

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.22'721'782:539.389.3

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ГЛУБОКОЙ КРИОГЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЦЕССЫ СТАРЕНИЯ Al–Mg–Si-СПЛАВА

© 2019 г. Юаньчунь Хуан^а, *, И Ли^б, Сяньвэй Жень^а, Чжэнбин Сяо^с

^аНаучно-исследовательский институт легких сплавов, Центральный Южный университет, Чанша, 410083 Китай

^бФакультет материаловедения и технологии материалов, Центральный Южный университет, Чанша, 410083 Китай

^сВедущая гослаборатория надежности сложных производств, Центральный Южный университет, Чанша, 410083 Китай

*e-mail: science@csu.edu.cn

Поступила в редакцию 17.08.2018 г.

После доработки 16.10.2018 г.

Принята к публикации 11.02.2019 г.

Изучается влияние глубокой криогенной обработки (ГКО) сплава Al–0.43Mg–1.27Si на его последующее старение. Различие в механических свойствах и характере протекания процессов выделения в сплаве после традиционной и криогенной обработок было проанализировано с помощью испытаний на растяжение, измерений твердости, оптической, растровой, трансмиссионной электронной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Предварительная ГКО способствовала выпадению фаз Si при искусственном старении, что сопровождалось ростом твердости Al–Mg–Si-сплава. Доля Si-фазы увеличилась с 0.84 до 1.08%, а твердость сплава возросла с 46.11 до 48.89 HV. При этом температура образования зон Гинье–Престона и β'' фазы снизилась, что ускорило выделение β'' -фазы и, в итоге, обеспечило более эффективное дисперсионное упрочнение сплава.

Ключевые слова: Al–Mg–Si-сплав, криогенная обработка глубокой заморозкой, механические свойства, процесс выделения

DOI: 10.1134/S0015323019070118

1. ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы серии бxxx находят широкое применение в автомобилестроительной промышленности благодаря их хорошей деформируемости и высокой коррозионной стойкости, наряду с отличной удельной прочностью и низкой себестоимостью производства [1]. Сегодня стало понятным, что подавление процессов естественного старения и повышение эффекта термоупрочнения (ТУ) в указанных сплавах может стать залогом их эффективной эксплуатации. Глубокая криогенная обработка (ГКО) направлена на использование криогенных температур для изменения механических свойств материалов с целью повышения их эксплуатационных характеристик. Большинство исследователей занимались изучением ГКО в приложении к инструментальным сталям, в которых ее применение привело к росту износостойкости [2–4]. ГКО улучшает различные свойства не только сталей, но и имеет важное значение в плане повышения свойств цветных металлических материалов, таких как алюми-

вые сплавы, сплавы на основе магния и других легких металлов. Как было показано в [5], криогенная обработка алюминиевого сплава 2024 обеспечила снижение остаточных напряжений с 29 до 71%. Далее, в работе [6], после глубокой криогенной обработки в Al–Zn–Mg–Cu-сплавах были зафиксированы заметное увеличение количества выделившейся второй фазы и явный рост плотности дислокаций. Как было отмечено авторами [7], проведение ГКО после обработки на твердый раствор обеспечило возникновение большего числа мест зарождения для α фазы именно через увеличение плотности дислокаций. Вместе с тем количество работ, посвященных вопросам влияния ГКО на Al–Mg–Si-сплавы, остается крайне ограниченным. Поэтому целью данной статьи было изучение влияния глубокой криогенной обработки на процессы последующего старения Al–Mg–Si-сплава. В конечном итоге, результаты данной статьи нацелены на установление механизма влияния ГКО и выработку рекомендаций для включения этой обработки в технологиче-

