

Влияние старения на структурные изменения и уровень механических свойств сплавов системы Al—Mg, микролегированных скандием и цирконием

Ю. В. Мильман, Н. П. Захарова, Н. А. Ефимов,
Н. И. Даниленко, А. О. Шаровский, В. А. Гончарук

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН
Украины, Киев, e-mail: milman@ipms.kiev.ua

Исследовано влияние старения при 300 °С на структуру и механические свойства деформируемых сплавов системы Al—4,45% (мас.) Mg, легированных комплексами Mn + Cr и Sc + Zr. Полуфабрикаты исследованных сплавов в виде прутков диаметром 6 мм получали двухступенчатой экструзией слитков. Показано, что старение экструдированных полуфабрикатов при 300 °С в течение 2 ч приводит к некоторому снижению прочностных характеристик сплава, легированного комплексом Mn + Cr, при росте пластичности. В сплаве, легированном комплексом Sc + Zr, имеет место значительный рост прочностных характеристик при сохранении достигнутого уровня пластичности.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, микролегирование, дислокационная структура, прочность, пластичность.

Введение

Многие отрасли промышленности нуждаются в легких высокопрочных хорошо свариваемых сплавах алюминия. Как было показано [1—4], микродобавки скандия (до 0,5% (мас.)) в сплавы алюминия позволяют за счет дисперсного упрочнения значительно улучшить их механические свойства и свариваемость. Уникальная роль скандия в упрочнении сплавов алюминия объясняется особенностями структуры интерметаллида Al_3Sc . Согласно диаграмме фазовых равновесий системы Al—Sc эвтектичного типа, растворимость Sc в Al достаточно сильно зависит от температуры. Так, при температуре солидуса растворимость скандия составляет 0,3% (мас.), а при 400 °С — 0,01% (мас.) [1, 2], что позволяет улучшать свойства сплава Al—Sc с помощью термической обработки.

Особенности влияния Sc обусловлены тем, что по химическим свойствам он является аналогом редкоземельных металлов, вследствие чего имеет меньший атомный размер. Интерметаллид Al_3Sc имеет кристаллическую решетку, изоморфную с решеткой Al, с очень малым различием величины параметра кристаллической решетки (1,24%), что обеспечивает сильную когерентность связи малых дисперсных частиц Al_3Sc с матрицей Al и сохранение этой когерентности до достаточно высоких температур [3, 4]. Когерентность связи частицы Al_3Sc с алюминиевой матрицей показана методом прямого разрешения в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения в работе [5]. Очень

© Ю. В. Мильман, Н. П. Захарова, Н. А. Ефимов, Н. И. Даниленко,
А. О. Шаровский, В. А. Гончарук, 2016

сильное влияние на свойства сплавов Al, легированных Sc, оказывает увеличение скорости охлаждения при кристаллизации, что существенно повышает растворимость Sc в твердом растворе Al [1, 2]. Значительное улучшение свойств сварных соединений под воздействием Sc объясняется задержкой рекристаллизации в околошовной зоне под влиянием малых когерентных частиц и резким уменьшением размера зерна в зоне шва. Дополнительные возможности улучшения свойств сплавов алюминия дает легирование переходными металлами, в частности Zr [2, 3].

Цель настоящего исследования — изучить возможности дополнительного упрочнения сплавов типа 5083 (Al—4,45Mg—0,7Mn—0,15Cr, (% (мас.)) за счет замены комплекса легирующих элементов Mn + Cr на Sc + Zr и применения оптимальной термической обработки полуфабрикатов.

Материалы и методика исследований

Для получения слитков опытных сплавов использовали комплекс плавильного оборудования, состоящий из высокочастотного генератора для плавки металла, вакуумной камеры, системы подвески тиглей, системы откачки и напуска инертного газа, системы размешивания жидкого металла, медной водоохлаждаемой изложницы и системы измерения температуры жидкого металла с помощью хромель-алюмелевой термопары. Плавку проводили в керамических тиглях. С целью дополнительной очистки расплав пропускали через керамические фильтры и продували аргоном. При изготовлении шихты использовали двойные лигатуры и алюминий марки А97.

