

УДК 66.046.516

*А.О. Иванова¹, А.В. Заводов¹, Н.В. Дынин¹, М.А. Фомина¹***ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВВЕДЕНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СПЛАВЫ ТИПА AlSi10Mg,
ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ПО
ТЕХНОЛОГИИ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-1-1

Аддитивные технологии позволяют получать сложнопрофильные детали различной номенклатуры с высоким коэффициентом использования материала. Для изготовления деталей методом селективного лазерного сплавления наибольшее распространение получили порошки из сплава AlSi10Mg за счет своей высокой технологичности. Для расширения области применения и улучшения служебных характеристик данного материала перспективным является легирование малыми добавками переходных металлов. Рассмотрена эффективность введения меди, церия и циркония для увеличения механических свойств сплава типа AlSi10Mg.

Ключевые слова: сплав AlSi10Mg, СЛС, переходные металлы, аддитивные технологии, механические свойства, микроструктура.

Additive manufacturing allows to obtain complex parts with improved material efficiency. Powders of AlSi10Mg alloy are the most widely used for production of various structural elements by selective laser melting (SLM) technology. For the expansion of application and improving service characteristics it is necessary to add small amount of transition metals into the alloys. This paper describes the efficiency of copper, cerium and zirconium additives for improving mechanical properties of AlSi10Mg type alloy.

Keywords: AlSi10Mg alloy, SLM, transition metals, additive manufacturing, mechanical properties, microstructure.

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

На современном этапе развития промышленности для обеспечения конкурентоспособности изделий необходима модернизация существующих и создание новых технологических процессов. В настоящее время наиболее динамично развивающимся направлением являются аддитивные технологии. По сути, это комплекс принципиально новых производственных процессов, в которых построение готового изделия происходит путем добавления материала, в отличие от традиционных технологий, где деталь создается методом удаления лишнего [1]. Послойный синтез материала является инновационным металлоэффективным подходом к созданию готовых деталей. К преимуществам аддитивных технологий в сравнении с традиционными технологиями можно отнести: сокращение времени на изготовление конечного изделия, уменьшение припусков на механическую обработку и сокращение количества брака, возможность изготовления сложнопрофильных деталей с применением бионического дизайна и топологической оптимизации поверхности, возможность применения новых материалов и получение повышенных механических свойств на серийных сплавах [2–6]. Указанные преимущества приводят к повышенному интересу к данным технологиям ведущих

производителей сложных технических систем. Так, в 22 странах действуют национальные ассоциации по аддитивным технологиям, объединенные в альянс GARPA [7]. Высокие скорости кристаллизации, реализуемые в процессе печати, позволяют использовать сплавы, которые нецелесообразно использовать при традиционном переделе. Это приводит к разработке новых сплавов, пригодных для аддитивных технологий. Ряд исследователей используют подходы математического моделирования, позволяющие существенно сократить продолжительность, трудоемкость и количество проводимых экспериментов. В ряде работ [8–10] рассмотрен положительный опыт применения данных, полученных с использованием программного комплекса термодинамических расчетов Thermo-Calc Software, при разработке алюминиевых сплавов. Скорейшее внедрение перспективных технологий в серийное производство позволит осуществить переход России к следующему технологическому укладу [11].

В настоящее время в мире активно ведутся исследования технологии селективного лазерного сплавления (СЛС) металлических порошков никелевых, титановых, алюминиевых сплавов и нержавеющей сталей. Применение алюминиевых сплавов представляет большой интерес ввиду низкой плотности, высокой коррозионной стойкости и высоких показателей удельной прочности. Наиболее используемыми для аддитивных технологий являются алюминиевые порошки на основе систем Al–Si и Al–Mg, представляющие собой коммерческие сплавы, из которых получают детали методами литья или деформации. Данные сплавы обладают средним уровнем прочности, тем не менее для получения ответственных, высоконагруженных деталей требуются материалы, обладающие повышенной прочностью и высокой технологичностью при печати. Наибольшее распространение в настоящее время получили порошки из сплава AlSi10Mg, что связано с его высокой технологичностью, обеспечивающей получение качественных изделий без большого количества пор и других дефектов. По уровню механических свойств материал, полученный методом СЛС, может превосходить отливки, полученные традиционным способом [3]. Для расширения области применения материала необходимо проведение дальнейших исследований, направленных на поиск путей увеличения прочностных характеристик материала, что позволит обеспечить возможность получения более тонкостенных деталей и, как следствие, снизить массу конструкции.

Повышение комплекса служебных характеристик алюминиевых сплавов возможно как за счет комплексного легирования микродобавками переходных металлов, позволяющих модифицировать структуру, так и путем оптимизации параметров термической обработки [10, 12–14]. В результате введения переходных металлов в сплав происходит образование дисперсных частиц (дисперсоидов). Дисперсоиды являются барьерами на пути движения дислокаций, что приводит к увеличению прочностных характеристик изделий. Указанные дисперсные частицы также эффективно тормозят процессы рекристаллизации, обеспечивая уменьшение размера зерна. Одними из самых эффективных являются добавки циркония и скандия. Однако в виду высокой стоимости последнего целесообразно рассмотреть применение только циркония.