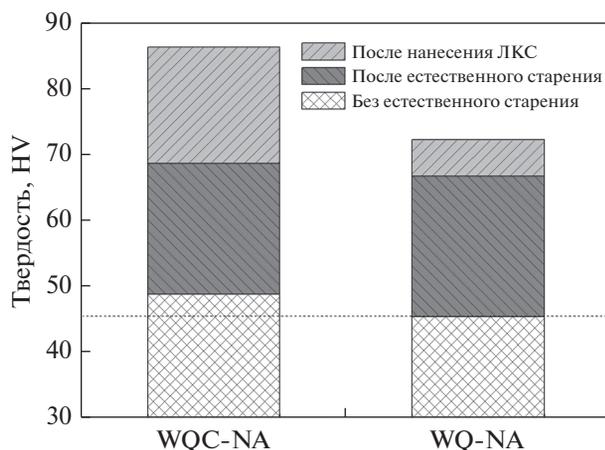


Рис. 1. Графическое сравнение изменений твердости образцов в различных условиях.

скую цепочку производства Al–Mg–Si-сплавов с заданными свойствами.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования был выбран Al–Mg–Si-сплав состава (в вес. %) 0.43 Mg, 1.27 Si, 0.02 Cr, 0.028 Mn, 0.22 Fe, 0.034 Cu, остальное Al. Из сплава был отлит слиток; химический состав сплава был определен методом оптической эмиссионной спектроскопии. Слиток был подвергнут гомогенизации при 560°C в течение 2 ч в печи с принудительной конвекцией воздуха, с последующим естественным охлаждением. Слиток затем был прокатан до толщины 6 мм, с проведением рекристаллизационного отжига при 420°C в течение 3 ч. Окончательная холодная прокатка до пластины толщиной 1 мм была проведена в соответствии с предписаниями стандарта, принятого в промышленности. Образцы толщиной 1 мм были подвергнуты обработке на твердый раствор при 550°C в течение 30 мин, с последующей закалкой в воду. Затем образцы поделили на две партии. Образцы первой партии, маркированные как WQ–NA (закалка в воду + естественное старение), были естественно состарены в течение двух недель. Образцы второй партии, маркированные как WQC–NA (закалка в воду + ГКО + естественное старение), прошли выдержку в среде жидкого азота в течение 48 ч и потом были естественно состарены в течение двух недель. Наконец, на все образцы (i) при 185°C в течение 20 мин был нанесен лакокрасочный слой (ЛКС) и (ii) проведено искусственное старение при 185°C продолжительностью от 0 до 240 мин.

Измерение твердости проводили на твердомере Виккерса, с усилием на индентор 0.1 кгс и длительностью нагружения 15 с. Среднее значение твердости по Виккерсу вычислялось, по меньшей

мере, по пяти экспериментальным точкам. Микроструктуру изучали с помощью оптического микроскопа марки OLYCIA. Растровый электронный микроскоп (РЭМ) был использован для анализа распределения и типа частиц фазы выделения, который проводился при помощи приставки Phenom ProX. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) образцов была привлечена для установления изменений в последовательности выделения фаз и проводилась с помощью аппарата модели SDTQ650, образцы при этом находились в защитной струе аргона. Аттестация фазы выделения проводилась методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), с помощью микроскопа марки Titanic G2. На всех полученных в данной работе изображениях микроструктуры ось зоны располагалась вдоль $\langle 100 \rangle_{Al}$. Образцы были приготовлены методом электрополировки, на установке Struers TenuPol-5. Электролит, состоящий из 30% HNO₃ в метаноле, поддерживался при температуре от –25 до –30°C. Количественный ПЭМ-анализ проводился по пяти–восьми полям наблюдения, где было подсчитано от 100 до 400 частиц фазы выделения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Измерение твердости. Схематически величина твердости WQ–NA и WQC–NA образцов представлена на рис. 1. В состоянии образцов, характерном для стадии, предшествовавшей естественному старению, твердость WQC–NA образца была выше в сравнении с WQ–NA образцом. Оказалось, что предварительная ГКО приводила к повышению твердости Al–Mg–Si-сплава. Аналогичный эффект наблюдался на сплаве 2024 и Al–Zn–Mg–Cu-сплаве после предварительной ГКО [7]. После естественного старения, возросшая твердость WQ–NA и WQC–NA образцов была практически одинаковой, что говорит об отсутствии какого-либо заметного влияния ГКО на подавление процессов естественного старения. Вместе с тем ГКО приводит к явному росту прочностных свойств материала после нанесения на него лакокрасочного слоя (при 185°C в течение 20 мин).

