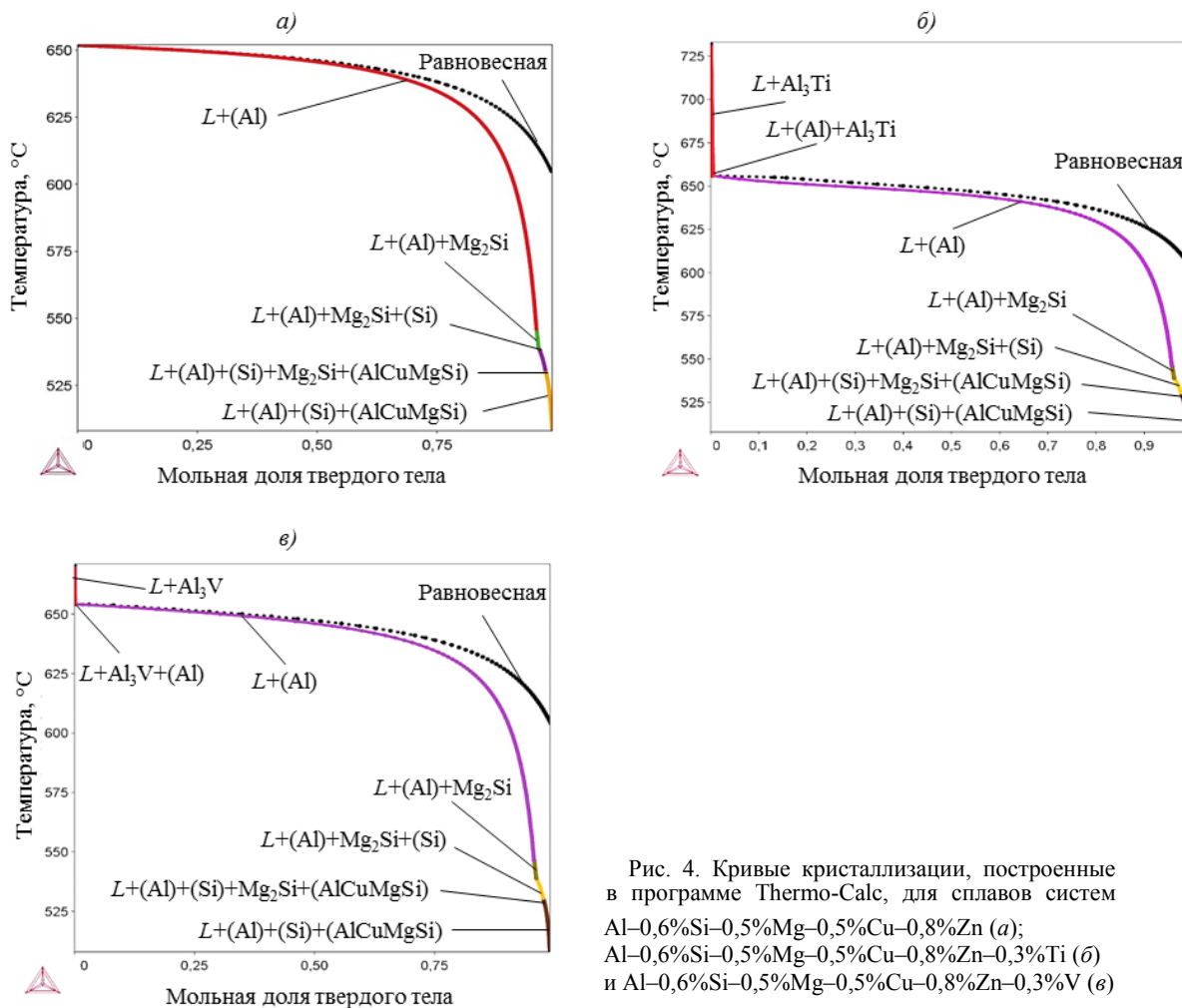


Рис. 4. Кривые кристаллизации, построенные в программе Thermo-Calc, для сплавов систем Al-0,6%Si-0,5%Mg-0,5%Cu-0,8%Zn (а); Al-0,6%Si-0,5%Mg-0,5%Cu-0,8%Zn-0,3%Ti (б) и Al-0,6%Si-0,5%Mg-0,5%Cu-0,8%Zn-0,3%V (в)