Церий также можно отнести к одной из перспективных добавок. Благодаря крайне низкой растворимости церия в алюминии, образование интерметаллидов происходит даже при его малой концентрации. Интерметаллиды церия обладают повышенной термической стабильностью и упрочняют границы зерен, что приводит к увеличению служебных характеристик при повышенных температурах. На базе церия создан один из самых жаропрочных алюминиевых сплавов – литейный сплав марки АЦР. Во ФГУП «ВИАМ» также разработан деформируемый сплав В-1219, который благодаря высокой термической стабильности фаз на основе меди и церия обеспечивает работоспособность до температур 200°C. Применение элементов, обладающих высокой

растворимостью в алюминиевом твердом растворе, таких как медь, может также оказать благоприятное воздействие на повышение прочности как благодаря образованию метастабильных фаз в процессе старения, так и вследствие эффекта твердорастворного упрочнения [15]. В связи с этим введение малых добавок церия, циркония и меди является актуальным для увеличения служебных характеристик сплавов для аддитивных технологий.

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») [16].

Материалы и методы

В качестве объекта исследований рассматривались сплавы системы Al–Si–Mg. В качестве базового взят сплав типа AlSi10Mg. Для обеспечения твердорастворного упрочнения в сплав вводили медь в количестве, не превышающем 0,8% (по массе), что находится ниже уровня ее максимальной растворимости. В базовую композицию также вводили добавки Zr и Ce, суммарное количество которых в сплаве не превышало 0,5%.

Металлопорошковая композиция получена в условиях ФГУП «ВИАМ» из литых заготовок методом газовой атомизации в среде аргона на установке Hermiga 10/100VI. Для получения заготовок компактных образцов использовали металлопорошковую композицию с гранулометрическим составом 10–63 мкм. Синтез проводили на установке для 3D-печати EOS M290. Максимальная мощность лазера установки выбрана 370 Вт, максимальная скорость сканирования 3 м/с, тип штриховки – «лента», температура нагрева подложки 150°C.

Термическую обработку проводили в печах с принудительной циркуляцией воздуха. Механические свойства определяли по ГОСТ 1497 на круглых образцах с использованием универсальной испытательной машины Zwick/Roell. Испытания на усталость проводили по ГОСТ 25.502 на резонансной машине Testronic-100 при напряжении 196 МПа, частоте нагружения 72 Гц, коэффициенте асимметрии цикла $R=-1$. Заготовки образцов изготавливали параллельно (XY) рабочей платформе. После синтеза образцы проходили механическую обработку.

Микроструктуру исследовали методами оптической микроскопии при помощи микроскопа Olympus GX-51, оснащенного цифровой камерой, и просвечивающей электронной микроскопии на приборе Теспаі G2 F20 S-TWIN TMP. Травление микрошлифов осуществляли в 0,5%-ном растворе HF. Оценку количества пор проводили на нетравленных шлифах на 5 полях.

Термическую обработку проводили в печах с принудительной циркуляцией воздуха. Закалку проводили с температуры 535°C, последующее искусственное старение – при температуре 175°C. Температура закалочной среды составляла 24°C.

Результаты и обсуждение

Основным типом дефектов в синтезированных алюминиевых сплавах являются поры, которые возникают или остаются в алюминии в процессе быстрой кристаллизации ванны расплава. В порошках с большим содержанием кислорода могут также образовываться оксидные включения, однако их доля крайне мала. Газовая пористость возникает из-за высокого содержания газовых примесей в порошках и адсорбированной влаги на поверхности частиц. Усадочная пористость формируется за счет неполного заполнения полостей жидким металлом. При этом наличие крупных пор в материале приводит к снижению прочностных характеристик материала. С целью установления

влияния добавок церия совместно с медью и цирконием проведены микроскопические исследования структуры и оценена пористость синтезированных материалов. Изображение микроструктуры представлено на рис. 1.

