

УДК 669.715

С.В. Сбитнева¹, Е.А. Лукина¹, Д.В. Зайцев¹

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ УПРОЧНЕНИЯ В СПЛАВЕ СИСТЕМЫ Al–Mg–Si–Cu В ПРОЦЕССЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-14-20

В работе темнопольными методами просвечивающей электронной микроскопии исследованы образцы сплава типа 6013 системы Al–Mg–Si–Cu после низкотемпературной термомеханической обработки (НТМО) по схеме: закалка → старение → деформация → старение. Проведен анализ структуры выделений упрочняющих фаз и дислокационной структуры в объеме зерен после различной степени наклепа в результате НТМО. Показано, что НТМО оказывает влияние на формирование структуры упрочняющих выделений, способствуя как гетерогенному их зарождению на дислокациях, так и гомогенному – в объеме зерен, благодаря интенсификации диффузионных процессов.

Ключевые слова: просвечивающая электронная микроскопия, низкотемпературная термомеханическая обработка, старение, упрочняющие фазы, электронограмма, темнопольные снимки, дислокации.

S.V. Sbitneva¹, E.A. Lukina¹, D.V. Zaytsev¹

INVESTIGATION OF THE FEATURES OF THE DECOMPOSITION OF A SOLID SOLUTION DURING AGING OF ALLOYS OF THE Al–Mg–Si–Cu SYSTEM

In this work, the samples of alloy 6013 of the Al–Mg–Si–Cu system after low-temperature thermomechanical treatment (LTMT) according to the scheme: quenching → aging → deformation → aging were studied by dark-field methods of transmission electron microscopy. The analysis of the structure of precipitates of hardening phases and dislocation structure in the volume of grains after different degrees of cold hardening of LHMT is carried out. It is shown that LHMT affects the formation of the structure of hardening precipitates, contributing to both heterogeneous nucleation at dislocations and homogeneous nucleation in the bulk of grains, due to the intensification of diffusion processes.

Keywords: transmission electron microscopy, low-temperature thermomechanical treatment, aging, strengthening phases, electrogramme, darkfield photos, dislocations.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute»]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Сплавы системы Al–Mg–Si–Cu обладают хорошим сочетанием механических свойств, коррозионной стойкости, трещиностойкости, свариваемости и способности к формообразованию, что делает их весьма привлекательными для применения в авиационной промышленности, автомобилестроении, железнодорожном транспорте, судостроении, приборостроении и строительстве [1–5]. Однако эти сплавы восприимчивы к межкристаллитной коррозии (МКК) в зависимости от режимов термообработки [6, 7]. С целью снижения склонности сплавов системы Al–Mg–Si–Cu к МКК применяют низкотемпературную термомеханическую обработку (НТМО).

Низкотемпературная термомеханическая обработка включает обработку полуфабриката на твердый раствор, его закалочное охлаждение, холодную пластическую деформацию закаленного полуфабриката и старение. Эффективность НТМО существенно

зависит от химического состава сплава – в частности, от величины пересыщения закаленного твердого раствора.

Для полуфабрикатов из термически упрочняемых алюминиевых сплавов чаще всего применяют следующую схему НТМО: обработка на твердый раствор → закалочное охлаждение → естественное старение → холодная пластическая деформация со степенью ε → искусственное старение. Большинство алюминиевых сплавов, обработанных по такой схеме НТМО с $\varepsilon < 10\%$, сохраняют достаточную пластичность.

На величину упрочнения, полученного в результате НТМО, большое влияние оказывает характер структуры закаленного материала (наличие или отсутствие рекристаллизации) и тип выделений, формирующихся при старении – выделения, гомогенно распределенные в матрице, или выделения, гетерогенно зародившиеся на дислокациях.

Холодный наклеп (увеличение плотности дислокаций) сам по себе повышает прочность и снижает величину относительного удлинения материала полуфабрикатов, а также ускоряет формирование выделений при старении, уменьшает их размер и увеличивает количество выделений в единице объема (объемную плотность выделений).

Правильный выбор вида пластической деформации, величины степени деформации и режимов предшествующего и последующего старения позволяет получить в результате НТМО не только благоприятное сочетание высоких значений пределов прочности и текучести с удовлетворительной величиной относительного удлинения, но и улучшить коррозионную стойкость сплава.

