

Исследование распада пересыщенного твердого раствора в высокомагниево-алюминиевых сплавах со скандием, легированных гафнием

© 2022

Дриц Александр Михайлович^{1,2,5}, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник ОНИЛ № 4,
директор по развитию бизнеса и технологий

Арышенский Евгений Владимирович^{*1,6}, доктор технических наук, доцент,
научный руководитель ОНИЛ № 4

Кудрявцев Егор Алексеевич^{3,7}, кандидат технических наук, научный сотрудник

Зорин Игорь Александрович^{1,8}, лаборант ОНИЛ № 4, студент

Коновалов Сергей Валерьевич^{1,4,9}, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник ОНИЛ № 4,
проректор по научной и инновационной деятельности

¹Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, Самара (Россия)

²АО «Арконик СМЗ», Самара (Россия)

³Центр коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ», Белгород (Россия)

⁴Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк (Россия)

*E-mail: ar-evgenii@yandex.ru

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9468-8736>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3875-7749>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1113-0807>

⁸ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9349-2494>

⁹ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

Поступила в редакцию 29.08.2022

Принята к публикации 16.11.2022

Аннотация: Аллюминиевые сплавы с высоким содержанием магния и малыми скандиевыми добавками очень распространены во многих отраслях современной промышленности вследствие высокого уровня их механических свойств. В то же время остается актуальной проблема низкой термостабильности частиц Al_3Sc , что не дает проводить деформационную обработку данной группы сплавов при температуре выше $400\text{ }^\circ C$. Одним из способов решения этой проблемы может стать добавление гафния, который образует оболочку вокруг частиц Al_3Sc и за счет низкого коэффициента диффузии в аллюминиевой матрице снижает скорость их коагуляции. В работе изучено влияние добавления 0,2 и 0,5 % Hf на электропроводность и процесс распада пересыщенного твердого раствора, а также на размер и количество наночастиц в высокомагниево-аллюминиевом сплаве 1570 при его термической обработке. Проведено изучение кинетики распада пересыщенного твердого раствора в сплавах 1570, 1570–0,2Hf и 1570–0,5Hf методом замера электропроводности. Построены С-кривые, описывающие распад пересыщенного твердого раствора в исследуемых сплавах в температурном диапазоне $260\text{--}440\text{ }^\circ C$. Кроме того, с помощью просвечивающей электронной микроскопии были исследованы упрочняющие наночастицы сплавов 1570 и 1570–0,5Hf при нагреве до $370\text{ }^\circ C$ и 4-часовой выдержке. Исследование показало, что добавки гафния существенно замедляют распад пересыщенного твердого раствора в сплаве 1570. Установлено, что в сплавах, легированных гафнием, распад пересыщенного твердого раствора наиболее интенсивно происходит при температуре $350\text{ }^\circ C$, а в сплавах без добавок гафния – при $430\text{ }^\circ C$. Данные просвечивающей микроскопии подтверждают, что в сплаве 1570 без гафния наблюдается в 3–4,5 раза больше наночастиц, чем в сплаве 1570–0,5Hf.

Ключевые слова: наночастицы; гафний; аллюминий; термическая обработка; скандий.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта РФ № 22–29–01506, <https://rscf.ru/project/22-29-01506/>.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ».

Для цитирования: Дриц А.М., Арышенский Е.В., Кудрявцев Е.А., Зорин И.А., Коновалов С.В. Исследование распада пересыщенного твердого раствора в высокомагниево-аллюминиевых сплавах со скандием, легированных гафнием // Frontier Materials & Technologies. 2022. № 4. С. 38–48. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-4-38-48.

ВВЕДЕНИЕ

Аллюминий и сплавы на его основе обладают комплексом свойств, делающих эти сплавы востребованными во многих отраслях современной промышленности. В качестве примера можно обратиться к работе [1], в которой показано, что аллюминиевые сплавы системы

Al–Mg–Sc при добавлении в них кальция существенно улучшают свои механические свойства за счет иерархической микроструктуры. В [2] продемонстрирована возможность получения высоких технологических свойств в новых сплавах системы Al–Ca за счет узкого интервала кристаллизации и благоприятной морфологии эвтектики.

Одной из наиболее перспективных групп алюминиевых сплавов является серия 5xxx (система Al–Mg). В сплавах данной серии неплохая прочность сочетается с высокими показателями пластичности, коррозионной стойкости и свариваемости. В [3] показано, что алюминиевый сплав 1565ч с высоким содержанием магния имеет скорость коррозии в контакте с увлажненным хлористым калием около 0,01 мм/год, а в увлажненном аммофосе снижается с 0,12 до 0,06 мм/год, что в 16–32 раза меньше, чем скорость коррозии атмосферостойкой стали 10ХНДП. В [4] продемонстрировано, что в алюминиевом сплаве В-1579 с высоким содержанием магния и малыми скандиевыми добавками с помощью электронно-лучевой сварки возможно получать сварные соединения с прочностью (0,7–0,8) σ_b . В [5] показано, что алюминиевые сплавы 5182 и 1565ч с высоким содержанием магния имеют необходимый уровень пластических и прочностных свойств для использования в автомобильной промышленности. В [6] доказано, что в сплаве АА5183, изготовленном методом проволочно-дугового аддитивного производства и легированном керамическими частицами TiC, наблюдаются более мелкие зерна и лучшие механические характеристики; доказано, что добавки В замедляют динамическую рекристаллизацию и позволяют получать нерекристаллизованную структуру.

В целях дополнительного улучшения эксплуатационных свойств в сплавы серии 5xxx добавляется скандий. Он является чрезвычайно эффективным легирующим компонентом для алюминиевых сплавов. В [7; 8] продемонстрировано, что скандий, во-первых, является эффективным модификатором литой структуры; во-вторых, в [9] показано, что он способствует образованию когерентных упрочняющих наночастиц, обладающих структурой L_{12} . Из-за этого добавки скандия существенно повышают прочность алюминиевых сплавов. В то же время скандий обладает двумя существенными недостатками: он имеет высокую стоимость, а наночастицы Al_3Sc быстро коагулируют при повышенных температурах, что приводит к снижению их влияния на прочность. В [10] продемонстрировано, что введение малых добавок циркония существенно замедляет коагуляцию упрочняющих наночастиц Al_3Sc и снижает концентрацию скандия, необходимую для получения в алюминиевых сплавах недендритной структуры.

В [11] продемонстрировано, что совместное легирование скандиево-циркониевыми малыми добавками позволяет существенно повысить механические свойства алюминиево-магниевого сплава. На этом принципе легирования был разработан ряд алюминиевых высокомагниевого сплава, таких как 1515, 1523, 1535, 1545 и 1570. В [12] показано, что последний (и его модификации) стал особенно востребован в отечественной аэрокосмической промышленности благодаря высокой коррозионной стойкости, прочности и хорошей свариваемости.

Еще больше повысить термостабильность упрочняющих наночастиц частиц Al_3Sc и улучшить прочностные свойства высокомагниевого сплава с содержанием скандия могут малые добавки гафния. В [13] показано, что гафний так же, как и скандий, способствует модификации литой структуры. В [14] продемонстрировано, что гафний замещает скандий в решетке частиц

Al_3Sc , создавая вокруг них оболочку и тем самым снижая их склонность к коагуляции. Этот эффект объясняется тем, что коэффициент диффузии в алюминиевом твердом растворе у гафния ниже, чем у скандия.

