УДК 669.715

Н.Д. Щетинина¹, П.Е. Кузнецова¹, Н.В. Дынин¹, А.А. Селиванов¹

СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С ДОБАВКАМИ СКАНДИЯ И ЦИРКОНИЯ В АДДИТИВНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ (обзор)

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-19-34

Проведен обзор научно-технической литературы в области разработки сплавов с добавками скандия и циркония, используемых для деталей аддитивного производства. Описан характер влияния скандия и циркония на процесс формирования бимодальной структуры в ходе синтезирования. Описаны факторы, оказывающие влияние на образование горячих трещин в синтезированных образцах. Показано влияние параметров сканирования на плотность, размер и соотношение числа равноосных и столбчатых кристаллитов в структуре, а также на шероховатость и механические свойства синтезированных сплавов с добавками скандия и циркония, в том числе и сплавов экспериментальных составов.

Ключевые слова: селективное лазерное сплавление (СЛС), сплавы с добавками скандия и циркония, интерметаллиды Al₃(Sc, Zr), плотность энергии лазерного излучения, скорость сканирования, горячеломкость, пористость, бимодальная структура.

N.D. Shchetinina¹, P.E. Kuznetsova¹, N.V. Dynin¹, A.A. Selivanov¹

ALUMINUM ALLOYS WITH ADDITIONS OF Sc AND Zr IN ADDITIVE MANUFACTURING (review)

The article provides a review of scientific and technical literature in the field of development of alloys with additions of scandium and zirconium and their use for parts of additive manufacturing. The article describes the character of the influence of scandium and zirconium on the formation of a bimodal structure during synthesis. The factors influencing the formation of hot cracks in synthesized samples are given. The effect of compression on the density, size and ratio of the number of equiaxed and columnar crystallites in the structure, roughness and mechanical properties of synthesized alloys with additions of scandium and zirconium, including alloys with experimental compositions, is shown.

Keywords: selective laser melting (SLM), alloys with additions of scandium and zirconium, intermetallic compounds of Al_3 (Sc, Zr), energy density of laser radiation, scanning speed, hot brittleness, porosity, bimodal structure.

Введение

Применение материалов, полученных методами аддитивных технологий, в изделиях авиационной и космической техники – перспективное направление их развития [1–6]. Основными проблемами, возникающими при производстве деталей из алюминиевых сплавов с использованием аддитивных технологий, являются анизотропия структуры и свойств, образование трещин и пористости. Уменьшение предрасположенности сплавов к проявлению указанных дефектов возможно путем легирования элементами, способствующими снижению склонности сплава к горячеломкости, применением модифицирующих добавок, а также проведения синтезирования с учетом оптимальных параметров процесса.

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

Цель данной работы – систематизация данных научно-технической литературы в области разработки сплавов с добавками скандия и циркония для аддитивного производства, а также установление закономерностей формирования структуры и свойств в этих сплавах при создании деталей методами аддитивных технологий.

Влияние химического состава сплавов на структуру и свойства деталей, получаемых с применением аддитивных технологий

Уменьшение предрасположенности сплавов к проявлению таких дефектов, как анизотропия структуры и свойств, образование трещин и пористости, возможно путем легирования элементами, способствующими снижению склонности сплава к горячеломкости.

Для того чтобы предотвратить образование горячих трещин, состав сплава следует подбирать таким образом, чтобы обеспечивалась высокая пластичность в температурном интервале хрупкости, а ширина эффективного интервала кристаллизации была минимальна [7, 8]. Для обеспечения повышенной пластичности в температурном интервале хрупкости необходимо увеличивать количество жидкой фазы, затвердевание которой происходит в конце процесса кристаллизации, т. е. путем изменения величин твердожидкого и жидко-твердого интервалов [9]. С этой точки зрения удачными являются сплавы системы Al–Mg, в которых количество жидкости вблизи нижней границы температурного интервала хрупкости составляет ~20 %, что существенно больше, чем, например, в сплавах системы Al–Cu, в которых это значение составляет ~10 % [10].

Ширина эффективного интервала кристаллизации меняется при изменении концентрации легирующих элементов. Например, в сплавах системы Al–Mg наблюдается максимальный показатель горячеломкости при содержании магния 0,6–2 % – при этом в условиях неравновесной кристаллизации величина эффективного интервала кристаллизации будет максимальна (рис. 1) [7, 8].



Рис. 1. Изменение величины эффективного интервала кристаллизации, рассчитанное при массовых долях твердых фаз 90 (1), 80 (2) и 65 % (3) (4 – экспериментальные данные), и показателя горячеломкости (5 – экспериментальные данные) в зависимости от концентрации Mg в сплаве системы Al-Mg [10]

Видно, что при увеличении концентрации Mg более 2 %*, величина эффективного интервала кристаллизации уменьшается, соответственно уменьшается и показатель горячеломкости.

^{*} Здесь и далее – состав сплава в % (по массе).

Перспективными для применения в области аддитивных технологий являются сплавы, в составе которых присутствуют Sc и Zr. В табл. 1 представлены данные о химическом составе обрабатываемых послойным синтезом сплавов (в том числе и экспериментальных), содержащих добавки Sc, Zr или Sc + Zr.