ликвидус сплава, чем введение хрома (рис. 3, б). Так, введение Zr и Cr в количестве до 1% увеличивают ширину интервала кристаллизации до 375 и 223°C соответственно. Сплавы системы Al-Ni кристаллизуются по эвтектической диаграмме состояния, точка предельной растворимости соответствует 0,04% Ni. Введение никеля в количестве до 1% приводит к небольшому сужению интервала кристаллизации (до ~10°C) и увеличивает долю эвтектической составляющей с 0,04 до 0,18%. При совместном введении Ni и Zr эффект от никеля нивелируется и температура ликвидус соответствует температуре, полученной при введении только добавки циркония (рис. 3, в).

Добавки V и Ti при определенных условиях плавки и литья могут являться эффективными модификаторами в алюминиевых сплавах, но они, так же как Zr и Cr, образуют с Al перитектические диаграммы состояния, поэтому введение этих элементов приводит к увеличению температуры ликвидус. Из данных рис. 4 видно, что введение 0,3% Ti и 0,3% V в сплав системы Al-0,6%Si-0,5%Mg-0,5%Cu-0,8%Zn приводит к образованию первичных интерметаллидов Al₃Ti,

Al₃V и повышению температуры начала кристаллизации с 654 до 731 и 671°C соответственно.

Для оценки возможности использования термодинамических расчетов для подбора легирующих элементов проведен дифференциальный термический анализ отлитых слитков выбранных составов. Сравнительные результаты представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что в большинстве случаев отклонение от результатов дифференциального термического анализа составляет не более 10°C, что доказывает эффективность использования программного обеспечения Thermo-Calc для расчета интервала кристаллизации и определения температур фазовых превращений. Отсутствие данных о температурах образования фаз Al₃Zr и Al₃(Zr, Ti) при проведении ДСК анализа можно объяснить недостаточной чувствительностью метода и малым тепловым эффектом образования кристаллов этих фаз.

Проведена оценка возможности использования программного комплекса для выбора температур термической обработки перспективного сплава 1913. Исследования ДСК кривой сплава

Таблица 1

Фазовый состав исследуемых сплавов

Фазовый состав	Температура начала превращения, °С	
	эксперимент	расчет
Система Al–0,5%Mg–10%Si–0,5%Cu–0,2%Zr		
L+Al ₃ Zr	–	595
L+(Al)+Al ₃ Zr	–	592
L+(Al)	581	591
L+(Al)+(Si)	577	573
L+Al ₃ Zr+(Al)+(Si)	–	572
L+Al ₃ Zr+(Al)+(Si)+Mg ₂ Si	550	550
L+Al ₃ Zr+(Al)+(Si)+Mg ₂ Si+Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆	540	537
Система Al–1,2%Si–0,5%Mg–0,3%Cu–0,2%Zr–0,2%Ti		
L+Al ₃ (Zr, Ti)	–	690
L+Al ₃ (Zr, Ti)+(Al)	–	654
L+(Al)	644	654
L+(Al)+Mg ₂ Si	575	568
L+(Al)+(Si)+Mg ₂ Si	550	545
L+(Al)+Al ₄ Si ₅ Mg ₈ Cu ₂ +Mg ₂ Si+(Si)	540	537
L+(Al)+(Si)+Al ₄ Si ₅ Mg ₈ Cu ₂	–	537

1913 системы Al–Zn–Mg–Cu показали, что в процессе кристаллизации в сплаве формируется неравновесная эвтектика при температуре 477°С (рис. 5, а), тем не менее последующая гомогенизация позволяет полностью растворить эвтектическую составляющую. Исследования образцов после гомогенизации показали (рис. 5, б), что в материале отсутствует эвтектическая составляющая – на ДСК кривой обнаружен пик, характерный для солидуса при температуре 582°С. Таким образом, теоретически сплав 1913 имеет широкий интервал нагрева под закалку.