В настоящее время очень мало работ посвящено изучению совместного легирования малыми гафние-скандиевыми добавками алюминиевых сплавов [14–16]. Можно отметить упомянутую выше [14], где установлено, что добавки гафния повышают термостабильность наночастиц Al_3Sc . В [15] показано, что метастабильные частицы Al_3Hf со структурой L_{12} превращаются в равновесные интерметаллиды с той же стереохимической формулой, но структурой DO_{23} . В [16] показано, что гафний при добавлении в сплавы системы Al–Sc, во-первых, повышает температуру рекристаллизации, а во-вторых – увеличивает упрочнение, возникающие при распаде пересыщенного твердого раствора. Для сплавов с высоким содержанием магния таких исследований не существует вообще. В результате очень сложно дать количественную оценку влияния гафния на стабильность пересыщенного твердого раствора, особенно в высокомагниевого сплавах.

Цель работы – изучение влияния малых добавок гафния на стабильность пересыщенного твердого раствора сплава 1570.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения кинетики распада пересыщенного твердого раствора был произведен замер электропроводности образцов сплавов 1570, 1570–0,2Hf и 1570–0,5Hf.

Для получения слитков исследуемых сплавов использовалась индукционная печь УИ-25п средней частоты (1–20 кГц). Размеры слитков составляли 20×40×400 мм. Слитки отливались в стальной кокиль с последующим охлаждением в воде.

Масса отлитой слитка составляла 5 кг. В качестве шихты для сплава были использованы следующие материалы: алюминий марки А85, магний марки МГ90, лигатуры марок Al–Sc2, Al–Zr5, Al–Hf2 и легирующие таблетки марки Mn90Al10. В первую очередь производилась загрузка алюминия и его плавление. После расплавления алюминия и достижения температуры 730 °С с поверхности расплава снимался шлак. Далее расплав нагревался до температуры 770–790 °С и производилась присадка лигатур AlSc2, AlZr5, Al–Hf2 порциями массой не более 300 г с последующим перемешиванием и выдержкой расплава в течение 5 мин. После присадки всей рассчитанной лигатуры расплав охлаждали до температуры 750 °С и производили присадку легирующих компонентов (Mg, Mn) согласно результатам расчетов. Расплав перемешивался в течение 3 мин с последующим нагревом до 740 °С. Затем производился отбор пробы на экспресс-анализ химического состава плавки.

Химический состав сплавов определялся спектральным методом на атомно-эмиссионном спектрометре ARL 3460 по ГОСТ 25086, ГОСТ 7727, ГОСТ 3221, ASTM E 716, ASTM E 1251. Содержание компонентов Hf было определено расчетным путем ввиду отсутствия стандартных образцов. Перед заливкой расплавленного металла в литейную форму он рафинировался карналлитовым флюсом, вводимым из расчета 5 г

на 1 кг шихты. После этого с поверхности расплавленного металла был снят шлак. Металл заливался в стальной кокиль при равномерном времени заливки 20–30 с. После затвердевания слиток был извлечен из кокиля и охлажден в воде.

Отжиг слитков производился в муфельной электрической печи при температурах 260, 370 и 440 °С с выдержкой 2, 4, 8, 16, 24, 48, 72 и 100 ч с последующим охлаждением в воде для фиксации пересыщенного твердого раствора. Степень растворения скандия в алюминии оценивалась методом замера электропроводимости. С целью построения С-кривых электропроводимость была переведена в электросопротивление.

Удельная электрическая проводимость была изменена согласно ГОСТ 27333-87 вихретоковым измерителем цветных металлов ВЭ-27НЦ/4-5 с относительной погрешностью $\pm 2\%$ при температуре 25...30 °С.

Для получения количественной оценки (%) степени насыщенности раствора были использованы данные об электросопротивлении сплавов в разных состояниях. Электросопротивление литых слитков было принято за 0 % распада, т. е. было введено допущение, что в них не происходит распад твердого раствора скандия в алюминии. За 100 % распада условно было принято электросопротивление, соответствующее химическому равновесному составу сплава при данной температуре. Промежуточные значения были рассчитаны, исходя из условия равномерного изменения электросопротивления в зависимости от % распада. Результаты расчетов были представлены в виде С-кривых в осях температура – время выдержки.

Образцы сплавов 1570 и 1570–0,5Hf при нагреве до 370 °С и 4 ч выдержки были отправлены на просвечивающую микроскопию. Пробоподготовка образцов для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) производилась по стандартному режиму. На первом этапе выполнялась резка 2 заготовок под фольги толщиной 500 мкм при помощи электроэрозионного станка Sodick (Япония). Указанная толщина обусловлена возможной деформацией и выгибанием фольг в ходе резки из-за возможного наличия внутренних напряжений в образцах. Далее полученные заготовки были механически утонены до толщины ~120 мкм при помощи наждачных кругов Grid 2000 (Struers, Дания). Из полученных заготовок специальным панчером выдавливались диски диаметром 3 мм и помещались в установку электролитического утонения TenuPol-5 (Struers, Дания). Утонение осуществлялось при температуре –30 °С в электролите следующего состава: 75 % CH₃OH, 25 % HNO₃.

В результате из каждого из 6 состояний было получено не менее 5 фольг для ПЭМ. Исследование тонкой структуры образцов проводилось на ПЭМ JEM-2100 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ, оснащенный приставкой для EDX-анализа INCA (Oxford Instruments, Великобритания). Полученные фольги сразу же помещались в двунаклонный держатель ПЭМ с возможностью наклона на $\pm 30^\circ$ по каждой оси.

Согласно литературным данным, исследуемые частицы Al₃Sc обладают решетками L1₂ и D0₂₃, что предполагает наличие в них когерентной решетки. Таким образом, при исследовании в светлом поле искомые частицы не будут контрастировать с матрицей образца. Однако применение съемки в темном поле (ТП) позволяет получать снимки искомым когерентных частиц. Для получения снимков таких частиц в начале работы образец был выведен в ось зоны, после чего была снята электронограмма и вырезан слабый сверхструктурный рефлекс от плоскости (011)_α [15; 17–19]. Данный прием позволяет получить снимки в ТП и произвести подсчет видимых искомым частиц.

Для анализа размеров частиц и их плотности применялся программный модуль Digimizer, позволяющий проводить ручные измерения. Оценка среднего размера частиц и их доли была произведена по пяти полям зрения для каждого из исследуемых состояний.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В таблице 1 представлен химический состав исследуемых сплавов, определенный спектральным методом на атомно-эмиссионном спектрометре. В таблице 2 представлены данные об электросопротивлении в литом состоянии.

Согласно данным таблицы 2 сплав 1570 обладает наименьшим электросопротивлением. При добавлении гафния электросопротивление начинает расти, причем наиболее значительный рост наблюдается при добавлении 0,2 % Hf. При увеличении содержания гафния до 0,5 % рост электросопротивления не столь значителен.