Таблица 1

| Сплав / система | | | Содера | жание | элемен | тов, % | (по ма | acce) | | | п |
|---|-------------|-------------|------------------------------|-------------|-------------|-----------|-------------|---------------|------------|---------------|----------------------------|
| легирования (производитель) | Mg | Sc | Zr | Mn | Si | Fe | Zn | Cu | Ti | Cr | Литература |
| Scalmalloy (Airbus Group) | 4,0- 4,9 | 0,6– 0,8 | 0,2- 0,5 | 0,3– 0,8 | До 0,4 | До 0,4 | До 0,25 | До 0,1 | До 0,15 | _ | [11] |
| Addalloy (Nano Al) | 3,6 | _ | 1,1 | Ι | _ | _ | - | _ | _ | _ | Фактический состав [12] |
| AA6061–Sc | 0,8– 1,2 | 0,15 | _ | До 0,15 | 0,4– 0,8 | До 0,7 | До 0,25 | 0,15– 0,40 | До 0,15 | 0,04– 0,35 | [13] |
| Al-Cu-Mg-Mn + + (0-2,5Zr) | 1,97 | _ | 0; 0,6; 1; 1,5; 2; 2,5 | 0,56 | _ | _ | _ | 4,24 | _ | _ | Фактический состав [14] |
| Al-Mg-Sc-Zr | 3,40 | 1,08 | 0,23 | 0,5 | 0,14 | 0,08 | - | 0,44 | - | - | [15] |
| AA7075–Sc–Zr | 2,1– 2,9 | 0,39 | 0,23 | До 0,3 | До 0,4 | До 0,5 | 5,1– 6,1 | 1,2– 2,0 | До 0,2 | 0,18– 0,28 | [16] |
| Al–Mg–Si–Sc–Zr (Xiamen Yuanjun Metal Products Co, Ltd) | 14,1 | 0,31 | 0,17 | | 0,47 | - | _ | _ | _ | _ | Фактический состав [17] |
| AA5083–Zr | 3,19 | - | 0,89 | 0,78 | _ | 0,53 | - | _ | _ | _ | Фактический состав [18] |
| Al-Mg-Sc-Zr | 6,2 | 0,36 | 0,09 | _ | _ | _ | _ | _ | _ | _ | Фактический состав [19] |
| Al-Mg-Sc-Zr | 4,2 | 0,4 | 0,2 | 0,18 | _ | 0,1 | _ | 0,005 | 0,001 | 0,01 | Фактический состав [20] |

Химический состав сплавов с добавками Sc, Zr или Sc + Zr, обрабатываемых послойным синтезом

Скандий и цирконий способствуют твердорастворному и дисперсионному упрочнению сплава. Важное значение при формировании структуры сплавов, химический состав которых представлен в табл. 1, имеет образование соединений типа Al_3X . Образование первичных частиц $Al_3(Sc, Zr)$ может происходить в процессе кристаллизации. Например, при синтезировании сплава Scalmalloy в процессе охлаждения ванны расплава частицы фазы $Al_3(Sc, Zr)$ выделяются из расплава первыми (рис. 2) и в дальнейшем служат центрами гетерогенной кристаллизации. Мелкодисперсные когерентные частицы интерметаллидов $Al_3(Sc, Zr)$ также могут выделяться при проведении технологических нагревов при температурах 275–325 °C в результате распада твердого раствора [21–29].

Образование интерметаллидов Al₃(Sc, Zr), так же как и образование соединений типа (Al–Mg)-оксид, препятствует росту зерен в структуре [21, 23, 25], способствуя упрочнению сплава за счет уменьшения среднего размера зерна и увеличения количества границ зерен, тормозящих движение дислокаций (соотношение Холла–Петча). Так, каждые 0,1 % Sc увеличивают предел прочности сплава на 40–50 МПа [21, 23]. Помимо этого, существенное уменьшение среднего размера зерен способствует повышению пластичности сплава [21, 22, 24].



Рис. 2. Диаграммы состояния Al-Sc (a) [20] и Al-Zr (б) [12]

Путем модифицирования алюминиевых сплавов скандием и цирконием возможно добиться снижения склонности сплава к формированию кристаллов столбчатого типа в ходе синтезирования. Например, в сплаве Scalmalloy до 50 % зерен в структуре имеют равноосный характер, при этом образующиеся столбчатые зерна в 5–10 раз короче, чем в случае синтеза алюминиевых сплавов других систем легирования [12, 15, 25]. На микроструктуре сплава Scalmalloy возможно различить темные и светлые области, соответствующие мелкозернистой и относительно крупнозернистой зонам (рис. 3, a). Большое количество границ в мелкодисперсной структуре обуславливает темный оттенок, проявляемый при травлении. В образце, микроструктура которого показана на рис. 3, б, мелкозернистая зона (толщиной ~10 мкм) образована равноосными кристаллитами, размер которых изменяется в диапазоне от 150 нм до 2 мкм. В свою очередь крупнозернистая зона состоит из кристаллитов, размер которых составляет 1–15 мкм.



Рис. 3. Микроструктура сплава системы Al–Mg–Sc (Scalmalloy): a – изображение, полученное на оптическом микроскопе [20]; δ – карта EBSD-сканирования [24]

Образованию мелкозернистой структуры вблизи основания ванны расплава способствуют первичные частицы Al₃(Sc, Zr), (Al–Mg)-оксиды и смешанные частицы, которые служат центрами кристаллизации алюминиевой матрицы. Неравномерное распределение фазовых выделений по объему ванны расплава и образование бимодальной структуры связаны с изменением скорости движения фронта кристаллизации. Скорость фронта кристаллизации увеличивается по мере приближения к поверхности ванны расплава, что вызвано уменьшением остаточного объема расплава. При этом Sc и Zr оказываются в твердом растворе алюминия, что препятствует образованию интерметаллидов. Данное явление проиллюстрировано на рис. 4.