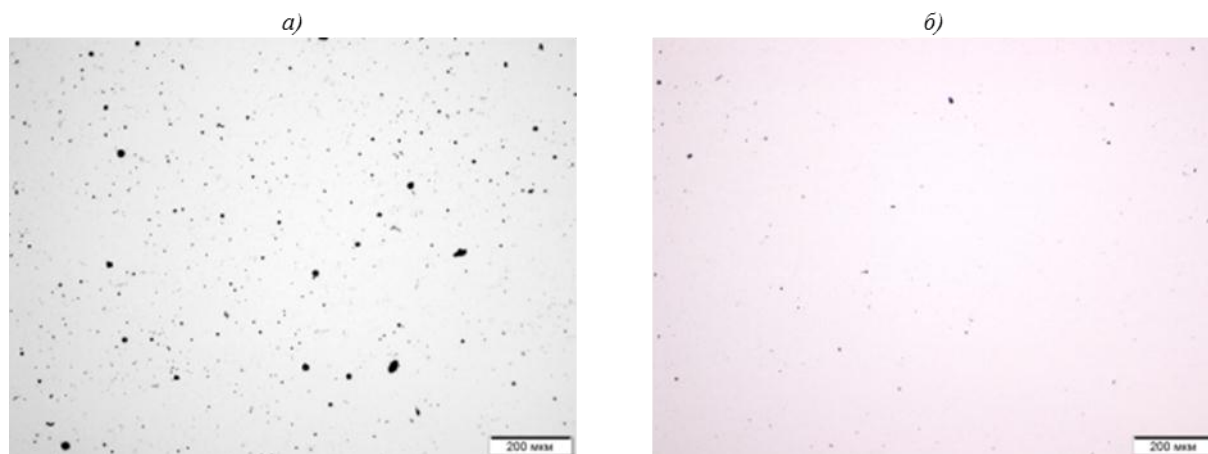


Рис. 1. Микроструктура синтезированного материала сплава системы Al–Si–Mg (без травления): *а* – без добавок; *б* – с добавкой меди, циркония и церия

В структуре обоих исследуемых материалов выявлено наличие пор. В сравнении с базовым сплавом введение добавок переходных металлов привело к значительному снижению количества пор. Вероятно, это связано с измельчением структуры, вызванным введением циркония и церия. Модифицирующее действие указанных добавок описано в источниках [17, 18]. Церий вводят в литейные алюминиевые сплавы типа силумин как модификатор эвтектики (Al)+(Si), а добавка циркония эффективно измельчает зерно.

Проведена оценка количества пор в исследуемых сплавах – для сплава без добавок пористость составляет 0,75–0,90%, для сплава с добавками 0,10–0,20%. Крупных усадочных пор в обоих сплавах не обнаружено.

Проведено исследование структуры материала на травленных микрошлифах, типичная микроструктура приведена на рис. 2.

Структура двух сплавов в синтезированном состоянии представляет собой следы (треки) от прохождения лазера, разделенные утолщенными границами, при этом в ней отсутствуют характерные для литого состояния крупные включения эвтектической составляющей. Данная структура является типичной для материалов, полученных методом СЛС. Структура границы трека в базовом сплаве представляет собой мелкие равномерно распределенные ячейки по границам треков, от которых в направлении теплоотвода вытянулись узкие столбчатые зерна. При введении добавок область столбчатых зон отсутствует, что, вероятно, связано с модифицирующим действием вводимых элементов. Аналогичный эффект наблюдается в сплаве Scalmalloy, легированном цирконием и скандием.

С целью оценки тонкой структуры полученных образцов проведены исследования с применением методик просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3).

Исследования показали, что структура образцов имеет характерное для синтезированных материалов ячеистое строение, природа возникновения которого связана с высокими скоростями кристаллизации алюминиевых сплавов после прохождения лазерного луча, которые могут достигать, согласно источнику [19], значений $(2,13–2,97) \cdot 10^6 \text{C/s}$. Границы ячеек декорированы мелкодисперсными частицами, обогащенными кремнием. Размер выделений на границах ячеек не превышает 100 нм.

Введение добавок оказало модифицирующее воздействие, тем самым обеспечив уменьшение среднего размера ячеек с 700 до 550 нм.