Изменение твердости с увеличением продолжительности старения WQ–NA и WQC–NA образцов показано на рис. 2. На первом этапе искусственного старения наблюдалось снижение твердости как WQ–NA, так и WQC–NA-образцов. Авторы [8] доказали, что в процессе старения при температурах выше 70°C, обогащенные Mg атомные кластеры растворялись, а атомы Mg мигрировали в сторону атомных скоплений, обогащенных кремнием (Si). Поэтому на начальном этапе искусственного старения твердость снижалась. Четко видно, что твердость WQC–NA-образца была почти всегда выше в сравнении с твердо-

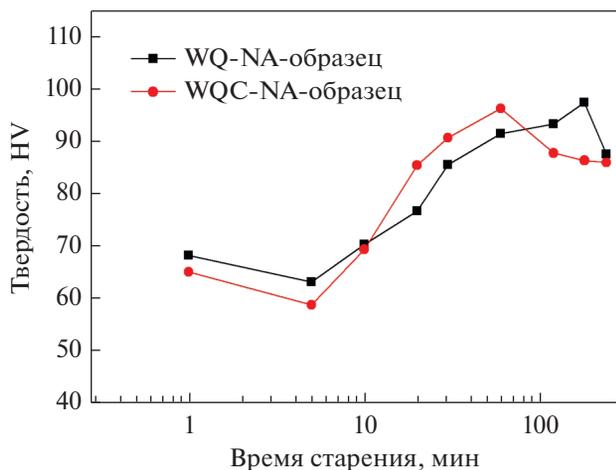


Рис. 2. Кривые дисперсионного упрочнения при искусственном старении WQ-NA и WQC-NA образцов при 185°C.

стью WQ-NA-образца до тех пор, пока в WQC-NA-образце не был достигнут пик упрочнения в результате старения. Кроме того, время достижения этого пика сокращалось благодаря предварительной ГКО. Это наблюдение показало, что ГКО может ускорять протекание дисперсионного упрочнения. Учитывая, что нанесение на образцы лакокрасочного слоя при 185°C в течение 20–30 мин является, по сути, искусственным старением (ИС), по результатам эксперимента можно говорить о пози-

тивном влиянии ГКО на ИС. Механизм влияния будет обсужден в следующих разделах статьи.

3.2. Микроструктура Al–Mg–Si-сплава. Микроструктура Al–Mg–Si-сплава до и после ГКО представлена на рис. 3а и 3б соответственно. Размер зерна измеряли методом концентрических окружностей. Для образца без ГКО размер зерна составил 44.72 мкм, а для образца после ГКО – 41.16 мкм. Такой результат говорит о том, что криогенная обработка может привести к “измельчению” зерна, что является одной из причин повышения твердости сплава. Прочность образцов после ГКО повышается, как ясно из рис. 1. Анализ РЭМ-изображений показывает, что в образце после ГКО доля выделений Si-фазы самая большая (рис. 3г). Результаты картирования показывают, что доля Si-фазы увеличивается от 0.84% до 1.08% из-за того, что растворимость Si монотонно снижается с температурой. При этом наблюдается прогрессирующее выделение Si из Al матрицы. Повышение количества нерастворенного Si после ГКО также приводит к повышению твердости [6] Al–Mg–Si-сплава (рис. 1). Кроме этого, диффузионная подвижность атомов Si при ультранизких температурах понижена, и длина их пробега крайне мала. Такие атомы Si, смещаясь в соседние области матрицы, являются причиной возникновения обогащенных кремнием “размытых” областей – предпочтительных мест образования Mg–Si-кластеров.