Рис. 4. Механизм образования бимодальной структуры в сплавах с добавками Sc и Zr [12, 20]

Еще один эффект, с которым связана неравномерность распределения частиц $Al_3(Sc, Zr)$ по объему ванны расплава, состоит в следующем: при охлаждении ванны расплава его динамическая вязкость увеличивается (выражение (1)) [19, 20], что приводит к замедлению течения Марангони* и оттеснению частиц $Al_3(Sc, Zr)$ к основанию ванны (рис. 4, δ):

$$\mu = \frac{16}{15} \sqrt{\frac{m}{k_B T}} \gamma, \tag{1}$$

где m – атомарная масса; γ – поверхностное натяжение жидкости; T – температура; k_B – константа.

При дальнейшем снижении температуры (ниже температуры солидус) оставшийся расплав затвердевает с образованием α -Al и эвтектических частиц Al₃(Sc, Zr) (рис. 4, *в*).

Авиационные материалы и технологии №3 (64) 2021

^{*} Эффект Марангони – явление переноса вещества, возникающее вследствие наличия градиента сил поверхностного натяжения.

Интерметаллиды Al₃(Sc, Zr) существенно повышают температуру рекристаллизации сплава [21, 23, 30], что положительно влияет на сопротивление ползучести. Кроме того, легирование Sc и Zr снижает склонность сплавов к горячеломкости [14]. Зарождение межкристаллитных трещин в процессе кристаллизации возможно только тогда, когда кристаллизующаяся в последнюю очередь жидкость распределена в виде изолированных включений. В этом случае на границах дендритов образуются микропустоты, которые впоследствии растут, коалесцируют и превращаются в трещины [9, 14]. Интерметаллиды Al₃(Sc, Zr) препятствуют росту и соприкосновению дентритов, тем самым способствуя равномерному распределению жидкости, что обуславливает снижение склонности сплава к образованию горячих трещин. Описанный механизм проиллюстрирован на рис. 5.



Рис. 5. Иллюстрация механизма влияния интерметаллидов Al₃Zr на склонность алюминиевых сплавов к образованию горячих трещин [14]

За счет уменьшения числа пор и трещин в структуре модифицирование скандием и цирконием повышает плотность синтезируемых образцов – для образцов из сплава Scalmalloy она составляет 99 % [12, 22], для деталей из сплава Addalloy: 98 % [12].

Влияние параметров синтеза на плотность, структуру и свойства синтезируемых сплавов с добавками скандия и циркония

Основой процессов аддитивного производства деталей из металлических сплавов является сплавление небольших объемов порошка путем селективного воздействия источника высокоэнергетического излучения. Одним из самых популярных методов такого производства является селективное лазерное сплавление (СЛС), где в качестве источника энергии используется лазерное излучение. При этом образующаяся в процессе плавления ванна расплава обладает малым объемом, а ее охлаждение происходит при высоких скоростях, что определяет высокую дисперсность составляющих формируемой в процессе синтеза структуры [21, 31–33]. Такие параметры процесса синтеза, как мощность излучения, скорость сканирования, шаг сканирования, толщина слоя и т. д., определяют температурно-скоростные условия, при которых происходит плавление и затвердевание сплава, что, в свою очередь, оказывает влияние на характер микроструктуры и пористость [21, 31]. Проведение процесса с учетом оптимальных значений параметров сканирования способствует получению монолитного материала, при этом наличие дефектов в структуре неизбежно, но их количество возможно существенно уменьшить. Значения основных параметров сканирования, применяемых исследователями при синтезировании путем СЛС некоторых сплавов с добавками Sc, Zr или Sc + Zr, приведены в табл. 2.

Взаимосвязь указанных в табл. 2 параметров возможно описать выражением (2) [21, 28, 34] посредством физической величины, именуемой плотностью энергии излучения, которая является основным параметром, характеризующим лазерное излучение:

$$\varphi = \frac{P}{u \cdot h \cdot d}.$$
(2)

где φ – плотность энергии излучения; *P* – мощность лазера; *u* – скорость сканирования; *h* – шаг сканирования; *d* – толщина слоя.

Как упоминалось ранее, одной из главных проблем в аддитивном производстве является образование пор и трещин в материале. Многие исследователи связывают склонность к образованию пор в синтезированных образцах с величиной плотности энергии излучения в процессе сканирования. Значения плотности энергии излучения, обеспечивающие достижение минимальной пористости, определяются индивидуально для каждой металлопорошковой композиции.

Например, исследование процесса образования пор и трещин в сплаве марки 7075 с добавками 0,39 % Sc и 0,23 % Zr при его синтезировании методом СЛС показывает, что наибольшей плотностью (≥98 %) и наименьшей склонностью к образованию трещин обладают образцы, получаемые в интервале значений плотности энергии излучения от 111 до 333 Дж/мм³ (рис. 6, I) [16]. При синтезировании образцов из сплава состава Al–6,2Mg–0,36Sc–0,1Zr при различных параметрах процесса [19] плотность образцов возрастает при увеличении плотности энергии излучения и достигает максимального значения (97,9 %) при 139 Дж/мм³ (рис. 6, II и 7, *б*).