При нагреве сплава 1570 до 260 °С (рис. 1) его электросопротивление снижается в течение первых 2 ч выдержки, после чего оно практически не изменяется. В сплаве с добавкой 0,2 % Hf (рис. 1) наблюдается более значительное снижение электросопротивления, которое происходит в течение 24 ч. В сплаве с добавками 0,5 % Hf в течение 72 ч выдержки при температуре 260 °С происходит плавное падение электросопротивления (рис. 1).

Таблица 1. Химический состав исследуемых сплавов
Table 1. Chemical composition of the studied alloys

Сплав	Al	Si	Fe	Mn	Mg	Ti	Zr	Sc	Hf
1570	основа	0,13	0,21	0,44	6,25	0,02	0,06	0,25	–
1570–0,2Hf	основа	0,13	0,20	0,46	6,27	0,02	0,06	0,25	0,2
1570–0,5Hf	основа	0,12	0,22	0,45	6,29	0,04	0,06	0,25	0,5

Таблица 2. Показатели электросопротивления в сплавах сплавов 1570, 1570–0,2Hf и 1570–0,5Hf в литом состоянии
Table 2. Electrical resistance indicators in the alloys of the 1570, 1570–0.2Hf, and 1570–0.5Hf as-cast alloys

Марка сплава	Электросопротивление, мкОм·м
1570	0,068±0,00136
1570–0,2Hf	0,074±0,00148
1570–0,5Hf	0,076±0,00152

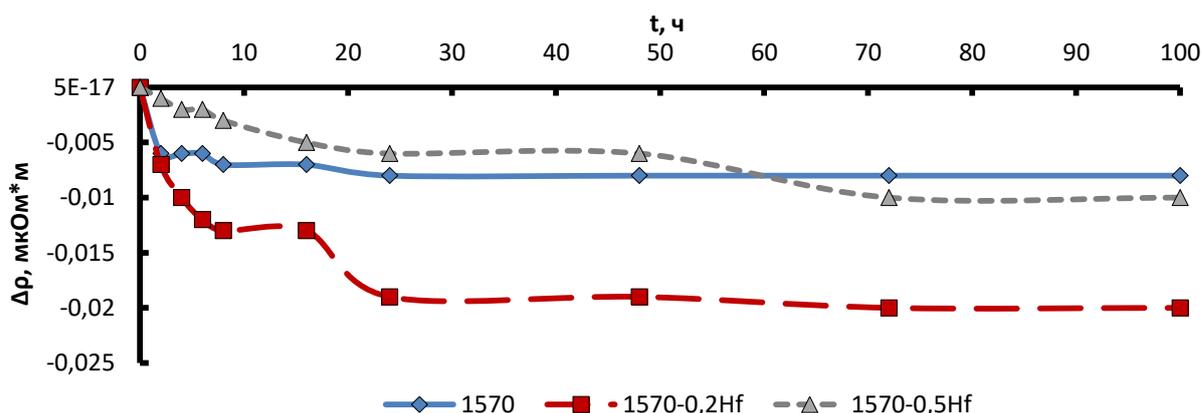


Рис. 1. Кривые изменения электросопротивления сплавов 1570, 1570–0,2Hf и 1570–0,5Hf при температуре 260 °C
Fig. 1. Curves of electrical resistance changes of the 1570, 1570–0.2Hf, and 1570–0.5Hf alloys at a temperature of 260 °C

Данные изменения электросопротивления при 6-часовой выдержке сплава 1570 при температуре 370 °C (рис. 2) показывают, что оно выходит на плато в течение 6 ч. После 48 ч выдержки электросопротивление опять начинает снижаться, однако значительно слабее. При добавке 0,2 % Hf в первые 6 ч выдержки изменение электросопротивления практически совпадает со сплавом 1570 (рис. 2). В то же время участка со вторым снижением электросопротивления при добавлении

0,2 % Hf практически не наблюдается. Добавка 0,5 % Hf существенно замедляет снижение электросопротивления, наиболее интенсивно электросопротивление уменьшается в течение первых 24 ч, а после остается практически постоянным (рис. 2).

При температуре 440 °C в сплаве 1570 наиболее интенсивное снижение электросопротивления наблюдается в первые 2 ч (рис. 3). При дальнейшей выдержке электросопротивление не изменяется. При добавлении

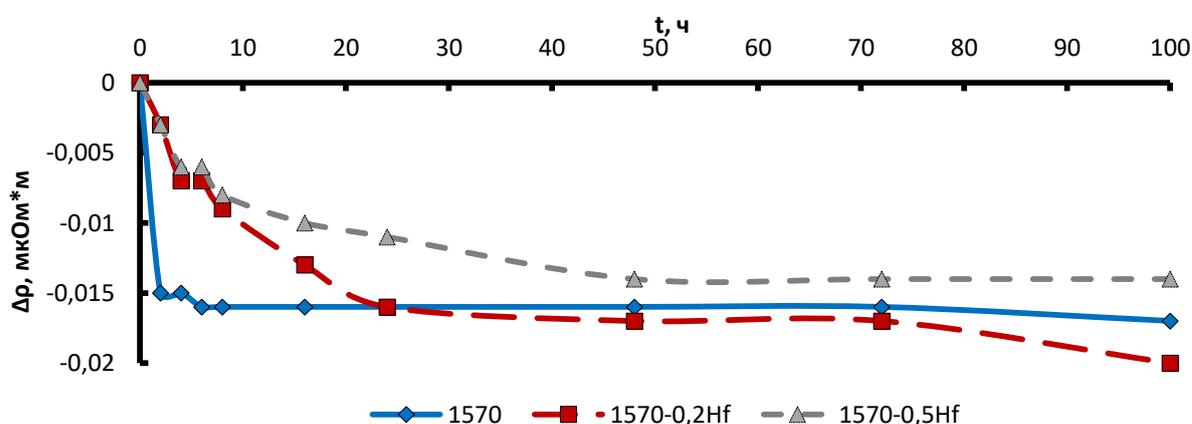


Рис. 2. Кривые изменения электросопротивления сплавов 1570, 1570–0,2Hf и 1570–0,5Hf при температуре 370 °C
Fig. 2. Curves of electrical resistance changes of the 1570, 1570–0.2Hf, and 1570–0.5Hf alloys at a temperature of 370 °C

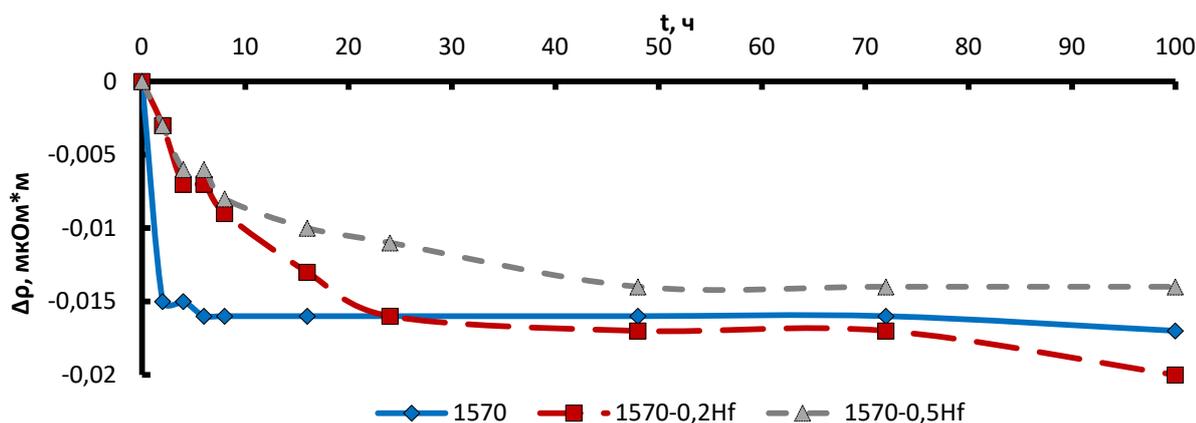


Рис. 3. Кривые изменения электросопротивления сплавов 1570, 1570–0,2Hf и 1570–0,5Hf при температуре 440 °C
 Fig. 3. Curves of electrical resistance changes of the 1570, 1570–0.2Hf, and 1570–0.5Hf alloys at a temperature of 440 °C