Моделирование данного сплава в программном комплексе Thermo-Calc показало аналогичные зависимости: при неравновесной кристаллизации в сплаве при температуре 478°С начинает образовываться эвтектическая фаза T(AlCuMgZn), объемная доля которой по окончании кристаллизации составляет 0,04%. Тем не менее исследование политермического разреза (рис. 6) показывает, что в случае равновесной диаграммы данная эвтектическая составляющая отсутствует. Расхождение точки солидуса, определенной расчетным способом и методом ДСК анализа гомогенизированного слитка, составляет 6 град.

Проведено исследование механических свойств листов из сплава 1913, закаленных с различных температур, для определения критической температуры образования пережога (табл. 2). Температура закалки 445°С исследована на основании ДСК кривой, в соответствии с которой тем-

пература перехода сплава в однофазное состояние соответствует 420°С.

Причиной пережога является оплавление границ зерен в полуфабрикатах из алюминиевых сплавов, что связано с первой фазой плавления. В процессе его происходит окисление границ и их утолщение и частичное оплавление металла по границе зерен, что резко снижает прочность и пластичность. В свою очередь вышеуказанные процессы приводят к катастрофическому падению пластичности. Исходя из сравнения результатов испытаний механических свойств видно, что материал демонстрирует высокие показатели прочности и пластичности в широком интервале температур нагрева под закалку, однако закалка при температуре 580°С приводит к снижению относительного удлинения более чем в 5 раз, при этом также снижаются характеристики прочности, что свидетельствует о пережоге. Таким образом, моделирование фазового состава в программном комплексе позволяет ограничивать интервал температур термической обработки, однако необходимо дальнейшее исследование сложных сильнолегированных сплавов.

Заключения

Результаты моделирования неравновесной кристаллизации в программном комплексе Thermo-Calc дает возможность с большой точностью предсказывать температуры фазовых превращений. Сравнение кривых неравновесной кристаллизации, построенных по модели Sheil, хорошо