Рис. 6. Микроструктура синтезированных образцов из сплава состава AA7075–0,39Sc–0,23Zr (I) при плотности энергии излучения 44 (*a*), 66 (*б*), 111 (*b*), 222 (*c*), 333 (*d*), 375 Дж/мм³ (*e*) [16] и сплава состава Al–6,2Mg–0,36Sc–0,1Zr (II) при плотности энергии излучения 139 (*ж*), 111 (*з*), 104 (*u*), 93 (κ), 81 Дж/мм³ (*n*) [19]

Авиационные материалы и технологии №3 (64) 2021

| Парамет | ры селективноі | го лазерного (| сплавления, обор | удование и пло | отность синтези | рованных алюми | иниевых спл | Таблица 2 1авов |
|--|---------------------------------|----------------------------|--|------------------------------|-------------------------------|---|------------------------|---------------------------------------|
| | | | Параметры се | слективного лазери | ного сплавления | | | |
| Сплав/система легирования | Оборудование для синтеза | Мощность лазера, Вт | Скорость сканиро- вания, мм/с | Толщина слоя порошка, мкм | IIIar сканирования, мкм | Плотность энергии излучения, Дж/мм ³ | Плотность сплава*,% | Размер зерна <i>f</i> , мкм |
| A6061–0,15Sc [13] | $\mathrm{H/}_{\mathrm{H}^{**}}$ | 200–350 | 1000-2500 | 40 | 35-70 | 20-150 | 91,5–98,98 | До 1/40*** |
| [-4,24Cu-1,97Mg- 6Mn + (0-2,5Zr) [14] | LSNF-I | 200 | 83; 167; 250; 333; 417; 500; 583; 667 | 40 | 06 | Н/д | 94,5–99,9 | 12,9; 8,78; 1,15; 0,98; 0,85; 1,04 |
| 7075–0,39Sc–0,23Zr [16] | | 200; 240; 280; 320; 360 | 400; 800; 1200; 1600; 2000 | 30 | 80; 100; 120 | 27,8–375 | 82–99,7 | 4,1–2,23 |
| l-14,1Mg-0,47Si-),31Sc-0,17Zr [17] | EOS M290 | 80; 120; 160; 200; 240 | 200; 500; 1000 | 30 | 100 | 80-333,3 | 98–99,4 | 2,07–1,72 |
| 3,4Mg-1,8Sc-0,23Zr [9] | | 1600; 800 | 30 | 100 | 77,1; 154,2 | Н/д | (0,8-1,5)/10 | Н/Д |
| A5083–0,89Zr [18] | SLM solutions | 200–350 | 50-1400 | 30 | 130 | Н/д | 96,7–99,4 | Н/д |
| 6,2Mg-0,36Sc-0,1Zr [19] | Farsoon FS271M | 200–450 | 500-1200 | 30 | 120 | 80–140 | 96,4–97,9 | (5/10)-40*** |
| [36 C1][1-FF | | 200 | 200-800 | 30 | 135-150 | 56-247 | 99,2–99,9 | (0,3-0,7)/(5-10)*** |
| Addatioy [12, 20] | | 200 | 200 | 40 | 135 | Н/Д | 98 | 1,3/40*** |
| | Concept Laser M2 | 200 | 170; 350 | 30 | 165 | 238; 115 | 99,5; 99,3 | (0,15-1)/(2-15)*** |
| calmalloy [24–27] | | 006 | 170–750 | 30 | 135; 150; 165 | 54-290 | 98–99,5 | (0,5-2)/(2-15)*** |
| | | 007 | 170; 300 | 30 | Н/д | 238; 135 | Н/д | 0,2/15*** |
| 4,2Mg-0,4Sc-0,2Zr [20] | Н/д | 325 | 1800–3600 | 30 | 60 | 60; 70; 82; 100 | Н/д | Н/д |
| Относительно плотно | ости образца катано | го полуфабрикат | a. | | | | | |
| Нет данных. | | | | | | | | |
| Равноосные/столбчат | ble. | | | | | | | |

Исследование образцов из порошка, состав которого соответствует составу сплава 6061, модифицированного 0,15 % Sc, показало, что значения плотности энергии излучения, соответствующие наибольшей относительной плотности образцов (до 99,98 %), находятся в интервале от 55 до 70 Дж/мм³ (рис. 7, *a*) [13]. При синтезе сплава Scalmalloy (рис. 7, *в*) высокие значения плотности (≥99,5 %) достигаются при увеличении плотности энергии излучения до значения 125 Дж/мм³, что соответствует скорости сканирования <320 мм/с при шаге сканирования 165 мкм или скорости <395 мм/с при шаге сканирования 135 мкм [27].