Слитки массой 1,5 кг получали по следующему режиму: расплав нагревали до 780 °С, выдерживали 3—4 мин, затем охлаждали до 720—740 °С и выдерживали 3—4 мин, после чего выливали в водоохлаждаемую медную изложницу Ø 55 мм. Полученные слитки подвергали двухступенчатой экструзии: с Ø 55 до Ø 25 мм (степень вытяжки $\mu = 4,8$), затем с Ø 25 до Ø 6 мм (степень вытяжки $\mu = 17,4$). Экструзию слитков проводили с применением пресс-форм, которые нагревали в электропечи вместе со слитками исследуемых сплавов до 350 °С, время выдержки в электропечи — 50 мин. Исследовали сплавы следующих составов (% (мас.)): 1) Al—4,45Mg—0,7Mn—0,15Cr (5083, США) и 2) Al—4,45Mg—0,3Sc—0,1Zr (опытный).

Механические свойства прутков из опытных сплавов определяли на основании испытаний на растяжение стандартных пятикратных образцов диаметром 3 мм (скорость перемещения захватов составляла 1 мм/мин, что обеспечивало скорость деформации 10^{-3} с^{-1}). Испытания осуществляли на испытательной машине 1246 с записью кривой деформации. По кривым деформации рассчитывали пределы прочности σ_B и текучести $\sigma_{0,2}$ и удлинение до разрушения δ . Твердость измеряли на макротвердомере Виккерса при нагрузке 10 кг.

Структурные исследования проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (JEM-100CX) и оптической микроскопии (МИМ-10).

Результаты и их обсуждение

Изображения структуры слитков исследуемых сплавов приведены на рис. 1. В зернах стандартного сплава 1 после электролитического

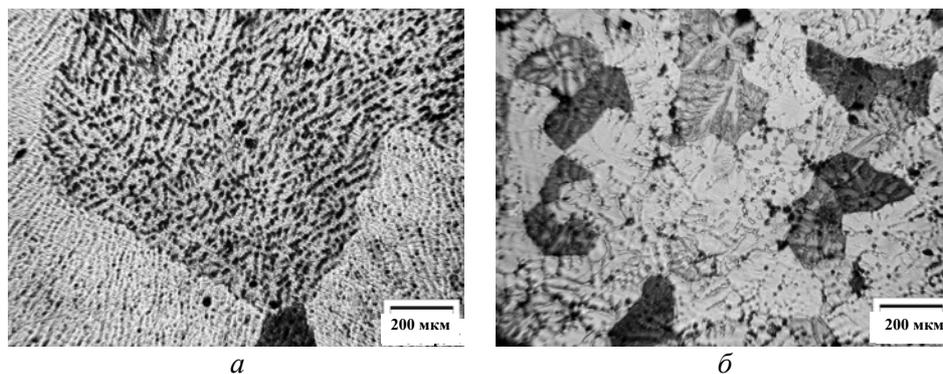


Рис. 1. Структура слитков исследуемых сплавов 1 (а) и 2 (б).

травления проявляется дендритная структура (рис. 1, а), зерна вытянуты вдоль радиуса слитка. В результате легирования базового состава скандием и цирконием дендритная структура исчезает, зерна становятся мелкими и равноосными (рис. 1, б), хотя концентрация Sc в сплаве 2 составляет всего 0,3% (мас.).

Наблюдаемые структурные изменения обусловлены выделениями в слитке сплава 2 первичных интерметаллидов Al_3Sc , являющихся центрами кристаллизации. В слитках бинарных сплавов системы Al—Sc это явление имеет место только у сплавов с содержанием скандия 0,5% (мас.) [3], что больше его эвтектической концентрации. В сплавах с 5% (мас.) Mg вследствие снижения температуры солидуса, а также уменьшения растворимости Sc в твердом растворе [6] критическая концентрация Sc, вызывающая появление недендритной структуры, должна снижаться. К еще большему снижению этой концентрации должно приводить легирование цирконием [3].