0,2 % Hf электросопротивление падает в течение более длительного периода – 24 ч (рис. 3). После 72 ч выдержки электросопротивление опять начинает уменьшаться. При содержании 0,5 % Hf наблюдается плавное снижение электросопротивления, которое продолжается в течение 48 ч, после чего оно остается постоянным (рис. 3).

С-кривые показывают, что наиболее интенсивно распад пересыщенного твердого раствора в сплаве 1570 происходит при температурах 420–450 °C (рис. 4). В целом распад пересыщенного твердого раствора в сплаве 1570 происходит значительно быстрее, чем в сплаве с добавлением гафния. В то же время из С-кривых видно, что при выдержке больше 12 ч при температурах ниже 300 °C стабильность пересыщенного твердого раствора для всех сплавов становится очень близкой. Полученные данные коррелируются с результатами [20], где выявлено, что твердый раствор скандия в алюминии разлагается в 3–4 раза быстрее, чем твердые растворы других переходных металлов.

На рис. 5 представлены снимки тонкой структуры образца в светлом и темном полях и его микродифракция. На рис. 5 а отчетливо видны сверхструктурные рефлексы $L1_2$. Это говорит о том, что в образце присутствуют когерентные частицы типа Al_3ScZr . К сожалению, ограничения микроскопа не позволяют провести их подробный поэлементный анализ. Исследуемый материал имеет низкую плотность дислокации, что соответствует структуре после гомогенизационного отжига литого материала. В целом в данном состоянии наблюдается достаточно много мелкодисперсных частиц. Их распределение по размерам представлено на рис. 5 с. По результатам анализа изображений в ТП установлено, что средний размер частиц составляет 9 нм, а их доля $f=3,57 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

На рис. 7 представлены снимки тонкой структуры образца сплава 1570–0,5Hf после отжига при 370 °C в течение 4 ч.

Рефлексы от $L1_2$ на рис. 7 а, полученные при 4-часовой выдержке сплава с добавкой 0,5 % Hf, хотя и присутствуют, однако весьма слабы сравнительно с чистым 1570 (рис. 4 а). Это говорит о том, что нанодисперсные частицы образовались, однако не в таком большом количестве, как в сплаве 1570. По результатам анализа

изображений в ТП установлено, что средний размер частиц составил 14,65 нм, а их доля $f=8,5 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$, что значительно ниже, чем в сплаве 1570.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные изменения электросопротивления, представленные в таблице 2, говорят о том, что гафний при более высоком содержании в сплаве не только уходит в пересыщенный твердый раствор, но и образует интерметаллидные частицы.

Анализ результатов, представленных на рис. 1, позволяет заключить, что распад пересыщенного твердого раствора в сплаве 1570 при нагреве до 260 °C происходит в основном в течение первых 2 ч выдержки. В сплаве 1570–0,2Hf распад пересыщенного твердого раствора происходит дольше и занимает 24 ч. При дальнейшей выдержке электросопротивление данного сплава остается практически постоянным, что говорит о том, что процесс распада пересыщенного твердого раствора прекращается. В сплаве 1570–0,5Hf распад пересыщенного твердого раствора занимает больше всего времени. Отметим, что в сплавах 1570 и 1570–0,2Hf при 8-часовом нагреве снижение электросопротивления останавливается, снова возобновляясь после 16 ч выдержки. Это можно объяснить тем, что в данных сплавах в первые 8 ч происходит формирование наночастиц Al_3Sc . В интервале от 8 до 16 ч данные частицы из-за низкой температуры нагрева остаются термостабильными, и распад пересыщенного твердого раствора приостанавливается. Однако затем они начинают коагулировать, постепенно увеличиваясь в размерах, и процесс распада возобновляется, а электросопротивление вновь начинает снижаться. Что касается сплава 1570–0,5Hf, то в нем из-за более высокой термостабильности, вызванной добавками гафния в сочетании с низкой температурой выдержки, в течение первых 72 ч происходит постепенное формирование новых наночастиц. Это и объясняет отсутствие плато на графиках изменения электросопротивления для данного сплава между 8 и 16 ч выдержки (рис. 1).

Данные, представленные на рис. 2, говорят о том, что при температуре 370 °C распад пересыщенного