Комплексное легирование алюминиевых сплавов, в результате которого при старении выделяются упрочняющие фазы различной природы, гетерогенно зарождающиеся на дефектах кристаллической решетки, обеспечивает наибольший эффект упрочнения при НТМО [8].

В данной работе исследован механизм упрочнения сплава типа 6013 системы Al–Mg–Si–Cu после НТМО.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Материалы и методы

Исследования проводили на неплакированных листах толщиной 1,6 мм из сплава типа 6013 системы Al–Mg–Si–Cu после НТМО. Химический состав сплава типа 6013, % (по массе):

Al	Mg	Si	Cu	Mn	Zn	Ti	Cr	Zr
Основа	0,83	0,71	0,6	0,29	0,1	0,03	0,05	<0,05

Низкотемпературную термомеханическую обработку для сплава типа 6013 системы Al–Mg–Si–Cu проводили по схеме: закалка → старение → деформация → старение. Промежуточную холодную прокатку между ступенями старения осуществляли со степенями деформации 5 и 15 %.

Морфологию выделений упрочняющих фаз и дислокационную структуру изучали методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Tescan G2 F20 S-TWIN с термополевым катодом типа Шоттки при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для исследований представляли собой фольги, полученные методом струйной полировки в кислотно-спиртовом электролите, охлажденном до $-38\text{ }^\circ\text{C}$ на установке Tenipol-5 фирмы Struers.

Результаты и обсуждение

В сплаве типа 6013 системы Al–Mg–Si–Cu выделяются две равновесные фазы: кубическая $\beta(\text{Mg}_2\text{Si})$ -фаза (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ типа CaF_2 с периодом

решетки $a = 0,639$ нм) и гексагональная $Q(Al_5Cu_2Mg_8Si_6)$ -фаза с периодами решетки $a = 1,032$ нм и $c = 0,405$ нм [9–15].

Фазы, в которых расположение атомов Mg и Si аналогично их расположению в β -фазе, называют фазами β -типа (β'). Фазы, в которых координация атомов Al, Mg, Si и Cu близка к координации этих атомов в равновесной Q-фазе, называют фазами Q-типа (Q_1' , Q_2' , Q_3' , Q_4').

Проведено исследование образцов из сплава типа 6013 со степенью холодной прокатки 5 и 15 % после первой ступени старения.

Структурные исследования образцов из сплава типа 6013, проведенные методом просвечивающей электронной микроскопии, показали, что с увеличением степени холодной прокатки размер упрочняющих выделений неравновесных β' - и Q_1' -фаз уменьшается, а плотность их выделения в объеме зерна увеличивается (рис. 1). Упрочняющие выделения неравновесных β' - и Q_1' -фаз во всех наблюдаемых состояниях зарождаются в объеме зерна и на дислокациях – гомогенно и гетерогенно.

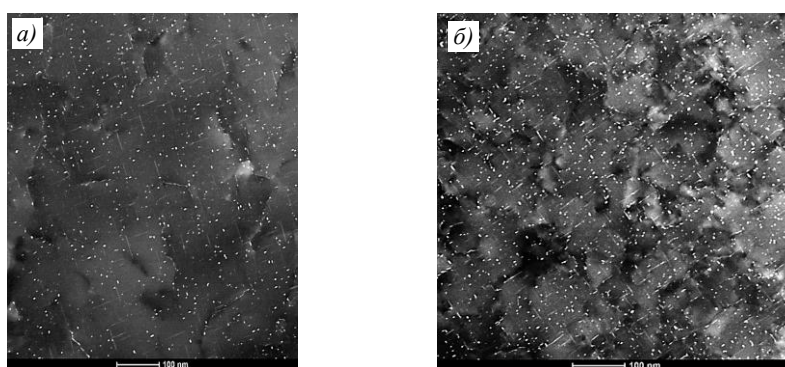


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры сплава типа 6013 после двухступенчатого старения со степенью холодной прокатки 5 (а) и 15 % (б)

Темнопольные снимки получены в фазовых рефлексах и, следовательно, непосредственно на линиях дислокаций контраст не наблюдается. Тем не менее местоположение дислокаций на данных снимках достаточно легко наблюдать благодаря таким факторам, как матричные рефлекссы, которые окружают выбранные для съемки рефлекссы, а фазовые рефлекссы имеют размытые области малой интенсивности. Снимки получены в сканирующем режиме в условиях сходящегося пучка, вследствие чего каждая точка на картине дифракции представлена диском с диаметром, соизмеримым с диаметром светлопольного детектора, который в сканирующем режиме съемки выполняет функцию диафрагмы объективной линзы. В сканирующем режиме просвечивающей микроскопии съемка темнопольных изображений обычно осуществляется с применением кольцевых темнопольных детекторов. Изображение при этом формируется благодаря равноудаленным от центра матричным рефлекссам. В данном случае для получения темнопольных снимков применялся светлопольный детектор электронов.