Как известно, стандартные сплавы типа Al—4Mg не являются термоупрочняемыми. Упрочнение таких сплавов достигается в процессе горячей деформации. Полуфабрикаты и изделия из деформируемых сплавов системы Al—Mg подвергают отжигу для снятия нагартовки. Отжиг проводят при температуре 300—335 °C в течение 1—2 ч с последующим охлаждением на воздухе. Кроме того, отжиг как холоднодеформированных, так и горячедеформированных полуфабрикатов таких сплавов повышает их сопротивление расслаивающей коррозии и коррозии под напряжением. В то же время процессы дисперсионного твердения сплавов, легированных Sc, интенсивно протекают при температурах 250—350 °C [2, 4] и упрочнение сплавов Al—Mg—Sc после горячей деформации определяется суммарным вкладом твердорастворного упрочнения, зеренной и дислокационной структуры (деформационное упрочнение) и присутствием дисперсных упрочняющих частиц.

Для оценки возможности повышения механических свойств исследуемых сплавов за счет выделения вторичных частиц $Al_3(Sc, Zr)$ проведено старение их слитков при 300 °C в течение 1 ч. Результаты измерения твердости слитков сплавов 1 и 2 до и после старения при 300 °C приведены в табл. 1.

В исходном состоянии твердость литого сплава 2 выше твердости сплава 1. После старения слитков при 300 °C, 1 ч твердость сплава 2, легированного комплексом Sc + Zr, в отличие от сплава 1, легированного

Т а б л и ц а 1. Твердость слитков исследуемых сплавов

Номер сплава	Состав, % (мас.)	Зона слитка	HV, МПа	
			Исходное состояние	Старение при 300 °С, 1 ч
1	Al—4,45Mg—0,7Mn—0,15Cr	Верх	766	742
		Низ	751	721
2	Al—4,45Mg—0,3Sc—0,1Zr	Верх	818	935
		Низ	904	1082

комплексом Mn + Cr, выросла, что свидетельствует о протекании процессов дисперсионного твердения за счет выделения вторичных частиц $Al_3(Sc, Zr)$. Таким образом, при получении слитков скорость охлаждения расплава была достаточной для сохранения скандия и циркония в пересыщенном твердом растворе алюминия.

В дальнейшем слитки сплавов 1 и 2 подвергали двухступенчатой экструзии в соответствии с выбранными режимами. Затем исследовали структуру и механические свойства полученных прутков после экструзии и после старения при 300 °С в течение 2 ч.

В исходных прутках сплава 1 в большинстве случаев наблюдается развитая субзеренная структура с размытыми границами (рис. 2, *а*). При этом в структуре прутка встречаются зерна, полностью свободные от дислокаций, что можно объяснить прохождением локальной рекристаллизации. С этих структур получены микродифракции (с размером диафрагмы 12,3 мкм). Большинство изображений микродифракции имеют размытые рефлексы, что может свидетельствовать о наличии небольшой (до 4°) разориентации между субзернами (рис. 2, *б*).