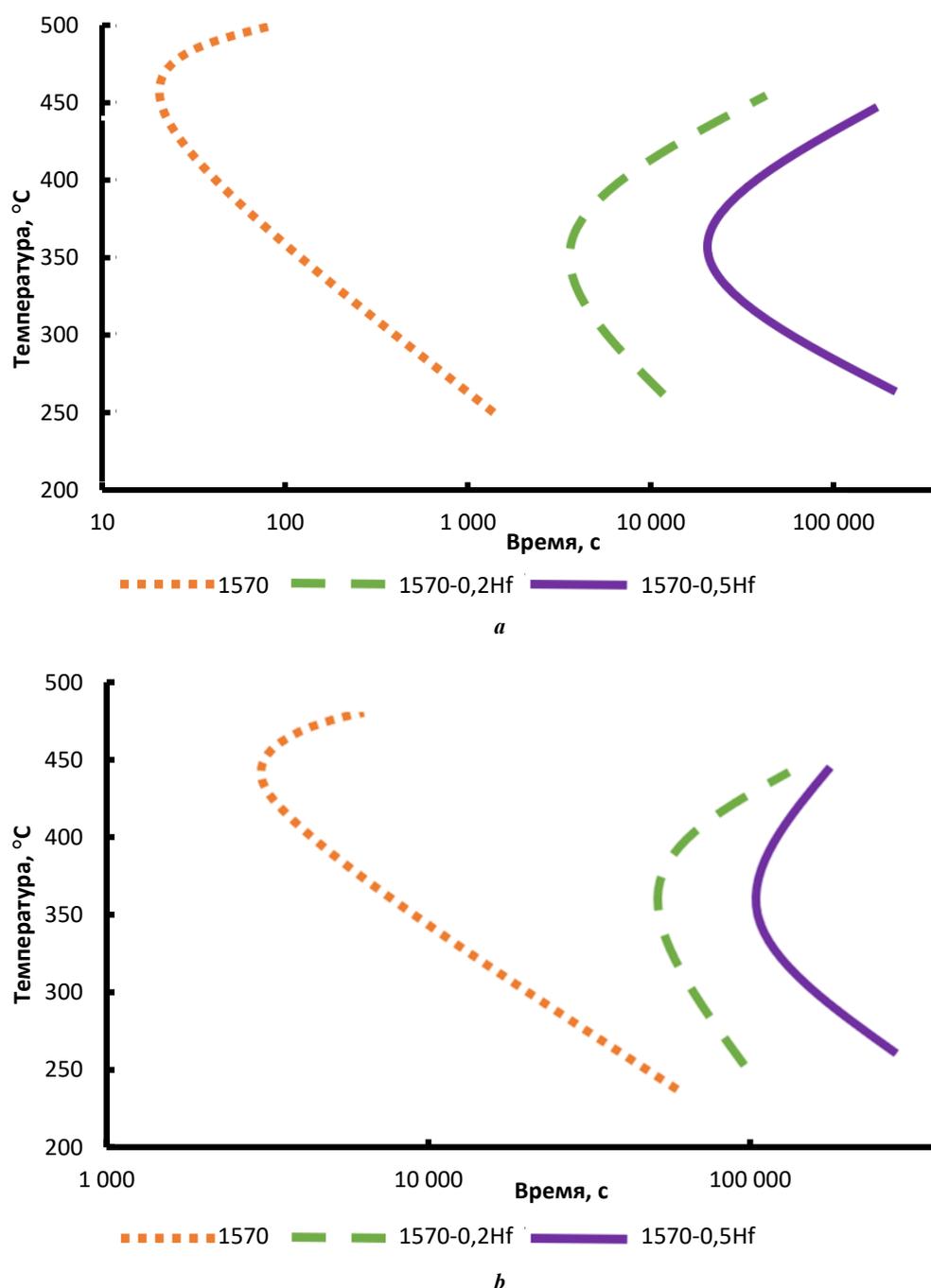


Рис. 4. C-кривые распада исследованных сплавов при 50 % (а) и 80 % (б) распада пересыщенного твердого раствора
Fig. 4. The decay C-curves of the studied alloys at 50 % (a) and 80 % (b) of supersaturated solid solution decomposition

твердого раствора в сплаве 1570, связанный с зарождением новых наночастиц, происходит в течение первых 6 ч выдержки. Кроме того, после 48 ч выдержки распад вновь возобновляется, что связано с процессом коагуляции частиц Al_3Sc . При добавлении 0,2 % Hf распад пересыщенного твердого раствора, связанный с зарождением новых наночастиц, также происходит в первые 6 ч выдержки. Однако, основываясь на данных измерения электросопротивления, можно заключить, что коагуляции практически не происходит. Анализируя рис. 2, можно сделать следующий вывод: при добавлении 0,5 % Hf распад пересыщенного твердого раствора происходит в первые 24 ч выдержки, что связано с за-

рождением наночастиц. При дальнейшей выдержке распад практически полностью останавливается.

При температуре 440 °С в сплаве 1570 наиболее интенсивно распад пересыщенного твердого раствора происходит в первые 2 ч выдержки (рис. 3), что в 3 раза быстрее, чем при температуре 370 °С. Отметим, что значительное снижение электросопротивления по сравнению с его значениями при температуре 370 °С говорит о практически полном распаде пересыщенного твердого раствора. Распад может сопровождаться значительным увеличением размеров наночастиц и потерей ими когерентности. При добавлении 0,2 % Hf и выдержке при температуре 440 °С распад пересыщенного твердого

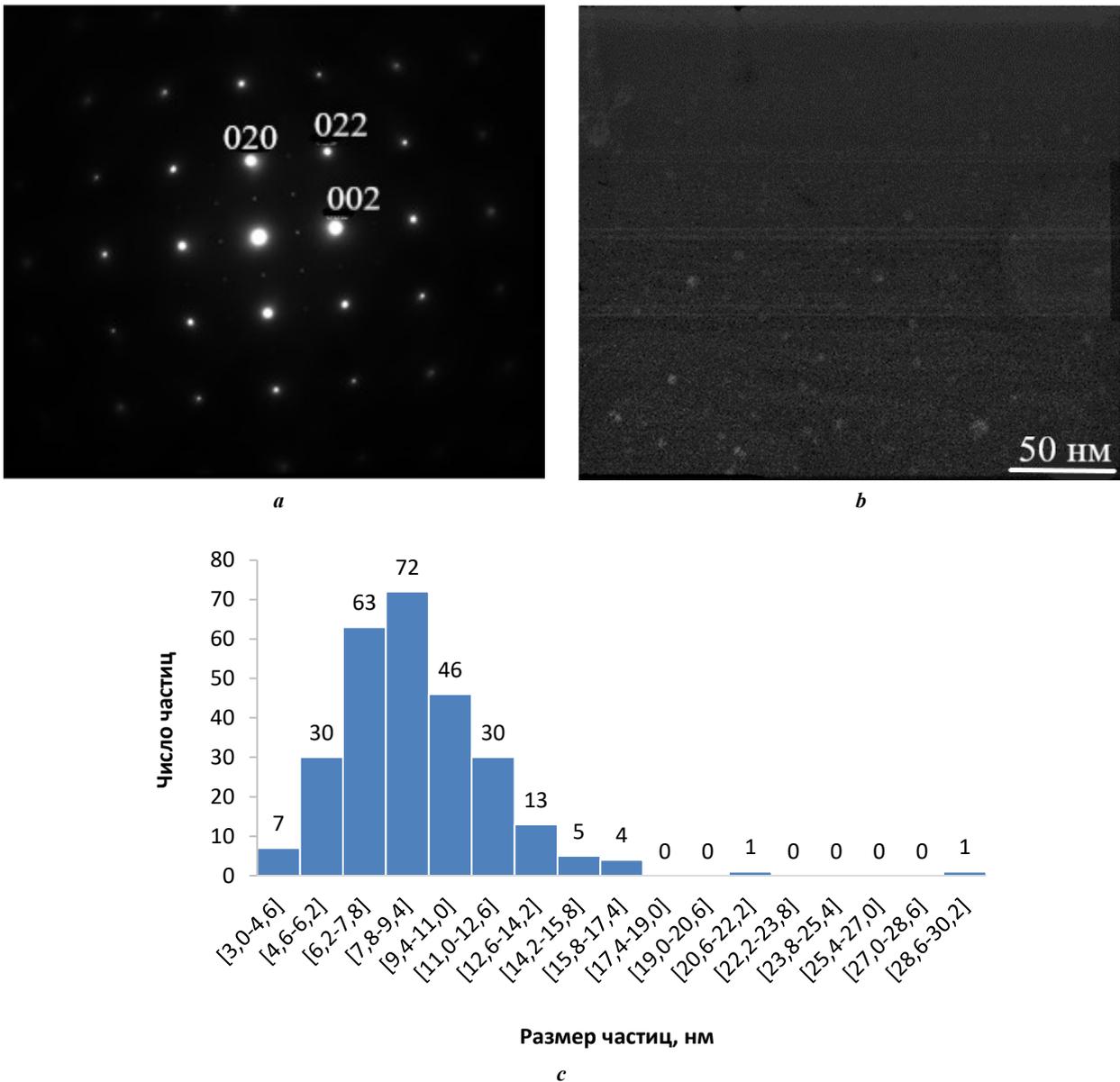


Рис. 5. Тонкая структура сплава 1570 при 370 °С, 4 ч выдержки: **a** – микродифракция в оси зоны [001]_ω; **b** – увеличение ×200 000; **c** – гистограмма распределения частиц в образце по размеру
Fig. 5. A fine structure of the 1570 alloy at 370 °C, 4-hour soaking: **a** – microdiffraction within the axis of a zone [001]_ω; **b** – magnification ×200 000; **c** – histogram of particle size distribution in a sample

раствора, связанный с зарождением наночастиц, происходит за 24 ч. После 72 ч выдержки распад пересыщенного твердого раствора вновь возобновляется, что объясняется процессом коагуляции. При содержании 0,5 % Hf пересыщенный твердый раствор показывает чрезвычайную стабильность. Его распад, связанный с зарождением наночастиц, происходит в течение 48 ч, после чего распад полностью прекращается.