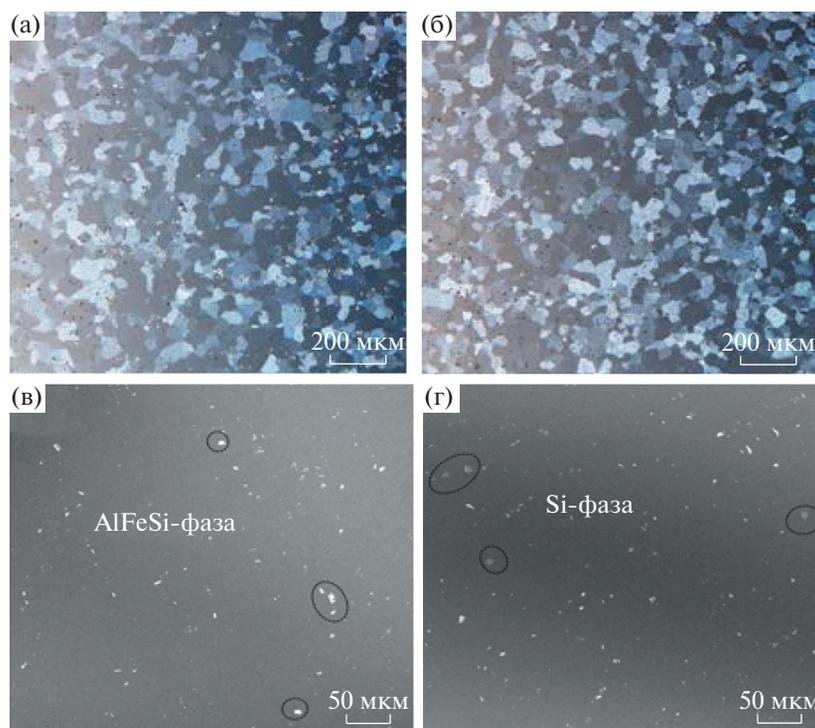


Рис. 3. Микроструктура Al–Mg–Si-сплава до (а, в) и после (б, г) ГКО.

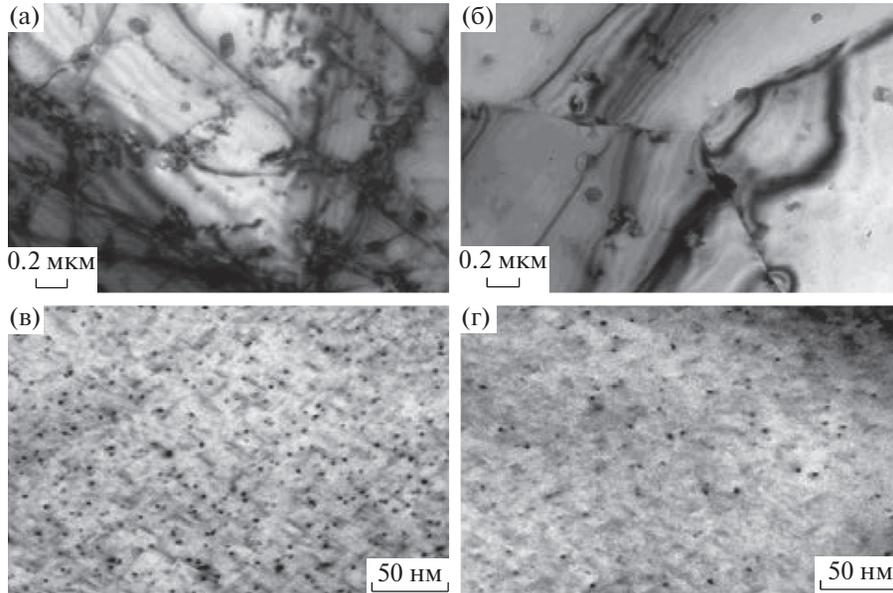


Рис. 4. ПЭМ изображения микроструктуры Al–Mg–Si сплава: (а) WQC-NA образец; (б) WQ-NA образец; (в) WQC-NA образец после нанесения ЛКС и (г) WQ-NA образец после нанесения ЛКС.