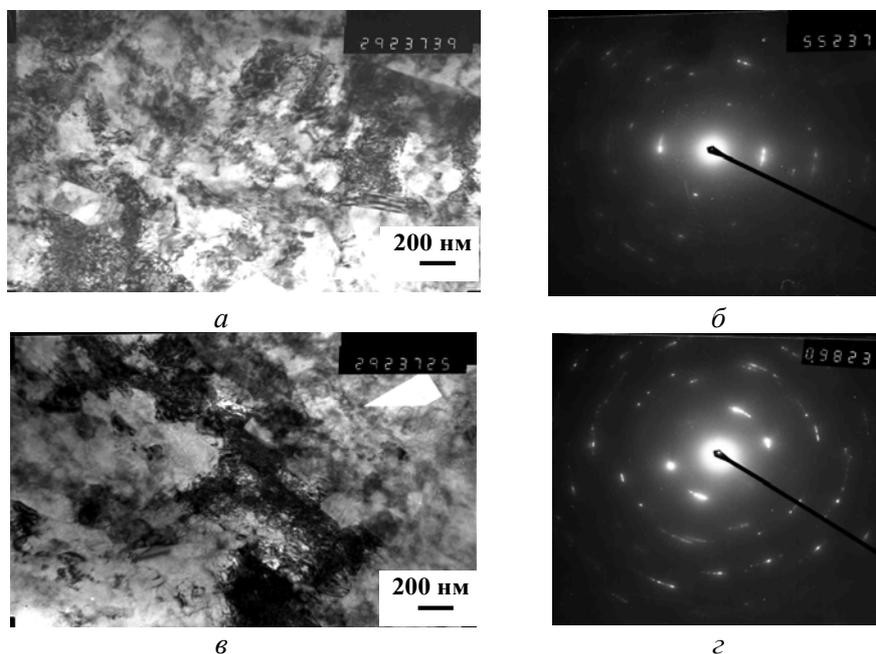


Рис. 2. Субструктура прутков из сплавов 1 (*а*) и 2 (*в*) и соответственно их микродифракции (*б*, *г*).

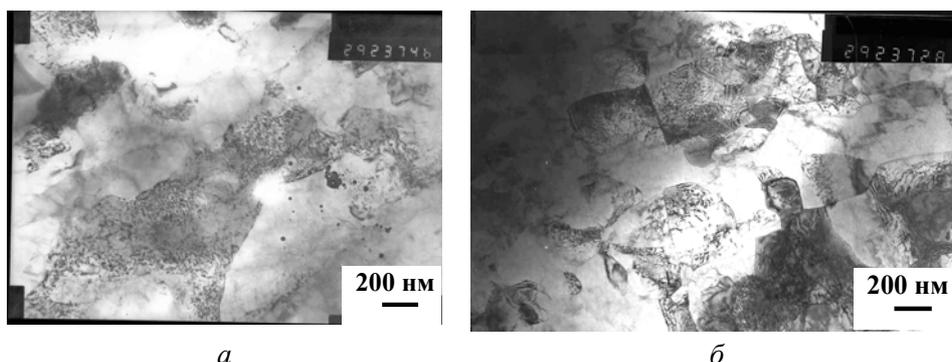


Рис. 3. Субструктура прутков из сплавов 1 (а) и 2 (б) после отжига при 300 °С в течение 2 ч.

В прутках сплава 2 в исходном состоянии встречается субзеренная структура разного типа: участки с очень мелкими округлыми субзернами и участки, содержащие субзерна с несколько большим поперечным размером и вытянутые в направлении экструзии (рис. 2, в). Подобную структуру наблюдали в работе [7] для сплавов алюминия Al–5Mg, легированных комплексом Sc + Zr. В прутках сплава 2 разориентация ячеек значительно больше, чем в базовом сплаве (на изображениях микродифракции с участков с округлыми субзернами видимые рефлексы образуют почти непрерывное кольцо) (рис. 2, з).

Сравнение ПЭМ снимков исследуемых сплавов 1 и 2 до и после старения при 300 °С в течение 2 ч показало, что в обоих сплавах наблюдается увеличение размера субзерен и уменьшение плотности дислокаций внутри них и на границах (рис. 3). Однако в сплаве 2, легированном комплексом Sc + Zr, размер субзерен после старения меньше.