Анализ С-кривых (рис. 4) показывает, что гафний не только замедляет распад пересыщенного твердого раствора, но и снижает температуру, при которой наблюдается наиболее интенсивный распад, до 350 °С. В то же время даже при 350 °С сплавы, содержащие гафний, значительно более термостабильны, чем сплав 1570.

Анализ данных, полученных с помощью ПЭМ (рис. 5 и рис. 6), а также гистограмм, показывает, что общее число частиц в сплаве 1570 с добавлением 0,5 % Hf в целом в 3–4,5 раза меньше, чем без него. Стоит отметить, что температура отжига 370 °С близка к той, при которой распад пересыщенного раствора в сплавах с гафнием идет наиболее интенсивно. В то же время данная температура для сплава 1570 не является самой благоприятной с точки зрения распада пересыщенного твердого раствора. Это говорит о том, что добавки гафния значительно замедляют распад пересыщенного твердого раствора, что коррелируется с С-кривыми и данными изменения электросопротивления.

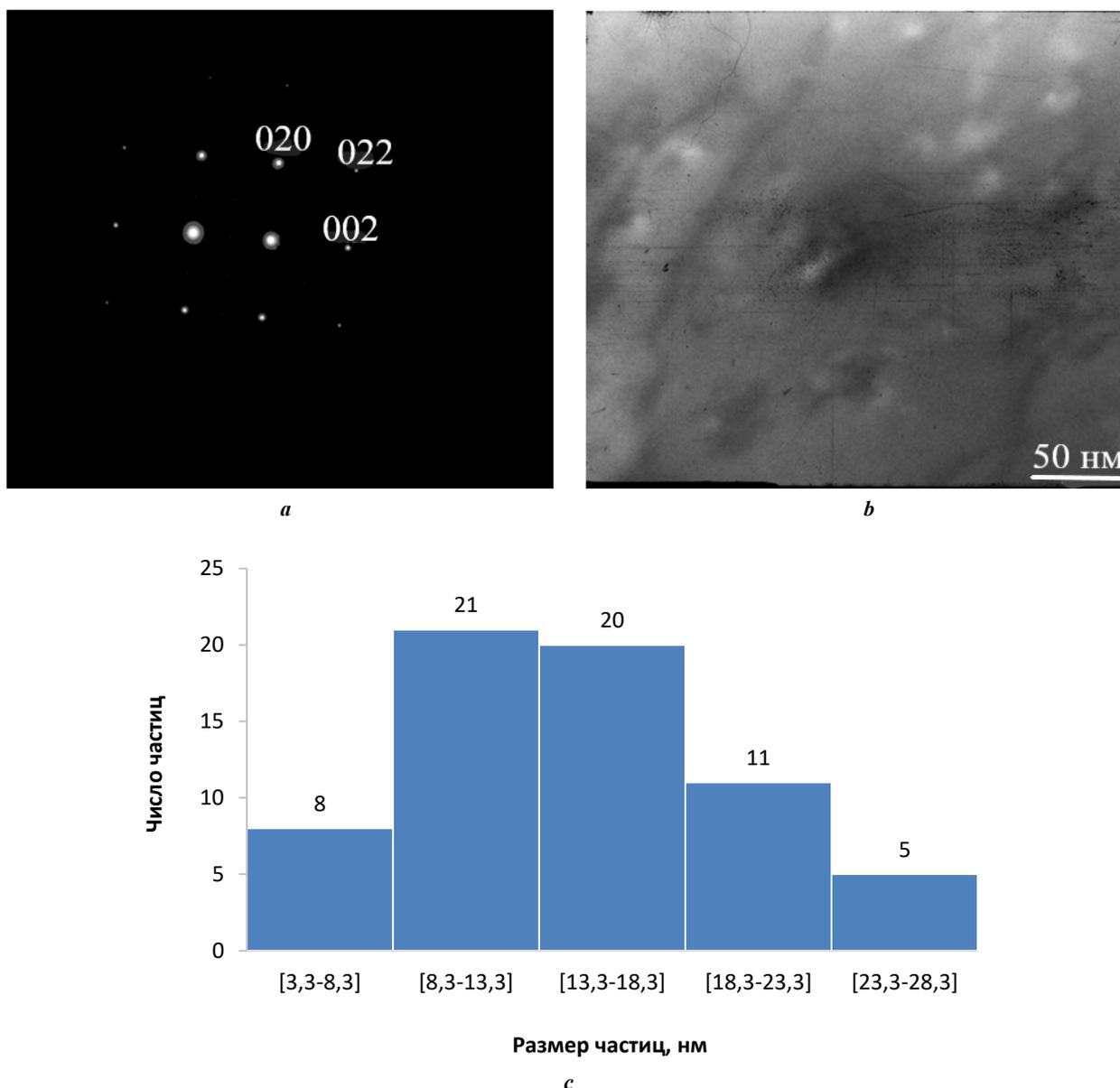


Рис. 6. Тонкая структура сплава 1570–0,5Hf при 370 °С, 4 ч выдержки:
a – микродифракция в оси зоны [001]_ω; *b* – увеличение ×200 000;
c – гистограмма распределения частиц в образце по размеру
Fig. 6. A fine structure of the 1570–0.5Hf alloy at 370 °C, 4-hour soaking:
a – microdiffraction within the axis of a zone [001]_ω; *b* – magnification ×200 000;
c – histogram of particle size distribution in a sample

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Сравнение С-кривых распада, построенных для сплава 1570 с и без гафниевых добавок, показало, что последние значительно увеличивают устойчивость пересыщенного твердого раствора. Кроме того, введение гафния в сплав 1570 снижает температуру, при которой распад пересыщенного твердого раствора происходит наиболее интенсивно, с 440 до 350 °С.