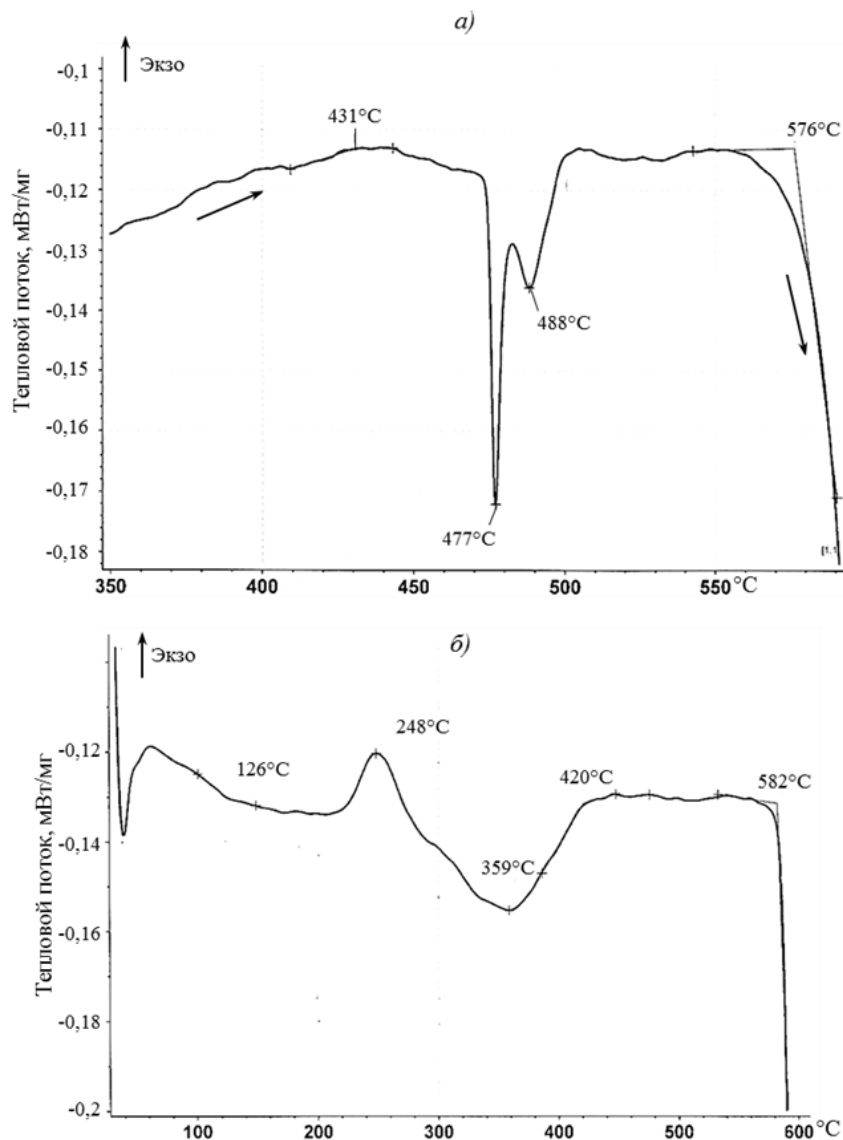


Рис. 5. ДСК кривые негомогенизированного (а) и гомогенизированного (б) слитка из сплава 1913

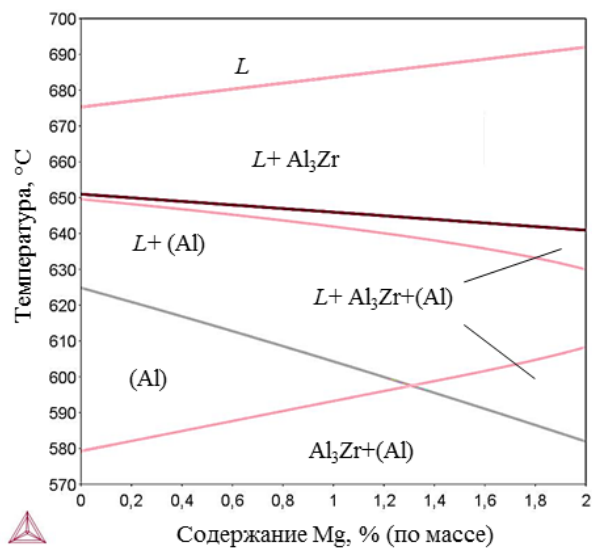


Рис. 6. Политермическое сечение равновесной диаграммы состояния для сплава 1913

Таблица 2

**Механические свойства листов из сплава 1913, закаленных с различных температур
и охлажденных в воде при 20°C**

Температура нагрева под закалку, °C	Предел прочности	Предел текучести	Относительное удлинение, %
	МПа		
445	455	377	14,5
470	468	386	14,5
500	472	384	14,9
520	473	385	14,2
560	470	382	14,1
580	447	332	2,1

коррелирует с результатами ДСК исследований – разница в температурах не превышает 8–10°C. Этот факт позволяет использовать программную оценку при разработке параметров атомизации металлопорошковых композиций из алюминиевых сплавов – в частности, температур нагрева металлических заготовок.

Использование данного программного комплекса также дает возможность оценивать критические температуры начала плавления (солидус), что позволяет назначать температуры термической обработки для исключения неустраняемого дефекта типа «пережог».