Рис. 7. Влияние плотности энергии излучения на плотность синтезированных образцов из сплавов: a - AA6061-0,15Sc [13]; $\delta - Al-6,2Mg-0,36Sc-0,1Zr$ [19]; $\epsilon - Scalmalloy$ [27]; $\epsilon - AA5083-Zr$ [18]

Исследования структуры сплавов с добавками Sc и Zr, синтезированных по различным режимам, показывают, что в том случае, когда плотность энергии излучения невелика и количества получаемой порошком энергии недостаточно для полного равномерного проплавления, следует ожидать высокой пористости [13, 16–19, 27, 36–38]. Увеличение потребляемой порошком энергии приводит к повышению температуры расплава, что способствует снижению его динамической вязкости (в соответствии с выражением (1)) и более эффективному заполнению пор в синтезируемом материале. Например, в работе [19] рост плотности образцов из сплава состава Al–6,2Mg–0,36Sс– –0,1Zr, наблюдаемый при увеличении плотности энергии излучения, связывают со снижением вязкости жидкости и увеличением времени ее нахождения в системе в ходе кристаллизации, что в свою очередь способствует смачиванию, растекаемости и более эффективному заполнению микропор (рис. 6, II и 7, б). При этом, если величина плотности энергии излучения слишком большая, то пористость также будет высокой [13, 16–19, 27, 36–38], что следует связывать с образованием водорода в результате испарения воды из оксидной пленки.

Ранее приведенное описание подтверждается данными, приведенными на рис. 7. Все кривые изменения плотности или пористости в зависимости от плотности энергии излучения демонстрируют схожий характер. Увеличение удельного энергопотребления в ходе синтезирования изначально способствует нарастанию плотности образцов, одна-ко в дальнейшем темп роста замедляется.

В соответствии с выражением (2), одним из параметров, влияющих на энерговложение в процессе синтезирования, является скорость сканирования. Увеличение скорости сканирования способствует росту производительности процесса, однако при этом снижается плотность энергии излучения, что может привести к неравномерному проплавлению порошка, образованию пор и трещин. С этой точки зрения полезно ввести термин – пороговая скорость, т. е. максимально возможная скорость, гарантирующая полное проплавление порошка и получение монолитных образцов с минимальным количеством трещин. Исследование синтезированных образцов из сплава состава Al–4,24Cu–1,97Mg–0,56Mn с добавками Zr различной концентрации (0–2,5Zr), а также процесса синтеза сплава состава AA5083–0,89Zr показывает, что пороговую скорость возможно повысить путем легирования Zr.



Рис. 8. Влияние содержания Zr и скорости сканирования на плотность (*a*) и микроструктуру (δ) сплава состава Al–4,24Cu–1,97Mg–0,56Mn + (0–2,5Zr) [14], а также на плотность сплава AA5083–Zr (*b*) [18]

На рис. 8, *а*, *б* показано, что добавки Zr в состав сплава Al–4,24Cu–1,97Mg– -0,56Mn + (0–2,5Zr) позволяют увеличить пороговую скорость в ходе сканирования с 83 до 583 мм/с. Изображения микроструктуры (рис. 8, *б*) демонстрируют снижение количества пор и трещин в образцах с возрастанием содержания Zr. Зависящая от количества пор и трещин плотность образцов увеличивается с ростом содержания Zr, но при достижении концентрации, соответствующей значениям бо́льшим, чем 2 %, плотность снижается. Таким образом, в работе [14] выделена область оптимальных скоростей сканирования для сплава состава Al–4,24Cu–1,97Mg–0,56Mn с добавками Zr различной концентрации (0–2,5Zr) (рис. 8, *б*).

Варьирование скоростей сканирования при послойном синтезе образцов из сплава марки AA5083 с добавками Zr и без него показывает, что наибольший положительный эффект на плотность образцов, оказывает легирование цирконием при скоростях сканирования в диапазоне от ~400 до ~1300 мм /с (рис. 8, *в*) [18].

Размер зерен и процентное соотношение числа равноосных мелких кристаллитов относительно крупных (столбчатых) кристаллитов в структуре сплавов в результате синтеза изменяется в зависимости от параметров сканирования, что показано на рис. 9.



Рис. 9. Микроструктура синтезированных образцов из сплава состава AA7075–0,39Sc–0,23Zr (I) при плотности энергии излучения 44 (*a*), 66 (*б*), 111 (*в*), 222 (*г*), 333 (*d*), 375 Дж/мм³ (*e*) [16] и сплава состава Al–3,4Mg–1,8Sc–0,23Zr (II) при плотности энергии активации 77,1 (*ж*, *u*) и 154,2 Дж/мм³ (*з*, *к*) и температуре платформы 35 (*ж*, *з*) и 200 °C (*u*, *к*) [15]

Средний размер зерен в структуре синтезированного сплава состава AA7075– -0,39Sc-0,23Zr уменьшается при увеличении плотности энергии излучения (рис. 9, I). В микроструктуре образцов, синтезированных при плотности энергии 375 Дж/мм³, не наблюдается образования столбчатых кристаллитов, а средний размер равноосных кристаллитов составляет 0,78 мкм, что на 84 % меньше, чем в микроструктуре образцов, синтезированных при плотности энергии излучения 66 Дж/мм³ [16]. Исследование сплава состава Al–3,4Mg–1,8Sc–0,23Zr показывает, что при увеличении плотности энергии излучения с 77,1 до 154,2 Дж/мм³ процентное содержание равноосных зерен в структуре растет, размер их при этом изменяется незначительно (рис. 9, II). Имеет значение также увеличение температуры подогрева платформы. При синтезировании сплава состава Al–3,4Mg–1,8Sc–0,23Zr подогрев платформы до 200 °C способствует увеличению числа равноосных зерен в структуре. В результате синтез образцов с плотностью энергии излучения 154,2 Дж/мм³ и температурой подогрева платформы, равной 200 °C, обеспечивает получение микроструктуры, полностью состоящей из равноосных зерен размером 1,5 мкм [15].