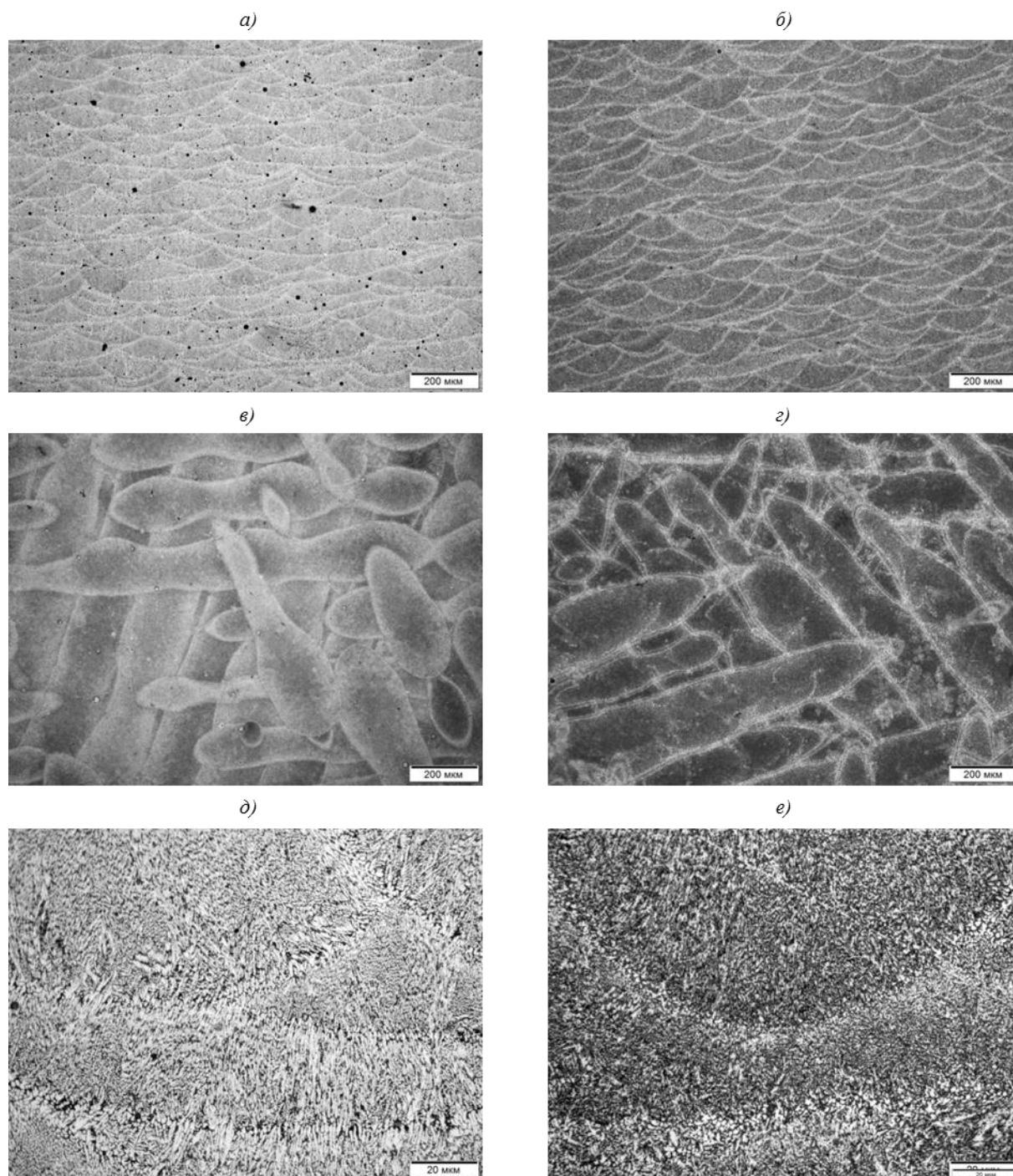


Рис. 2. Микроструктура синтезированного материала сплава системы Al-Si-Mg (травление в 0,5%-ной HF): а, в, д – без добавок; б, г, е – с добавкой меди, циркония и церия

Методом рентгеноспектрального микроанализа установлено, что для двух исследуемых сплавов ячейки являются алюминиевой матрицей, а границы ячеек обогащены кремнием и магнием – в случае базового сплава, и кремнием, магнием, медью и церием – в случае сплава с добавками (рис. 4 и 5).