Для наглядности на рис. 2, а полусхематически показаны условия такой съемки и представлена электронограмма, полученная в параллельном пучке, соответствующая оси зоны $\langle 001 \rangle$, на которой отмечены положения детектора электронов для темнопольной съемки в фазовых и матричных рефлексах. На рис. 2, б представлены два совмещенных темнопольных снимка: один в фазовых рефлексах β' и Q_1' – выделены бирюзовым цветом (синяя и зеленая составляющие), второй – в матричном рефлексе (220) (красная составляющая). В результате дифракции электронов на частицах неравновесной β' -фазы на электронограмме, полученной в оси зоны $\langle 001 \rangle$, образуются характерные перекрестия. Это можно наблюдать в области, соответствующей положению детектора электронов $\frac{1}{2}(220)$ для фазовых рефлекссов, отмеченному на схеме бирюзовым цветом.

Рефлексы неравновесной Q_1' -фазы в данной кристаллографической ориентировке (в точной оси зоны) на электронограмме не наблюдаются, из-за небольшого числа совпадений рефлексов данной фазы в обратном пространстве и малых размеров частиц, а следовательно, сильного размытия рефлексов. Пунктирными окружностями на электронограмме отмечены области размытия матричных рефлексов. Параметры в режиме темнопольной съемки подобраны таким образом, чтобы диаметр дисков матричных рефлексов приблизительно соответствовал области их размытия. На схеме выбрана точка на границе области размытия одного из матричных рефлексов (200) и показан дифракционный диск, соответствующий данной точке (рис. 2, *а*). Видно, что получившийся диск перекрывает значительную часть детектора электронов (область перекрытия на схеме заштрихована). Аналогичная картина наблюдается для всех соседних матричных рефлексов – в данном случае (200), (020) и (220). Красным цветом на схеме показано положение детектора для темнопольного снимка, полученного в матричном рефлексе (220).

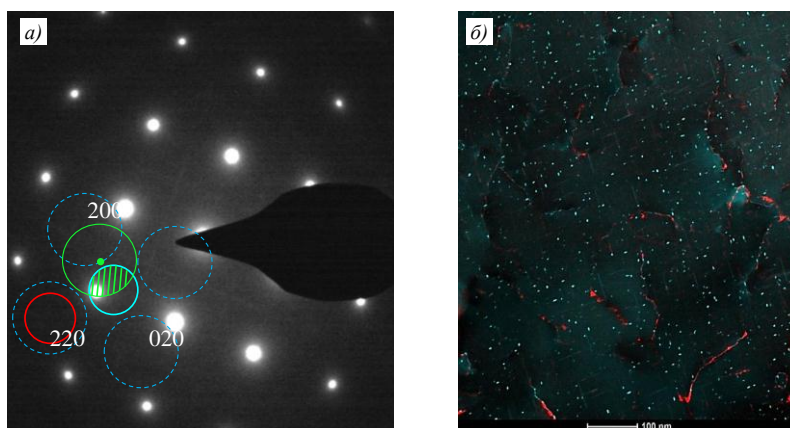


Рис. 2. Дифракционные условия съемки и совмещение снимков, полученных в фазовых и матричных рефлексах: *а* – электронограмма (ось зоны $\langle 100 \rangle$ – кругами показаны положения детектора электронов для темнопольных снимков в фазовых и матричных рефлексах, пунктиром показаны области размытия матричных рефлексов); *б* – совмещенные темнопольные снимки, полученные в фазовых (бирюзовый цвет) и матричных (красный цвет) рефлексах

Из данных рис. 2, *б* видно, что контраст от матричных рефлексов возникает не на всех дислокациях. Многие дислокации на совмещенном темнопольном снимке контрастируют благодаря гетерогенным фазовым выделениям или «фоновой подсветке» всех соседних матричных рефлексов, но не видны при съемке в отдельном рефлексе (красная составляющая на рис. 2, *б*), так как при данной ориентировке контраст на таких дислокациях исчезает. Таким образом, из представленных на рис. 2 схемы и снимков видно, что для сплавов подобных систем рассмотренный вариант режима съемки позволяет получать картину распределения фаз в твердом растворе и одновременно анализировать их взаимодействие с дислокационной структурой.