Уменьшение среднего размера зерен в структуре сплавов, содержащих Sc и Zr, происходит в результате увеличения удельного энерговложения при проведении синтеза, что способствует увеличению объема ванны расплава, а это приводит к уменьшению скорости кристаллизации и выделению интерметаллидов Al₃(Sc, Zr). Увеличение температуры подогрева платформы приводит к снижению градиента температур на фронте кристаллизации, являющегося (как и скорость кристаллизации) одним из основных параметров процесса роста кристаллов. За счет этого увеличение температуры подогрева платформы способствует увеличению числа равноосных мелких кристаллитов в структуре синтезированного материала.

Параметры сканирования также влияют на фазовый состав синтезируемого материала. Например, изменение скорости сканирования сплава Scalmalloy влияет на количество частиц Al₃(Sc, Zr) в структуре. При синтезе образцов с высокой скоростью сканирования (3000 мм/с) в структуре не обнаруживается выделений интерметаллидов (рис. 10, δ). При снижении скорости сканирования до 1800 мм/с на дне ванны расплава появляются когерентные сферические выделения радиусом 10–40 нм, при этом в центральной части их существенно меньше (рис. 10, *a*) [20].



Рис. 10. Микроструктура сплава Scalmalloy при скорости сканирования 1800 (*a*) и 3000 мм/с (*б*) [20]

Отсутствие выделений интерметаллидов Al₃(Sc, Zr) в структуре образцов, синтезируемых с высокими скоростями, следует связывать с уменьшением времени существования жидкой фазы, наблюдаемым вследствие снижения объема ванны расплава.

Шероховатость синтезируемых образцов также зависит от параметров сканирования. Чем больше удельный объем энерговложения, тем меньше шероховатость поверхности. Это подтверждается исследованиями сплавов составов Al–6,2Mg–0,36Sc– -0,1Zr; AA7075–0,39Sc–0,23Zr и Al–14,1Mg–0,47Si–0,31Sc–0,17Zr в работах [19, 16, 17]. Так, при увеличении плотности энергии с 44 до 375 Дж/мм³ в процессе синтеза сплава состава AA7075–0,39Sc–0,23Zr, шероховатость поверхности образцов уменьшается с 20,1 до 8,5 (рис. 11, *a*).



Рис. 11. Влияние плотности энергии излучения 44 (*a*) и 375 Дж/мм³ (*б*) на шероховатость поверхности образцов из сплава состава АА7075–0,39Sc–0,23Zr [16]

Уменьшение шероховатости образцов, наблюдаемое при увеличении плотности энергии излучения, связано с ростом объема ванны расплава.

При варьировании параметров сканирования наблюдается также некоторое изменение механических свойств. Зависимость изменения механических свойств от плотности энергии излучения имеет неоднозначный характер, что показано на примере исследований сплавов составов Al-14,1Mg-0,47Si-0,31Sc-0,17Zr, Al-6,2Mg-0,36Sc-0,1Zr и сплава Scalmalloy в работах [17, 19, 23]. Исследование сплава состава Al-14,1Mg--0,47Si-0,31Sc-0,17Zr [17] показывает, что при постоянной скорости сканирования, соответствующей 500 мм/с, предел прочности при испытании на растяжение сначала возрастает, а затем снижается с увеличением мощности излучения. Наименьший уровень свойств (предел прочности 359 МПа, относительное удлинение 1,97 %) наблюдается при параметрах процесса, соответствующих значениям мощности лазера 240 Вт и скорости сканирования 500 мм/с. Наибольшей прочностью (о_в = 510 МПа) обладают образцы, синтезированные при мощности лазера 200 Вт и скорости сканирования 500 мм/с, а наибольшей пластичностью ($\delta = 9$ %) – образцы, синтезированные при значениях этих параметров: 240 Вт и 1000 мм/с. Изменение механических свойств в сплавах с добавками Sc и Zr, наблюдаемое при изменении параметров сканирования, связано с изменением фазового состава, процентного содержания пор и трещин в материале, а также размера зерна. Следует отметить, что для сплавов, содержащих Sc и Zr, более существенное влияние на механические свойства (относительно влияния параметров сканирования) оказывают температурно-временные параметры термической обработки, что показано в исследованиях сплавов составов Al-4,52Mn-1,32Mg-0,79Sc-0,74Zr--0,05Si-0,07Fe, Al-3,60Mg-1,18Zr, AA5083-0,89Zr и Al-Mg-Sc-Zr-Cu в работах [20, 35, 18, 37].

Неоднозначно изменяется (в зависимости от параметров сканирования) также и твердость синтезируемых образцов, что описано в исследованиях сплавов Scalmalloy и Al–Mg–Sc–Zr–Cu в работах [24, 37]. Однако некоторые исследования однозначно демонстрируют возрастание твердости при увеличении удельного энерговложения при проведении синтеза образцов (рис. 12).

Например, при синтезировании образцов из сплава состава Al-4,2Mg-0,4Sc-0,2Zr наблюдается уменьшение твердости с возрастанием скорости сканирования. В работе [20] это объяснено изменением доминирующего механизма упрочнения

с твердорастворного на дисперсионное вследствие выделения интерметаллидов Al₃(Sc, Zr).