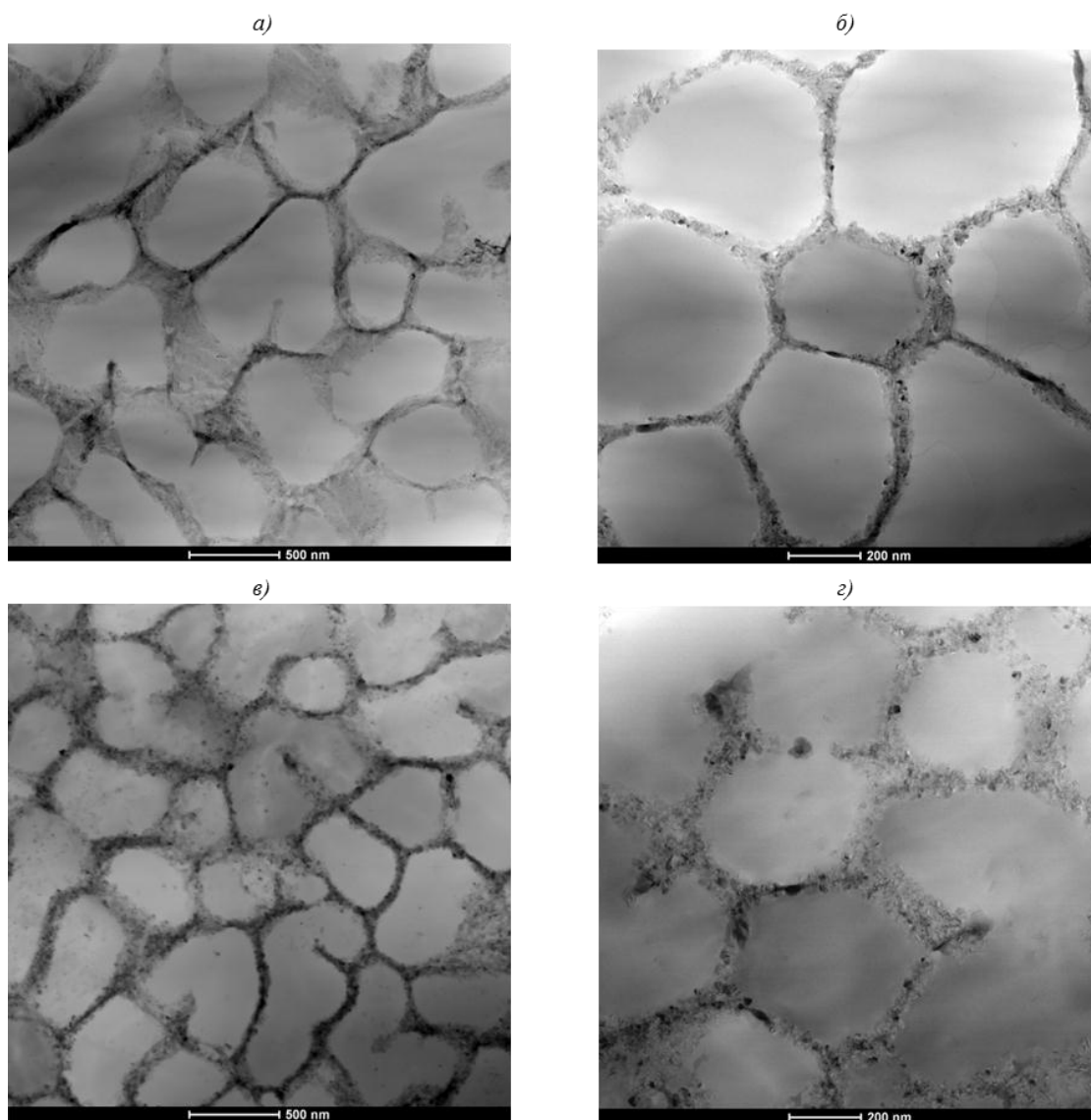


Рис. 3. Светлопольное изображение структуры синтезированного материала сплава системы Al-Si-Mg: *а, б* – без добавок; *в, г* – с добавкой меди, циркония и церия