Анализ морфологии частиц неравновесных β' - и Q_1' -фаз на темнопольных снимках с учетом характера их зарождения показал, что размеры частиц, наблюдаемых на дислокациях, меньше по сравнению с частицами, сформировавшимися гомогенно в объеме зерна. Частицы неравновесной β' -фазы имеют форму реек с габитусом вдоль нормали к плоскости минимального сечения, поэтому частицы β' -фазы можно сравнивать между собой по длине. Частицы неравновесной Q_1' -фазы гораздо менее вытянуты по сравнению с частицами неравновесной β' -фазы и при размерах менее ~ 3 нм являются практически равноосными.

Как правило, частицы фазовых выделений, гетерогенно зарождающиеся на дефектах кристаллической решетки, заметно крупнее аналогичных частиц в объеме зерна. Это можно объяснить тем, что энергия образования зародыша на дефектах кристаллической

решетки значительно меньше, чем в твердом растворе, вследствие чего процессы фазообразования на дислокациях начинаются при относительно более низких температурах и к моменту начала фазообразования в объеме зерна частицы, зародившиеся на дислокациях, уже находятся в стадии роста. Кроме того, повышенная степень диффузии вблизи дислокаций обеспечивает более активный рост частиц на всех стадиях фазообразования. Из анализа полученных снимков можно заключить, что в рассматриваемом случае наблюдается обратная картина. В структуре образца после холодной прокатки со степенью деформации 5 %, где плотность дислокаций значительно меньше по сравнению с остальными состояниями, это наиболее отчетливо видно на примере частиц в форме более коротких реек неравновесной β' -фазы вблизи дислокаций. Если сравнивать состояния с различной степенью деформации между собой, видно, что частицы неравновесной β' -фазы в более наклепанном состоянии более короткие при более высокой плотности их выделений в объеме зерна. По результатам анализа размеров и плотности выделений неравновесной Q_1' -фазы можно сделать аналогичные наблюдения как при сравнении частиц в исходном состоянии, так и между состояниями с различной степенью наклепа. Однако следует отметить, что частицы неравновесной Q_1' -фазы (по сравнению с неравновесной β' -фазой) более однородно распределены в объеме зерна по размерам, что, по-видимому, связано с морфологическими отличиями между данными фазами. Таким образом, можно заключить, что в структуре рассматриваемых образцов гомогенно зарождающиеся частицы в форме реек неравновесной β' -фазы имеют большую длину по сравнению с частицами гетерогенной природы. При этом плотность выделений неравновесной β' -фазы при меньших размерах частиц более высокая. Распределение частиц неравновесной Q_1' -фазы подчиняется тем же правилам, хотя и более равномерно по размерам. Это справедливо как в пределах одного состояния, так и при сравнении состояний с различной степенью наклепа. Такая нетипичная структура является следствием того, что НТМО осуществляется не сразу после закалки, а между двумя ступенями термической обработки. По-видимому, относительно крупные частицы упрочняющих фаз, наблюдаемые на темнопольных снимках, выделились из твердого раствора в процессе первой ступени старения и (как и в случае с классическим двухступенчатым старением (без НТМО)) в процессе второй ступени старения осуществлялось их достаривание без образования новых зародышей. Введение в технологический процесс НТМО выгодно для упрочнения сплава как минимум по двум причинам. Во-первых, с позиции повышения однородности распределения выделений упрочняющих фаз, так как пластической деформации более подвержены микрообъемы, где плотность их выделений после первой ступени старения минимальна. Во-вторых, благодаря тому, что во время второй ступени старения гетерогенно образуется множество частиц упрочняющих фаз, размеры которых ограничены при высокой плотности. Последнее наиболее актуально для частиц неравновесной β' -фазы, имеющих форму стержня и габитус $\langle 100 \rangle$.