На рис. 4 приведены ПЭМ-изображения микроструктуры сплава, подвергнутого ГКО и без нее. Сравнение рис. 4а с 4б показывает, что в ГКО-образцах имела место генерация дислокаций. Это доказывает возможность “наведения” дислокаций ультранизкими температурами. Сжатие кристаллической решетки приводит к возникновению немалых внутренних напряжений и генерации дефектов кристаллического строения, таких как дислокации, что было продемонстрировано в предыдущих исследованиях [9–11]. Кроме того, дислокации, индуцированные криогенной обработкой, играли важную роль в создании мест зарождения выделений второй фазы и способствовали фазовому превращению [5, 12, 13]. Сжатие кристаллической решетки приводит к возрастанию внутренней энергии, что также благоприятствует выделению фаз. Тем самым, такие дислокации могут выступать в качестве мест гетерогенного зарождения зон Гинье–Престона (ГП), которые по мере увеличения в размерах превращаются в выделения β'' -фазы. Появление дислокаций также повышает прочность Al–Mg–Si-сплава в соответствии с уравнением Пайерлса–Набарро [14]:

$$\tau_p = \frac{f_{x,\max}}{b} = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left(-\frac{2\pi w}{b}\right), \quad (1)$$

где $f_{x,\max}$ – наибольшая сила взаимодействия между атомами из верхнего и нижнего рядов относительно плоскости скольжения дислокации, b – вектор Бюргерса, G – модуль сдвига, ν – коэффициент Пуассона, w – плотность дислокаций,

равная $a/(1-\nu)$, и a – межплоскостное расстояние, перпендикулярное плоскости скольжения. Согласно уравнению (1), увеличение плотности дислокаций также затрудняет их скольжение, что является одной из причин повышения твердости материала (см. рис. 1).

Изображения микроструктуры сплава, искусственно состаренного при 185°C в течение 20 мин, на рис. 4в и 4г имеют ось зоны $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$. На рис. 4в видно, что большое число точечных и иглоподобных выделений гомогенно распределены по объему Al-матрицы, но на рис. 4г наблюдается только небольшое количество точечных выделений. Эти точечные и иглоподобные выделения оказались частицами β'' -фазы, что было показано ранее [15]. Указанное различие в микроструктуре может вполне объяснить прирост твердости криогенно обработанного образца после нанесения лакокрасочного слоя, поскольку в этом случае β'' является фазой, вносящей главный вклад в упрочнение материала. Объемная доля выделений β'' -фазы составила в рассматриваемом случае 5.4×10^{-5} для WQC-NA-образца и 1.2×10^{-5} для WQ-NA-образца. Таким образом, можно сделать вывод, что предварительная криогенная обработка образца может приводить к росту объемной доли выделений β'' -фазы после нанесения ЛКС, что усиливает эффект ТУ Al–Mg–Si-сплава (как это можно видеть на рис. 1).