2. Исследования структуры сплава 1570 и сплава 1570–0,5Hf, выполненные с помощью ПЭМ, также показали, что гафний оказывает влияние на повышение термической устойчивости пересыщенного твердого раствора скандия в алюминии для сплава 1570.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Du H., Zhang S., Zhang B., Tao X., Yao Zh., Belov N., van der Zwaag S., Liu Z. Ca-modified Al–Mg–Sc alloy with high strength at elevated temperatures due to a hierarchical microstructure // *Journal of Materials Science*. 2021. Vol. 56. № 28. P. 16145–16157. DOI: [10.1007/s10853-021-06310-5](https://doi.org/10.1007/s10853-021-06310-5).
- Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K., Doroshenko V.V. Phase diagram of the Al–Ca–Fe–Si system and its application for the design of aluminum matrix composites // *JOM*. 2018. Vol. 70. № 11. P. 2710–2715. DOI: [10.1007/s11837-018-2948-3](https://doi.org/10.1007/s11837-018-2948-3).
- Конюхов А.Д., Дриц А.М., Шуртаков А.К. Свойства сплава 1565ЧМ и его сварных соединений //

- Технология легких сплавов. 2013. № 3. С. 113–120. EDN: [RNJWPD](#).
4. Пантелеев М.Д., Бакрадце М.М., Скупов А.А., Щербачев А.В., Белозор В.Е. Технологические особенности сварки плавлением алюминиевого сплава В-1579 // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 3. С. 11–17. DOI: [10.18577/2071-9140-2018-0-3-11-17](#).
 5. Aryshenskii E.V., Guk S.V., Galiev E.E., Drits A.M., Kavalla R. Possibility of application of a 1565ch alloy in the automotive industry // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018. Vol. 2018. № 10. P. 995–1001. DOI: [10.1134/S0036029518100026](#).
 6. Langelandsvik G., Eriksson M., Akselsen O., Roven H. Wire arc additive manufacturing of AA5183 with TiC nanorarticles // *International journal of advanced manufacturing technology*. 2022. Vol. 119. № 1-2. P. 1047–1058. DOI: [10.1007/s00170-021-08287-6](#).
 7. Елагин В.И., Захаров В.В., Филатов Ю.А., Ростова Т.Д. Разработка перспективных алюминиевых сплавов, легированных скандием // *Перспективные технологии легких и специальных сплавов: сборник статей*. М.: Физматлит, 2006. С. 181–193.
 8. Røyset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys // *International Materials Reviews*. 2005. Vol. 50. № 1. P. 19–44. DOI: [10.1179/174328005X14311](#).
 9. Захаров В.В., Фисенко И.А., Кунявская Т.М. Перспективы легирования алюминиевых сплавов скандием // *Технология легких сплавов*. 2020. № 1. С. 28–34. EDN: [PDWRPX](#).
 10. Davydov V.G., Elagin V.I., Zakharov V.V., Rostoval D. Alloying aluminum alloys with scandium and zirconium additives // *Metal Science and Heat Treatment*. 1996. Vol. 38. № 8. P. 347–352. DOI: [10.1007/BF01395323](#).
 11. Zakharov V.V. Effect of scandium on the structure and properties of aluminum alloys // *Metal Science and Heat Treatment*. 2003. Vol. 45. № 7-8. P. 246–253. DOI: [10.1023/A:1027368032062](#).
 12. Бронз А.В., Ефремов В.И., Плотников А.Д., Чернявский А.Г. Сплав 1570 С-материал для герметичных конструкций перспективных многоцветных изделий РКК «Энергия» // *Космическая техника и технологии*. 2014. № 4. С. 62–67. EDN: [TJKPPL](#).
 13. Li H-y., Li D-w., Zhu Z-x., Chen B-a., Chen X., Yang C-l., Zhang H-y., Kang W. Grain refinement mechanism of as-cast aluminum by hafnium // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2016. Vol. 26. № 12. P. 3059–3069. DOI: [10.1016/S1003-6326\(16\)64438-2](#).
 14. Hallem H., Lefebvre W., Forbord B., Danoix F., Marthinsen K. The formation of $Al_3(Sc_xZr_yHf_{1-x-y})$ -dispersoids in aluminium alloys // *Materials Science and Engineering: A*. 2006. Vol. 421. № 1-2. P. 154–160. DOI: [10.1016/j.msea.2005.11.063](#).
 15. Srinivasan S., Desch P.B., Schwarz R.B. Metastable phases in the Al_3X ($X = Ti, Zr, \text{ and } Hf$) intermetallic system // *Scripta Metallurgica et Materiala*. 1991. Vol. 25. № 11. P. 2513–2516. DOI: [10.1016/0956-716X\(91\)90059-A](#).
 16. Рохлин Л.Л., Бочвар Н.Р., Добаткина Т.В., Тарыгина И.Е. Исследование процесса рекристаллизации в сплавах Al-Sc-Hf // *Технология легких сплавов*. 2010. № 1. С. 92–99. EDN: [PUUUEF](#).
 17. Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during isothermal aging at 375–425 °C // *Acta Materialia*. 2008. Vol. 56. № 1. P. 114–127. DOI: [10.1016/j.actamat.2007.09.004](#).
 18. Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during aging at 450–600 °C // *Acta Materialia*. 2008. Vol. 56. № 6. P. 1182–1195. DOI: [10.1016/j.actamat.2007.11.011](#).
 19. Harada Y., Dunand D.C. Creep properties of Al_3Sc and $Al_3(Sc, X)$ intermetallics // *Acta Materialia*. 2000. Vol. 48. № 13. P. 3477–3487. DOI: [10.1016/S1359-6454\(00\)00142-7](#).
 20. Захаров В.В. Кинетика распада твердого раствора скандия в алюминии в двойных сплавах Al - Sc // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2015. № 7. С. 44–48. EDN: [UAVTYF](#).

REFERENCES

1. Du H., Zhang S., Zhang B., Tao X., Yao Zh., Belov N., van der Zwaag S., Liu Z. Ca-modified Al–Mg–Sc alloy with high strength at elevated temperatures due to a hierarchical microstructure. *Journal of Materials Science*, 2021, vol. 56, no. 28, pp. 16145–16157. DOI: [10.1007/s10853-021-06310-5](#).
2. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K., Doroshenko V.V. Phase diagram of the Al–Ca–Fe–Si system and its application for the design of aluminum matrix composites. *JOM*, 2018, vol. 70, no. 11, pp. 2710–2715. DOI: [10.1007/s11837-018-2948-3](#).
3. Konyukhov A.D., Drits A.M., Shurtakov A.K. Properties of 1565chM alloy and its weld joints. *Tekhnologiya legkikh splovov*, 2013, no. 3, pp. 113–120. EDN: [RNJWPD](#).
4. Panteleev M.D., Bakradce M.M., Skupov A.A., Shcherbakov A.V., Belozor V.E. Technological features of fusion welding of aluminum alloy V-1579. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*, 2018, no. 3, pp. 11–17. DOI: [10.18577/2071-9140-2018-0-3-11-17](#).
5. Aryshenskii E.V., Guk S.V., Galiev E.E., Drits A.M., Kavalla R. Possibility of application of a 1565ch alloy in the automotive industry. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2018, vol. 2018, no. 10, pp. 995–1001. DOI: [10.1134/S0036029518100026](#).
6. Langelandsvik G., Eriksson M., Akselsen O., Roven H. Wire arc additive manufacturing of AA5183 with TiC nanorarticles. *International journal of advanced manufacturing technology*, 2022, vol. 119, no. 1-2, pp. 1047–1058. DOI: [10.1007/s00170-021-08287-6](#).
7. Elagin V.I., Zakharov V.V., Filatov Yu.A., Rostova T.D. Development of promising aluminum alloys alloyed with scandium. *Perspektivnye tekhnologii legkikh i spetsialnykh splovov: sbornik statey*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2006, pp. 181–193.
8. Røyset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys. *International Materials Reviews*, 2005, vol. 50, no. 1, pp. 19–44. DOI: [10.1179/174328005X14311](#).
9. Zakharov V.V., Fisenko I.A., Kuniyavskaya T.M. Prospects of alloying of aluminium alloys with scandium. *Tekhnologiya legkikh splovov*, 2020, no. 1, pp. 28–34. EDN: [PDWRPX](#).
10. Davydov V.G., Elagin V.I., Zakharov V.V., Rostoval D. Alloying aluminum alloys with scandium and zirconium