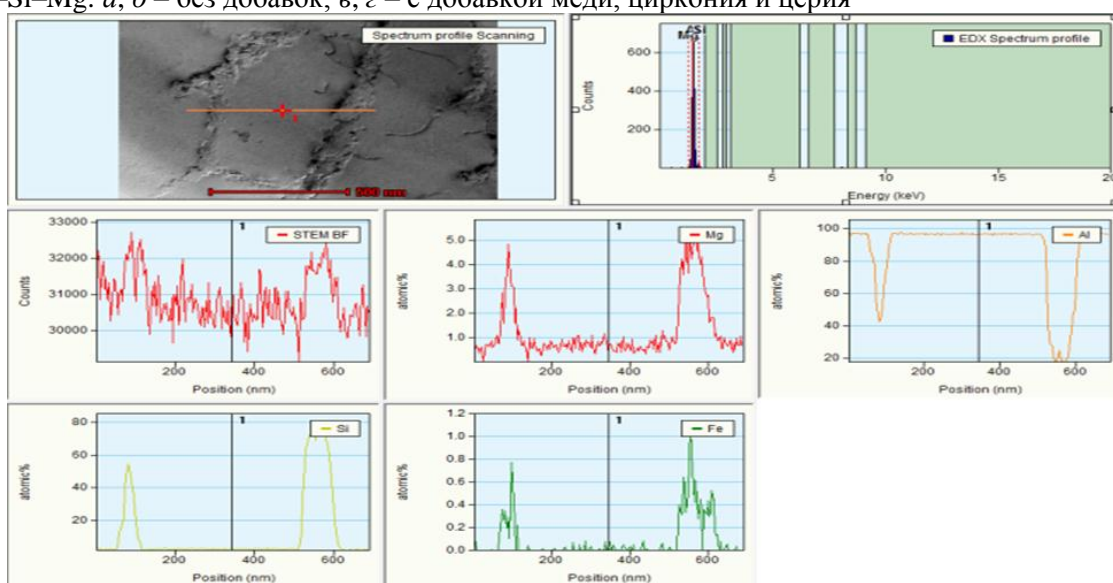


Рис. 4. Распределение химических элементов в структуре базового сплава

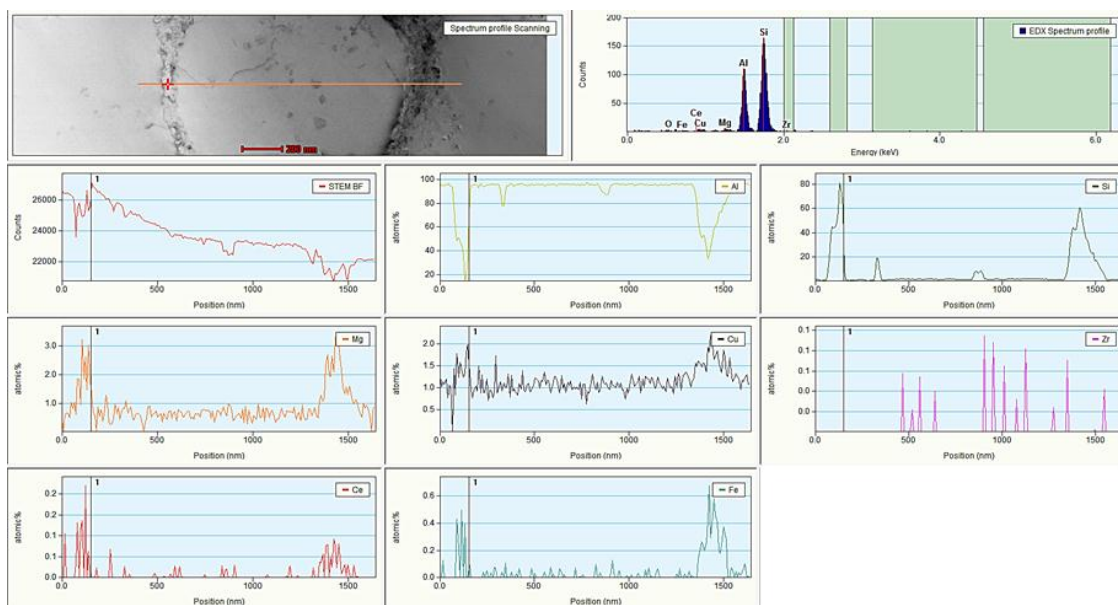


Рис. 5. Распределение химических элементов в структуре сплава с добавками меди, циркония и церия

При введении циркония в матрице образуются ультрадисперсные фазы, обогащенные цирконием. Медь относительно равномерно распределена в объеме ячеек и в несколько более высокой концентрации находится по границам. Полученные результаты свидетельствуют о том, что медь находится преимущественно в твердом растворе. Церий же при этом практически полностью входит в состав фаз по границам ячеек, что соответствует его поведению в литейных сплавах. Наличие меди по границам, вероятнее всего, связано с образованием совместной фазы с церием.

В процессе печати возникают термические напряжения, которые могут приводить к формированию дефектов в виде трещин в полученном материале. Данные дефекты приводят к снижению служебных характеристик материала, в особенности усталостной долговечности, что не позволяет применять данные материалы для ответственных деталей, подверженных знакопеременным нагрузкам. В ряде статей [2–3, 20] также отмечено, что в синтезированном состоянии полученный материал имеет анизотропию по механическим свойствам в зависимости от направления печати. В статье [3] описано влияние термической обработки на механические свойства синтезированного материала из сплава АК9ч. Применение отжига для снятия напряжений приводит к существенному снижению механических свойств, применение закалки и искусственного старения устраняет анизотропию и приводит к некоторому увеличению предела текучести в сравнении с отожженным состоянием.

Оценку механических свойств исследуемых сплавов проводили в синтезированном состоянии и после упрочняющей термической обработки – закалки и искусственного старения. Результаты испытаний приведены в таблице.

Введение исследуемых добавок приводит к повышению прочностных свойств при растяжении и усталостной долговечности в синтезированном состоянии. Этот факт можно объяснить наличием дисперсных выделений циркониевой фазы, твердорастворным упрочнением за счет добавки меди и некоторым измельчением структуры.

Механические свойства исследуемых сплавов (средние значения)

| Свойства | Значения свойств для | | | |
|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------|---|--------------------|
| | базового сплава | сплава с добавками | базового сплава | сплава с добавками |
| | в синтезированном состоянии | | в закаленном и искусственно состаренном состоянии | |
| Предел прочности при растяжении, МПа | 440 | 475 | 280 | 390 |
| Предел текучести при растяжении, МПа | 235 | 340 | 210 | 350 |
| Усталостная долговечность, кцикл | 12 | 50 | 60 | 190 |

Применение термической обработки приводит к снижению предела прочности, практически не оказывает влияния на предел текучести и повышает усталостную долговечность исследуемых сплавов. Однако следует отметить, что при введении добавок не происходит столь сильного падения предела прочности, характерного для базового сплава.

Исследования микроструктуры сплавов после упрочняющей термической обработки показали, что в материалах происходит коагуляция частиц кремния, что объясняет падение прочности исследуемых материалов (рис. 6). Кроме того, в материале отсутствуют следы лазерных треков, наличие которых характерно для синтезированного состояния.

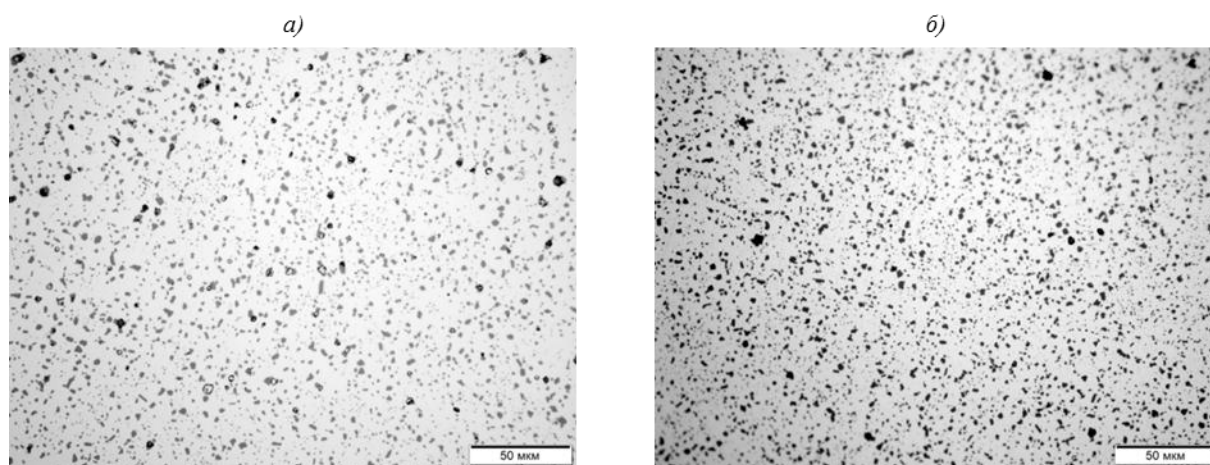


Рис. 6. Микроструктура синтезированного материала после закалки и искусственного старения сплава системы Al–Si–Mg: *а* – без добавок; *б* – с добавками меди, циркония и церия