В прутках из сплава 2, как в исходном состоянии, так и после отжига при 300 °С, 2 ч, сверхструктурные рефлексы от вторичных наноразмерных частиц $Al_3(Sc, Zr)$ обнаружить не удалось. Известно, что в сплавах Al–Mg выявить мелкие частицы Al_3Sc сложно из-за близости параметров кристаллических решеток матричного твердого раствора и Al_3Sc . Ешби и Браун рассмотрели условия отсутствия контраста на частицах, имеющих когерентную связь с матрицей [8]. В работе [2] для двойных сплавов Al–Sc размер невидимых частиц составлял около 4 нм, в работе [9] по значению измеренной твердости размер частиц Al_3Sc оценен в 3 нм. При этом в

Т а б л и ц а 2. Механические свойства прутков исследуемых сплавов до и после старения при 300 °С

Номер сплава	Состав, % (мас.)	Термообработка	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	HV , МПа
1	Al–4,45Mg–0,7Mn–0,15Cr	—	253	373	17,4	880
		Старение при 300 °С, 2 ч	235	350	18,5	860
2	Al–4,45Mg–0,3Sc–0,1Zr	—	331	438	10,4	1136
		Старение при 300 °С, 2 ч	393	498	12,4	1213

изображении светлого поля еще не наблюдается характерный "двухлестковый" контраст. Такой контраст был получен в сплавах Al—Mg—Sc только после отжига при 500 °С в течение 1 ч [10].

Механические свойства экструдированных прутков исследуемых сплавов непосредственно после экструзии и после термообработки приведены в табл. 2. Полученные данные испытаний свидетельствуют, что прочностные характеристики сплава 1 после отжига несколько снижаются, пластичность возрастает. В сплаве 2, легированном комплексом Sc + Zr, после отжига при 300 °С в течение 2 ч имеет место значительный рост прочностных характеристик при сохранении достигнутого уровня пластичности.

Заключение

Показано, что смена комплекса легирующих элементов Mg + Cr на Sc + Zr в слитках деформируемых сплавов типа 5083 (Al—4,45Mg—0,7Mn—0,15Cr) (% (мас.)) приводит к изменению их структуры. Так, в сплаве Al—4,45Mg—0,3Sc—0,1Zr дендритная структура исчезает, зерна становятся мелкими и равноосными. Такие изменения приводят к росту твердости слитка, увеличивающейся и далее, после старения при 300 °С.

После двухступенчатой экструзии слитков в прутках из сплава Al—4,45Mg—0,3Sc—0,1Zr (% (мас.)) наблюдается гораздо бóльшая разориентация ячеек, чем в прутках из сплава Al—4,45Mg—0,7Mn—0,15Cr. После старения в обоих сплавах происходит рост субзерен, однако в сплаве Al—4,45Mg—0,3Sc—0,1Zr субзеренная структура мельче. Значительно более высокие прочностные характеристики прутков из сплава Al—4,45Mg—0,3Sc—0,1Zr получены за счет влияния вторичных, когерентно-связанных с матрицей частиц Al₃(Sc, Zr) на формирование более мелкой субструктуры. Старение при 300 °С в течение 2 ч приводит к дальнейшему выделению этих частиц из твердого раствора и дополнительному дисперсионному упрочнению.

Таким образом, благодаря легированию сплавов типа 5083 комплексом Sc + Zr достигнут высокий уровень прочности при сохранении удовлетворительной пластичности.

1. Дриц М. Е. Метастабильная диаграмма состояния Al—Sc в области, богатой алюминием / [М. Е. Дриц, Л. С. Торопова, Ю. Г. Быков и др.] // Изв. АН СССР. Металлы. — 1983. — № 1. — С. 179—182.
2. Елагин В. И. Алюминиевые сплавы, легированные скандием / В. И. Елагин, В. В. Захаров, Т. Д. Ростова // Металловедение и терм. обработка металлов. — 1992. — № 1. — С. 24—28.
3. Давыдов В. Г. О легировании алюминиевых сплавов добавками скандия и циркония / [В. Г. Давыдов, В. И. Елагин, В. В. Захаров, Т. Д. Ростова] // Там же. — 1996. — № 8. — С. 25—30.
4. Milman Yu. V. Scandium-effect on increasing mechanical properties of aluminum alloys // High Temperature Materials and Processes. — 2006. — 25, No. 1—2. — P. 1—10.
5. Захарова Н. П. Вплив мікролегування на структуру та механічні властивості алюмінієвих сплавів, що деформуються, системи Al—Zn—Mg—Cu / [Н. П. Захарова, Ю. В. Мільман, О. О. Музика та ін.] // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2013. — Вып. 19. — С. 27—35.