Применение НТМО позволяет увеличить плотность выделений на дислокациях благодаря пониженной энергии образования зародышей при одновременном уменьшении размеров частиц, что само по себе достаточно эффективно. В целом относительно морфологии неравновесной β' -фазы можно заключить, что степень упрочнения сплава зависит от плотности выделений, так как при огибании одиночных частиц дислокациями затрачивается намного меньше энергии по сравнению с огибанием пакетов близко расположенных частиц (рис. 3).

Увеличение плотности дислокаций и гетерогенное зарождение на них частиц упрочняющих фаз – это наиболее очевидный результат применения НТМО. Но более детальный сравнительный анализ темнопольных снимков показал, что при большей степени деформации увеличивается плотность не только гетерогенных, но и гомогенных выделений. Это более заметно при анализе распределения и размеров частиц неравновесной Q_1' -фазы в объеме зерна. В структуре образцов, подвергавшихся деформации НТМО в меньшей степени, частицы неравновесной β' -фазы имеют большую

длину. Наиболее подходящее объяснение этого заключается в том, что в результате пластической деформации при НТМО происходит перераспределение химической неоднородности и, следовательно, локальное изменение энергии зародышеобразования. Искривления кристаллической решетки в результате упругой деформации, так же как и локальные искривления решетки вблизи линий дислокаций, могут приводить к интенсификации диффузионных процессов и снижению энергии зародышеобразования в объеме зерен во время второй ступени старения.

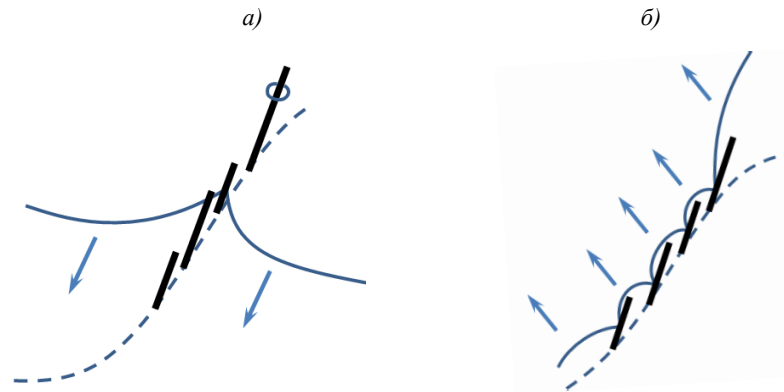


Рис. 3. Взаимодействие дислокаций с гетерогенными выделениями при скольжении дислокации в продольном (а) и поперечном (б) направлениях к линии исходной дислокации

Таким образом, рассматриваемая схема НТМО при формировании структуры упрочняющих выделений обладает следующими особенностями и преимуществами: выделения, образующиеся на первой ступени старения, обедняют твердый раствор, несколько снижая интенсивность гетерогенных выделений после НТМО. Кроме того, до НТМО происходит частичное упрочнение твердого раствора, что приводит к локализации и одновременной интенсификации пластической деформации, в том числе диффузионных процессов. Во время второй ступени старения происходит как достаривание существующих выделений, так и зарождение новых не только на дислокациях, образующихся при НТМО, но и гомогенно в объеме зерен.

Заключения

Исследование структуры выделений упрочняющих фаз, а также дислокационной структуры в образцах из сплава типа 6013 после различной степени деформации при НТМО между первой и второй ступенями старения показало следующее:

- в твердом растворе сплава типа 6013 основными упрочняющими фазами являются β' и Q_1' , имеющие различную морфологию;
- эффективность упрочнения твердого раствора частицами неравновесной β' -фазы зависит от плотности выделений и однородности их распределения в объеме матрицы и ввиду морфологических особенностей не зависит от размеров частиц. Степень упрочнения неравновесными частицами Q_1' -фазы зависит от их размеров, которые увеличиваются во время достаривания твердого раствора на второй ступени старения;
- возрастание степени деформации при НТМО приводит к увеличению плотности дислокаций в структуре материала. На второй ступени старения после НТМО на дислокациях гетерогенно зарождаются выделения упрочняющих фаз. Это в свою очередь приводит к незначительному снижению неоднородности выделений в объеме зерна;
- размеры гетерогенных выделений упрочняющих фаз в структуре заметно меньше по сравнению с гомогенными, что объясняется распределением температурно-временных параметров между ступенями старения, т. е. тем, что на вторую ступень старения приходится достаривание уже выделившихся частиц;