Проведение МРСА показало, что базовый сплав после термической обработки представляет собой алюминиевую матрицу, частицы кремния и игольчатую фазу типа AlFeSi (рис. 7, *а*).

В сплаве с добавками крупных частиц железисто-кремниевой фазы не обнаружено, что, вероятно оказало благоприятное влияние на усталостную долговечность (рис. 7, *б*), поскольку форма иглы является концентратором напряжений и может оказаться местом зарождения трещины при циклических нагрузках. Из данных рис. 7, *б*, *в* также видно, что помимо частиц кремния в сплаве с добавками присутствуют мелкодисперсные фазы, в состав которых входят медь, кремний, магний, церий и цирконий, что, вероятно, повлияло на увеличение прочностных свойств сплава в сравнении с базовым.

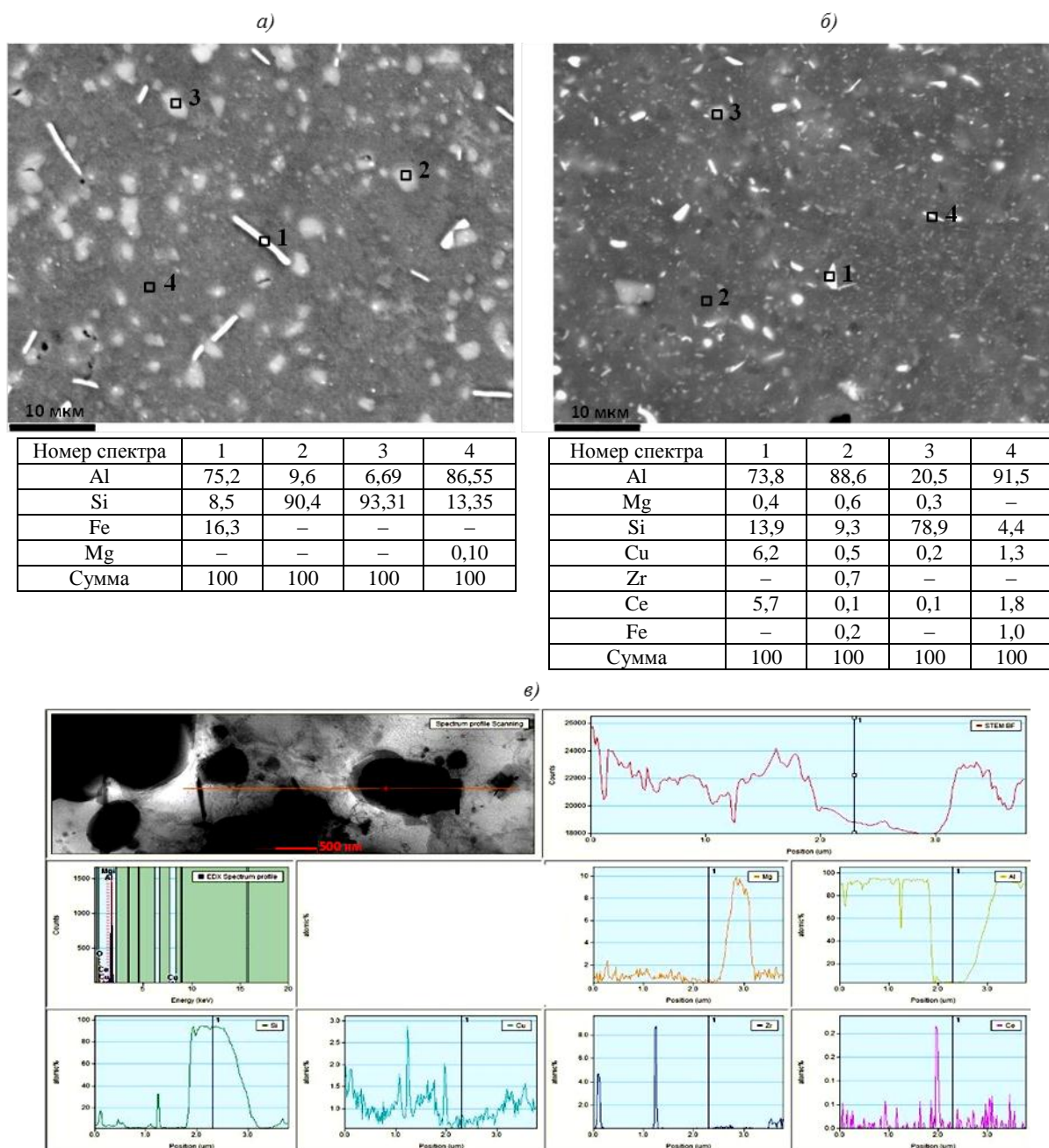


Рис. 7. Результаты МРСА анализа синтезированного материала после закалки и искусственного старения сплава системы Al–Si–Mg: *а* – без добавок; *б*, *в* – с добавками меди, циркония и церия

Заключения

Введение малых добавок циркония и церия в синтезированный материал типа AlSi10Mg, так же как и для литейных сплавов, оказывает модифицирующее действие. Средний размер ячеек уменьшается с 700 до 550 нм.