6. *Ерошенкова И. Г.* Диаграммы состояния металлических систем, опубликованные в 1976 г. / И. Г. Ерошенкова, В. Г. Оленичева, Л. А. Петрова / Под ред. Н. В. Агеева. — М. : АН СССР, 1976. — Вып. XXII. — 250 с.
7. *Мильман Ю. В.* Структура и прочностные характеристики деформируемых сплавов системы Al—5Mg, легированных скандием, цирконием и ниобием / [Ю. В. Мильман, Н. А. Ефимов, Н. П. Захарова и др.] // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2015. — Вып. 21. — С. 23—29.
8. *Ashby M. F.* Diffraction contrast from spherically symmetrical coherency strains / M. F. Ashby, L. M. Brown // *Phil. Mag.* — 1963. — **8**, No. 91. — P. 1083—1103.
9. *Parker B. A.* The effect of small additions of scandium on the properties of aluminum alloys / B. A. Parker, Z. F. Zhou, P. Nolle // *J. Mater. Sci.* — 1995. — **30**. — P. 452—458.
10. *Мильман Ю. В.* Дослідження структури, механічних властивостей і корозійної стійкості деформованих напівфабрикатів сплавів Al—5Mg з комплексним мікролегуванням Sc та перехідними і рідкісноземельними металами / [Ю. В. Мильман, Н. П. Захарова, М. О. Єфімов та ін.] // Электронная микроскопия и прочность материалов. — 2014. — Вып. 19. — С. 111—126.

Вплив старіння на структурні зміни і рівень механічних властивостей сплавів системи Al—Mg, мікролегованих скандієм та цирконієм

Ю. В. Мильман, Н. П. Захарова, М. О. Єфімов, В. А. Гончарук,
М. І. Даниленко, А. О. Шаровський

Досліджено вплив старіння при 300 °C на структуру та механічні властивості деформованих сплавів Al—4,45Mg, легованих комплексами Mn + Cr та Sc + Zr. Напівфабрикати досліджених сплавів у вигляді прутків діаметром 6 мм отримували двоступеневою екструзією зливків. Показано, що старіння екструдованих напівфабрикатів при 300 °C протягом 2 год призводить до деякого зниження міцності сплаву, легованого комплексом Mn + Cr, при зростанні пластичності. В сплаві, легованому комплексом Sc + Zr, має місце значне зростання міцності при збереженні досягнутого рівня пластичності.

Ключові слова: алюмінієві сплави, мікролегування, дислокаційна структура, міцність, пластичність.

Effect of aging on structural changes and level of mechanical properties of the Al—Mg alloys microalloyed by scandium and zirconium

Yu. V. Milman, N. P. Zakharova, M. O. Yefimov, V. A. Goncharuk,
M. I. Danylenko, A. O. Sharovsky

The effect of aging at 300 °C on the structure and mechanical properties of wrought Al—4,45Mg alloy alloyed by complexes Mn + Cr and Sc + Zr was studied. Semi-finished products (rods with a diameter of 6 mm) from studied alloys were manufactured by two-stage extrusion of ingots. It is shown that the aging of extruded semi-finished products at 300 °C during 2 h. resulted to some reduction in the strength characteristics with an increase in plasticity in the case of alloying by complex Mn + Cr. In the case of alloying by complex Sc + Zr there is a significant increase in the strength characteristics at maintaining the achieved level of plasticity.

Keywords: aluminum alloys, microalloying, dislocation structure, strength, ductility.