- с увеличением степени деформации при НТМО наблюдается уменьшение размеров и одновременное увеличение плотности выделений упрочняющих фаз, зарождаемых как гетерогенно на дислокациях, так и гомогенно в объеме зерна;
- различия в структуре гомогенных выделений фаз после НТМО с разной степенью деформации можно объяснить выделением фаз в твердом растворе во время второй ступени старения за счет интенсификации диффузионных процессов во время НТМО и снижения энергии зародышеобразования в объеме зерна;
- влияние НТМО на зарождение новых выделений в объеме зерна имеет существенное значение при формировании структуры упрочняющих фаз и упрочнения сплава в целом.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Дынин Н.В., Бенариеб И., Щетинина Н.Д., Самохвалов С.В., Неруш С.В. Перспективные алюминиевые сплавы для паяных конструкций авиационной техники // Заготовительные производства в машиностроении. 2021. Т. 19. № 4. С. 179–192.
2. Каблов Е.Н., Дуюнова В.А., Бенариеб И., Пучков Ю.А., Сбитнева С.В. Особенности распада переохлажденного твердого раствора при закалке листов из высокотехнологичного сплава В-1341 системы Al–Mg–Si // Технология легких сплавов. 2020. № 3. С. 20–33.
3. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Чесноков Д.В., Кутырев А.Е. Исследование применения комбинированного анодного растворения алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si–Cu с целью прогнозирования потери механических свойств при атмосферной коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 2 (59). С. 63–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-63-73.
4. Антипов В.В., Клочкова Ю.Ю., Романенко В.А. Современные алюминиевые и алюминий-литиевые сплавы // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 195–211. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-195-211.
5. Каблов Е.Н., Белов Е.В., Трапезников А.В., Леонов А.А., Зайцев Д.В. Особенности упрочнения и кинетика старения литейного алюминиевого высокопрочного сплава на основе системы Al–Si–Cu–Mg // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 2 (63). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 06.08.2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-24-34.
6. Синявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. 2-е изд., доп. и перераб. М.: Металлургия, 1986. 368 с.
7. Бенариеб И., Бер Л.Б., Антипов К.В., Сбитнева С.В. Тенденции развития деформируемых сплавов системы Al–Mg–Si–(Cu). Часть 1 (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 14–22. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-7-14-22.
8. Колобнев Н.И., Бер Л.Б., Цукров С.Л. Термическая обработка деформируемых алюминиевых сплавов. М.: НП «АПРАЛ», 2020. 552 с.
9. Чуистов К.В. Старение металлических сплавов. 2-е изд., доп. и перераб. Киев: «Академпериодика» НАН Украины, 2003. 567 с.
10. Zuo L., Ye B., Ding W. Effect of Q-Al₅Cu₂Mg₈Si₆ phase on mechanical properties of Al–Si–Cu–Mg alloy at elevated temperature // Materials Science and Engineering: A. 2017. Vol. 693. P. 26–32. DOI: 10.1016/j.msea.2017.03.087.
11. Sunde J.K., Marioara C.D., Van Helvoort A.T.J., Holmestad R. The evolution of precipitate crystal structures in an Al–Mg–Si–(Cu) alloy studied by a combined HAADF-STEM and SPED approach // Materials Characterization. 2018. Vol. 142. P. 458–469.
12. Gazizov M., Marioara C.D., Friis J. et al. Unique hybrid precipitate structures forming in an Al–Cu–Mg–Si alloy // Alloys of Compounds. 2020. Vol. 826. P. 1–7.
13. Sunde J.K., Marioara C.D., Van Helvoort A.T.J., Holmestad R. The evolution of pre-precipitate crystal structures in an Al–Mg–Si–(Cu) alloy studied by a combined HAADF-STEM and SPED approach // Materials Characterization. 2018. Vol. 142. P. 458–469.
14. Ding L., Jia Z., Nie J.-F. et al. The structural and compositional evolution of precipitates in Al–Mg–Si–Cu alloy // Acta Materialia, 2018. Vol. 145. P. 437–450.
15. Liu S.D., Zhong Q.M., Zhang X.M., Deng Y.L. TTP diagrams for aluminium alloy 1933 // Materials Science and Technology. 2010. Vol. 26. DOI: 10.1179/026708309X12459430509256.