Методом рентгеноспектрального микроанализа установлено, что для двух исследуемых сплавов ячейки являются алюминиевой матрицей, а прослойки обогащены кремнием и магнием – в случае базового сплава, и кремнием, магнием и церием – в случае сплава с добавками. Введение циркония приводит к образованию мелкодисперсных фаз. Медь практически полностью входит в состав твердого раствора с

несколько большей концентрацией ее по границам, что связано, вероятно, с образованием совместной фазы с церием.

Увеличение прочностных свойств в синтезированном состоянии благодаря введению малых добавок переходных металлов можно объяснить наличием дисперсных выделений циркониевой фазы, твердорастворным упрочнением и некоторым измельчением структуры.

Отсутствие крупных игольчатых фаз с железом и кремнием в термически упрочненном состоянии при введении добавок приводит к значительному увеличению усталостной долговечности в сравнении с базовым сплавом. Наличие мелкодисперсных фаз с кремнием, цирконием, медью, магнием, церием обеспечивает меньшее падение прочностных характеристик материала.

Добавки меди, циркония и церия приводят к повышению служебных характеристик силумина, получаемого по технологии СЛС. На основе полученных результатов разработан новый алюминиевый сплав, предназначенный для получения деталей с использованием аддитивных технологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии – доминанта национальной технологической инициативы // Интеллект и технологии. 2015. №2 (11). С. 52–55.
2. Рябов Д.К., Антипов В.В., Королев В.А., Медведев П.Н. Влияние технологических факторов на структуру и свойства силумина, полученного с использованием технологии селективного лазерного синтеза // Авиационные материалы и технологии. 2016. №S1. С. 44–51. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-44-51.
3. Рябов Д.К., Морозова Л.В., Королев В.А., Иванова А.О. Изменение механических свойств сплава АК9ч, полученного по технологии селективного лазерного сплавления // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №9 (45). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.05.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-9-2-2.
4. 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: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №9 (45). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.05.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-9-3-3.
5. Sercombe T., Schaffer G. Rapid manufacturing of aluminum components // Science, 2003. Vol. 301 (5637). P. 1225–1227.
6. Bremen S., Meiners W., Diatlov A. Selective Laser Melting // Laser Technik Journal. 2012. Vol. 9 (2). P. 33–38.
7. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
8. Иванова А.О., Рябов Д.К., Антипов В.В., Пахомкин С.И. Возможность применения программного комплекса Thermo-Calc для определения параметров термической обработки сплава 1913 и температур атомизации алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2016. №S1. С. 52–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-52-59.
9. 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.
10. Иванова А.О., Вахромов Р.О., Григорьев М.В., Сенаторова О.Г. Исследование влияния малых добавок серебра на структуру и свойства ресурсных сплавов системы Al–Cu–Mg // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №10. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.05.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-10-1-1.
11. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад // Наука и жизнь. 2010. №4. С. 2–7.
12. 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–Zn // Технология легких сплавов. 2012. №1. С. 18–24.

13. Рябов Д.К., Колобнев Н.И., Кочубей А.Я., Заводов А.В. Изменение механических свойств листов из сплава 1913 при введении скандия // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №4. С. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-3-8.
14. Елагин В.И. Легирование деформированных алюминиевых сплавов переходными металлами. М.: Металлургия, 1975. 321 с.
15. Рябов Д.К., Вахромов Р.О., Иванова А.О. Влияние малых добавок элементов с высокой растворимостью в алюминии на микроструктуру слитков и холоднокатаных листов сплава Al–Mg–Sc // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №9. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.05.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-9-5-5.
16. 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.
17. Белов Н.А., Савченко С.В., Хван А.В. Фазовый состав и структура силуминов. М.: МИСиС, 2008. С. 10–12.
18. Галдин Н.М., Чернега Д.Ф. Цветное литье. М.: Машиностроение, 1989. С. 20.
19. Yali Li, Dongdong Gu. Parametric analysis of thermal behavior during selective laser smelting additive manufacturing of aluminum alloy powder // *Materials and Design*, 2014. Vol. 63. P. 856–867.
20. Prashanth K.G., Scudino S., Klauss H.J. Microstructure and mechanical properties of Al–12Si produced by selective laser melting: Effect of heat treatment // *Materials Science and Engineering*, 2014. Vol. 590. P. 153–160.