Рис. 12. Изменение твердости сплава состава Al-4,2Mg-0,4Sc-0,2Zr в зависимости от параметров сканирования [20]

Заключения

Модифицирование алюминиевых сплавов скандием и цирконием обеспечивает снижение склонности к горячеломкости и ползучести, а также способствует упрочнению сплава за счет уменьшения среднего размера зерна и увеличения количества границ, тормозящих движение дислокаций.

Для того чтобы добиться увеличения числа равноосных мелких кристаллитов в структуре, необходимо обеспечить такие температурно-скоростные условия кристаллизации сплава, которые будут способствовать выделению большого числа интерметаллидов Al₃(Sc, Zr). В ряде случаев это достигается увеличением удельного энерговложения при проведении синтеза, что способствует росту объема ванны расплава и снижению скорости кристаллизации. Кроме того, уменьшению среднего размера зерна также может способствовать увеличение температуры платформы, что приводит к снижению градиента температур на фронте кристаллизации.

Зависимость механических свойств от плотности энергии излучения синтезированных образцов из алюминиевых сплавов, легированных скандием и цирконием, проявляется неоднозначно. Вероятно, это объясняется тем, что на уровень механических свойств влияют несколько факторов: фазовый состав, процентное содержание пор и трещин в материале, а также размер зерна. При этом значения этих факторов, благоприятно влияющие на уровень механических свойств, достигаются при различных величинах плотности энергии излучения.

Библиографический список

- 1. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии доминанта национальной технологической инициативы // Интеллект и технологии. 2015. № 2 (11). С. 52–55.
- Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // Металлы Евразии. 2017. № 1. С. 2–6.
- 3. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Мазалов И.С., Шуртаков С.В., Зайцев Д.В., Прагер С.М. Эволюция структуры и свойств высокохромистого жаропрочного сплава ВЖ159, полученного методом селективного лазерного сплавления. Ч. I // Материаловедение. 2019. № 3. С. 9–17. DOI: 10.31044/1684-579X-2019-0-3-9-17.

- 4. Мазалов И.С., Евгенов А.Г., Прагер С.М. Перспективы применения жаропрочного структурно-стабильного сплава ВЖ159 для аддитивного производства высокотемпературных деталей ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2016. № \$1 (43). С. 3–7. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-\$1-3-7.
- 5. Евгенов А.Г., Базылева О.А., Королев В.А., Аргинбаева Э.Г. Перспективы применения сплава на основе интерметаллида Ni₃Al типа ВКНА-4УР в аддитивных технологиях // Авиационные материалы и технологии. 2016. № S1 (43). С. 31–35. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-31-35.
- 6. Рябов Д.К., Зайцев Д.В., Дынин Н.В., Иванова А.О. Изменение структуры сплава АК9ч., полученного селективным лазерным спеканием, в процессе термической обработки // Труды ВИАМ. 2016. № 9 (45). Ст. 03. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 02.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-9-3-3.
- Николаев Г.А., Фридляндер И.Н., Арбузов Ю.П. Свариваемые алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1990. 146 с.
- 8. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2005. 374 с.
- 9. Новиков И.И. Горячеломкость цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 1966. С. 29-45.
- 10. Поздняков А.В., Золоторевский В.С., Хомутов М.Г. Горячеломкость литейных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2014. С. 80–143.
- Awd M., Tenkamp J., Hitler M. et al. Comparison of microstucture and mechanical properties of Scalmalloy Produced by Selective Laser Melting and Laser Metal Deposition // Materials. 2018. No. 11. P. 24–29. DOI: 10.3390/ma11010017.
- Griffiths S., Rossell M.D., Croteau J. et al. Effect of laser rescanning on the grain microstructure of a selective laser melted Al–Mg–Zr alloy // Materials Characterization. 2018. No. 143. P. 34–42. DOI: 10.1016/j.matchar.2018.03.033.
- Qbau N., Nam N.D., Ca N.X., Hien N.T. The crack healing effect of scandium in aluminum alloys during laser additive manufacturing // Journal of Manufacturing Processes. 2020. No. 50. P. 241–246. DOI: 10.1016/j.jmapro.2019.12.050.
- Nie X., Zhang H., Zhu H. et al. Effect of Zr content on formability, microstructure and mechanical properties of selective laser melted Zr modified Al–4,24Cu–1,97Mg–0,56Mn alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2018. No. 764. P. 977–986. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.032.
- Yang K.V., Shi Y., Palm F. et al. Columnar to equiaxed transition in Al–Mg(–Sc)–Zr alloys produced by // Scripta Materialia. 2018. No. 145. P. 113–117. DOI: 10.1016/j.scriptamat. 2017.10.021.
- Lei Z., Bi J., Chen Y. et al. Effect of energy density on formability, microstructure and microhardness of selective laser melted Sc- and Zr-modified 7075 aluminum alloy // Powder Technology. 2019. No. 365. P. 594–606. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.08.082.
- 17. Bi J., Lei Z., Chen Y. et al. Densification, microstructure and mechanical properties of an Al–14,1Mg–0,47Si–0,31Sc–0,17Zr alloy printed by selective laser melting // Materials Science & Engineering A. 2020. No. 774. P. 138–150. DOI: 10.1016/j.msea.2020.138931.
- Zhou L., Hyer H., Parkav S. et al. Microstructure and mechanical properties of Zr-modified aluminum alloy 5083 manufactured by laser powder bed fusion // Additive Manufacturing. 2019. No. 28. P. 485–496. DOI: 10.1016/j.addma.2019.05.027.
- Li R., Wang M., Yuan T. et al. Selective laser melting of a novel Sc and Zr modified Al–6,2Mg alloy: Processing, microstructure, and properties. 2017. No. 319. P. 117–128. DOI: 10.1016/j.powtec.2017.06.050.
- 20. Zhang H., Gua D., Yanga J. et al. Selective laser melting of rare earth element Sc modified aluminum alloy: Thermodynamics of precipitation behavior and its influence on mechanical properties // Additive Manufacturing. 2018. No. 23. P. 1–12. DOI: 10.1016/j.addma.2018.07.002.
- Lathabai S. Additive Manufacturing of Aluminium-Based Alloys and Composites // Fundamentals of Aluminium Metallurgy. Elsevier, 2018. P. 73–80. DOI: 10.1016/B978-0-08-102063-0.00002-3.
- Schmidtke K., Palm F., Hawkins A., Emmelmann C. Process and Mechanical Properties: Applicability of a Scandium modified Al-alloy for Laser Additive Manufacturing // Physics Procedia. 2011. No. 12. P. 369–374. DOI: 10.1016/j.phpro.2011.03.047.