ЛИТЕРАТУРА

- Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
- Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 7–17.
- Каблов Е.Н. *Авиакосмическое материаловедение // Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2008. №3. С. 2–14.
- Новиков И.И., Золоторевский В.С., Портной В.К. и др. *Металловедение*. М.: МИСиС, 2009. Т. 2. С. 262–312.
- Машиностроение: энциклопедия*. М.: Машиностроение, 2001. Т. II-3: Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы / под ред. И.Н. Фридляндера, Е.Н. Каблова. С. 57–91.
- Рохлин Л.Л., Бочвар Н.Р., Добаткина Т.В. Совместное влияние некоторых переходных металлов на изменение фазового состава и рекристаллизацию алюминия // *Технология легких сплавов*. 2009. №2. С. 20–27.
- Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.К. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №2. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.08.2016).
- Каблов Е.Н. Россия нужны материалы нового поколения // *Редкие земли*. 2014. №3. С. 8–13.
- Колобнев Н.И., Махсидов В.В., Самохвалов С.В., Рябов Д.К. Влияние содержания антирекристаллизаторов на структуру и свойства листов из сплава 1370 системы Al–Mg–Si–Cu–Zr // *Технология легких сплавов*. 2012. №1. С. 18–24.
- Захаров В.В., Елагин В.И., Ростова Т.Д., Филатов Ю.А. Металловедческие принципы легирования алюминиевых сплавов скандием // *Технология легких сплавов*. 2010. №1. С. 67–73.
- Рябов Д.К., Вахромов Р.О., Иванова А.О. Влияние малых добавок элементов с высокой растворимостью в алюминии на микроструктуру слитков и холоднокатаных листов из сплава системы Al–Mg–Sc // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2015. №9. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.08.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-9-5-5.
- Ryabov D.K., Kolobnev N.I., Samohvalov S.V. Effect of scandium addition on mechanical properties and corrosion resistance of medium strength Al–Zn–Mg(–Cu) alloy // *Materials Science Forum*. 2014. Vol. 794–796. P. 241–246.
- Чирков Е.Ф. Темп разупрочнения при нагревах – критерий оценки жаропрочности конструкционных сплавов систем Al–Cu–Mg и Al–Cu // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №2. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.08.2016).
- Song Bai, Zhiyi Liu, Yanxia Gu, Xuanwei Zhou, Sumin Zeng. Microstructures and fatigue fracture behavior of an Al–Cu–Mg–Ag alloy with a low Cu/Mg ratio // *Materials Science and Engineering: A*. 2011. No. 530. P. 473–480.
- Xiao Yan Liu, Qing Lin Pan, Cong Ge Lu, Yun Bin He, Wen Bin Li, Wen Jie Liang. Microstructure and mechanical properties of Al–Cu–Mg–Mn–Zr alloy with trace amounts Ag // *Materials Science and Engineering: A*. 2009. No. 525. P. 128–132.
- Antipov V.V., Vakhromov R.O., Phedorenko T.P., Lukina E.A. Structure and Properties of Semiproducts from Al–Cu–Mg–Ag V-1213 Alloy // 12-th International Conference on Aluminium Alloy. Yokohama: Japan Institute of Light Metals. 2010. P. 2405–2410.
- Гончаренко Е.С., Корнышева И.С., Лукина Е.А. Структура и свойства сплава системы Al–Cu–Mg // *МиТОМ*. 2014. №6. С. 8–11.
- Акопян Т.К., Золоторевский В.С., Хван А.В. Расчет фазовых диаграмм систем Al–Cu–Zn–Mg и Al–Cu–Zn–Mg–Fe–Si // *Цветная металлургия*. 2013. №3. С. 44–51.
- Акопян Т.К., Белов Н.А., Алабин А.Н., Злобин Г.С. Расчетно-экспериментальное исследование фазового состава алюминиевых сплавов на основе системы Al–Zn–Mg(–Cu)–Ni–Fe // *Металлы*. 2013. №4. С. 82–90.