- additives. *Metal Science and Heat Treatment*, 1996, vol. 38, no. 8, pp. 347–352. DOI: [10.1007/BF01395323](https://doi.org/10.1007/BF01395323).
11. Zakharov V.V. Effect of scandium on the structure and properties of aluminum alloys. *Metal Science and Heat Treatment*, 2003, vol. 45, no. 7-8, pp. 246–253. DOI: [10.1023/A:1027368032062](https://doi.org/10.1023/A:1027368032062).
 12. Bronz A.V., Efremov V.I., Plotnikov A.D., Chernyavskiy A.G. Alloy 1570C – material for pressurized structures of advanced reusable vehicles of RSC Energia. *Kosmicheskaya tekhnika i tekhnologii*, 2014, no. 4, pp. 62–67. EDN: [TJKPPL](https://www.edn.net/TJKPPL).
 13. Li H-y., Li D-w., Zhu Z-x., Chen B-a., Chen X., Yang C-l., Zhang H-y., Kang W. Grain refinement mechanism of as-cast aluminum by hafnium. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 2016, vol. 26, no. 12, pp. 3059–3069. DOI: [10.1016/S1003-6326\(16\)64438-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64438-2).
 14. Hallem H., Lefebvre W., Forbord B., Danoix F., Marthinsen K. The formation of $Al_3(Sc_xZr_yHf_{1-x-y})$ -dispersoids in aluminium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, vol. 421, no. 1-2, pp. 154–160. DOI: [10.1016/j.msea.2005.11.063](https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.11.063).
 15. Srinivasan S., Desch P.B., Schwarz R.B. Metastable phases in the Al_3X ($X = Ti, Zr, \text{ and } Hf$) intermetallic system. *Scripta Metallurgica et Materiala*, 1991, vol. 25, no. 11, pp. 2513–2516. DOI: [10.1016/0956-716X\(91\)90059-A](https://doi.org/10.1016/0956-716X(91)90059-A).
 16. Rokhlin L.L., Bochvar N.R., Dobatkina T.V., Tarytina I.E. Investigation of Recrystallization Process in Al-Sc-Hf Alloys. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2010, no. 1, pp. 92–99. EDN: [PUUUEF](https://www.edn.net/PUUUEF).
 17. Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during isothermal aging at 375–425 °C. *Acta Materialia*, 2008, vol. 56, no. 1, pp. 114–127. DOI: [10.1016/j.actamat.2007.09.004](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.09.004).
 18. Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during aging at 450–600 °C. *Acta Materialia*, 2008, vol. 56, no. 6, pp. 1182–1195. DOI: [10.1016/j.actamat.2007.11.011](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.11.011).
 19. Harada Y., Dunand D.C. Creep properties of Al_3Sc and $Al_3(Sc, X)$ intermetallics. *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, no. 13, pp. 3477–3487. DOI: [10.1016/S1359-6454\(00\)00142-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00142-7).
 20. Zakharov V.V. Kinetics of decomposition of the solid solution of scandium in aluminum in binary Al - Sc alloys. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2015, no. 7, pp. 44–48. EDN: [UAVTYF](https://www.edn.net/UAVTYF).

The study of supersaturated solid solution decomposition in magnesium-rich aluminum alloys with scandium and hafnium additions

© 2022

Aleksandr M. Drits^{1,2,5}, PhD (Engineering), leading researcher of the Industrial Research Laboratory No. 4 (ONIL-4),
Director of Business and Technology Development

Evgenii V. Aryshenskii^{*1,6}, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor,
scientific supervisor of the Industrial Research Laboratory No. 4 (ONIL-4)

Egor A. Kudryavtsev^{3,7}, PhD (Engineering), researcher

Igor A. Zorin^{1,8}, laboratory assistant of the Industrial Research Laboratory No. 4 (ONIL-4), student

Sergey V. Konovalov^{1,4,9}, Doctor of Sciences (Engineering), Professor,
chief researcher of the Industrial Research Laboratory No. 4 (ONIL-4),
Vice-Rector for Scientific and Innovative Activities

¹Academician S.P. Korolev Samara National Research University, Samara (Russia)

²JSC “Arconic SMZ”, Samara (Russia)

³Center for Collective Use “Technologies and Materials of NRU “BelSU”, Belgorod (Russia)

⁴Siberian State Industrial University, Novokuznetsk (Russia)

*E-mail: ar-evgenii@yandex.ru⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9468-8736>⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3875-7749>⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1113-0807>⁸ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9349-2494>⁹ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

Received 29.08.2022

Accepted 16.11.2022

Abstract: Magnesium-rich aluminum alloys with small scandium additives are widely used in many branches of modern industry due to the high level of their mechanical properties. However, the issue of low thermal stability of Al_3Sc particles, which does not allow performing deformation processing of this group of alloys at a temperature above 400 °C, continues to be relevant. Hafnium addition can become one of the ways to solve this problem as hafnium forms a shell around the Al_3Sc particles and, due to the low diffusion coefficient in the aluminum matrix, reduces their coagulation rate. The paper studies the influence of addition of 0.2 % and 0.5 % Hf on the electrical conductivity and the process of supersaturated solid solution decomposition, as well as on the size and quantity of nanoparticles in the 1570 magnesium-rich aluminum alloy at its thermal treatment. The authors studied the kinetics of supersaturated solid solution decomposition in the 1570, 1570–0.2Hf, and 1570–0.5Hf alloys by the electrical conductivity measuring and constructed C-curves describing the supersaturated solid solution decomposition in the studied alloys in the temperature range of 260–440 °C. Besides, using transmission electron microscopy, the strengthening nanoparticles of the 1570 and 1570–0.5Hf alloys were studied during heating to 370 °C and 4-hour soaking. The study showed that hafnium addition significantly slows down the super-

saturated solid solution decomposition in the 1570 alloy. The authors identified that in the alloys with hafnium additives, the supersaturated solid solution decomposition is the most intense at a temperature of 350 °C, and in the alloys without hafnium – at a temperature of 430 °C. The transmission microscopy data confirm that the 1570 alloy without hafnium contains 3–4.5 times more nanoparticles than the 1570–0.5Hf alloy.

Keywords: nanoparticles; hafnium; aluminum; thermal treatment; scandium.

Acknowledgements: The study was carried out within the grant of the Russian Science Foundation No. 22-29-01506, <https://rscf.ru/project/22-29-01506/>.

The work was carried out using the equipment of the Center for Collective Use “Technologies and Materials of the National Research University “BelSU”.

For citation: Drits A.M., Aryshensky E.V., Kudryavtsev E.A., Zorin I.A., Konovalov S.V. The study of supersaturated solid solution decomposition in magnesium-rich aluminum alloys with scandium and hafnium additions. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 4, pp. 38–48. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-4-38-48.