- 23. Spierings A.B., Dawson K., Voegtlin M. et al. Microstructure and mechanical properties of asprocessed scandium-modified aluminium using selective laser melting // CIRP Annals-Manufacturing Technology. 2016. No. 65. P. 213–216. DOI: 10.1016/j.cirp.2016.04.057.
- Spierings A.B., Dawson K., Kern K. et al. SLM-processed Sc- and Zr-modified Al–Mg alloy: Mechanical properties and microstructural effects of heat treatment // Materials Science & Engineering. 2017. No. 701. P. 264–273. DOI: 10.1016/j.msea.2017.06.089.
- 25. Spierings A.B., Dawson K., Heeling T. et al. Microstructural features of Sc- and Zr-modified Al–Mg alloys processed by selective laser melting // Materials and Design. 2017. No. 115. P. 52–63. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.11.040.
- 26. Spierings A.B., Dawson K., Dumitraschkewitz P. et al. Microstructure characterization of SLMprocessed Al–Mg–Sc–Zr alloy in the heat treated and HIPed condition // Additive Manufacturing. 2018. No. 20. P. 173–181. DOI: 10.1016/j.addma.2017.12.011.
- Spierings A.B., Dawson K., Uggowitzer P.J., Wegener K. Influence of SLM scan-speed on microstructure, precipitation of Al3Sc particles and mechanical properties in Sc- and Zr-modified Al–Mg alloys // Materials and Design. 2018. No. 140. P. 134–143. DOI: 10.1016/j.matdes. 2017.11.053.
- 28. Дынин Н.В., Иванова А.О., Хасиков Д.В., Оглодков М.С. Селективное лазерное сплавление алюминиевых сплавов (обзор) // Труды ВИАМ. 2017. № 8 (56). Ст. 02. URL: http://www.viamworks.ru (дата обращения: 02.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-8-2-2.
- 29. Jia Q., Rometsch P., Kürnsteiner P. et al. Selective laser melting of a high strength Al–Mn–Sc alloy: Alloy design and strengthening mechanisms // Acta Materialia. 2019. No. 171. P. 108–118. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.04.014.
- 30. Лукин В.И. Влияние легирующих элементов Sc, Mn на свариваемость сплавов системы Al–Mg–Sc–Mn–Zr // Сварочное производство. 1996. № 6. С. 202–214.
- 31. Довбыш В.М., Забеднов П.В., Зленко М.А. Аддитивные технологии и изделия из металла // Библиотечка литейщика. 2012. № 6. С. 29–32.
- 32. Herzog D., Seyda V., Wycisk E., Emmelmann C. Additive manufacturing of metals // Acta Materialia. 2016. No. 117. P. 371–392. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.07.019.
- 33. Баксанова Ю.А., Максимов П.В. Обзор методов аддитивного формирования изделий // Международный научно-технический журнал. 2016. № 9. С. 6–9. DOI: 10.18577/2307-3348-2016-0-3-9-1.
- 34. Логинова И.С., Чурюмов А.Ю., Поздняков А.В., Солонин А.Н. Исследование микроструктуры алюминиевого сплава Al–5%Mg–0,6%Zr–0,55%Sc // Технология легких сплавов. 2018. № 2. С. 15–21.
- 35. Croteau J., Griffiths S., Rossell M. et al. Microstructure and mechanical properties of Al–Mg–Zr alloys processed by selective laser melting // Acta Materialia. 2018. No. 153. P. 35–44. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.04.053.
- 36. Логинова И.С. Исследование формирования структуры в процессе лазерной обработки алюминиевых сплавов, предназначенных для аддитивных технологий: дис. ... канд. техн. наук. М., 2019. С. 13–15.
- 37. Shi Y., Yang K., Kairy S.K. et al. Effect of platform temperature on the porosity, microstructure and mechanical properties of an Al–Mg–Sc–Zr alloy fabricated by selective laser melting // Materials Science & Engineering A. 2018. No. 11. P. 4–11. DOI: 10.1016/j.msea.2018.06.049.
- 38. Koutny D., Skulina D., Pantelejev L. et al. Processing of Al–Sc aluminum alloy using SLM technology // Procedia CIRP. 2018. No. 74. P. 44–48. DOI: 10.1016/j.procir.2018.08.027.