3.3. Характер процессов выделения. ДСК-анализ был проведен для изучения процессов выде-

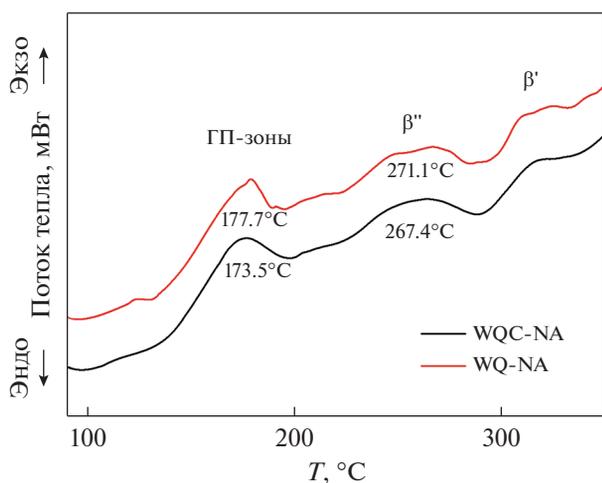


Рис. 5. ДСК кривые образцов после их естественного старения в течение двух недель.

ления. По рис. 5 можно судить о характере их протекания в WQ–NA и WQC–NA-образцах. Для обоих образцов наблюдался экзотермический пик между 150 и 180°C, что было обусловлено формированием зон ГП, и экзотермический пик между 240 и 290°C, что было обусловлено формированием β'' -фазы. Экзотермические пики зон ГП и β'' -фазы при анализе образца WQC–NA наблюдались при 173.5 и 267.4°C соответственно, а для образца WQ–NA – при 177.7 и 271.1°C соответственно. Оказалось, что ГКО может ускорять формирование зон ГП и β'' -фазы. С одной стороны, большое количество дислокаций может обеспечить места формирования зон ГП или зародышей β'' , что значительно облегчает выделение β'' -фазы. С другой стороны, на месте зон ГП, обогащенных атомами Si, облегчается образование Mg–Si-кластеров. Все говорит в пользу того, что ГКО благоприятно сказывается на возникновении зародышей β'' -фазы и заметно ускоряет ее выделение при последующем старении. Авторы [16] доказали, что рост Mg–Si-кластеров значительно ускоряется в присутствии дислокаций. Это в значительной мере повышает эффект ТУ Al–Mg–Si-сплава. Добавим, что процессы выделения в образце WQC–NA на стадии старения ускоряются, что может объяснить уменьшение времени, необходимого для достижения пика старения (см. рис. 2).

4. ВЫВОДЫ

1. ГКО приводит к увеличению плотности дислокаций и количества Si, не растворившегося в Al-матрице, а также к уменьшению размера зерна, что приводит к росту твердости.

2. Образцы, маркированные как WQ–NA и WQC–NA, демонстрируют снижение твердости

на начальных этапах искусственного старения. Вместе с тем после ГКО пик старения достигается раньше.

3. Дислокации, наведенные ГКО, являются местами гетерогенного образования зон ГП и зародышей β'' -фазы, которые легко растут и превращаются в β'' -фазу, что повышает эффективность термоупрочнения сплава.

4. Предварительная ГКО сказывается на последующем старении сплава таким образом, что температуры начала образования зон ГП и пика выделения β'' -фазы смещаются в сторону меньших значений, т.е. ускоряет процесс старения сплава.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы с благодарностью отмечают финансовую поддержку в рамках Программы № 973 (проект no. 2014CB046702), а также со стороны Национального Фонда естественных наук Китая (проект no. U1637601) и Ведущей гослаборатории надежности сложных производств, Центральный Южный университет (проект no. ZZYJKT2018-06).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miller W.S., Zhuang L., Bottema J. Recent development in aluminium alloys for the automotive industry // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 280. № 1. P. 37–49.
2. Podgornik B., Paulin I., Zajec B. Deep cryogenic treatment of tool steels // J. Mater. Proces. Techn. 2016. V. 229. P. 398–406.
3. Mohan Lal D., Renganarayanan S., Kalanidhi A. Cryogenic treatment to augment wear resistance of tool and die steels // Cryogenics. 2001. V. 41. № 3. P. 149–155.
4. Pérez M., Belzunce F.J. The effect of deep cryogenic treatments on the mechanical properties of an AISI H13 steel // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 624. P. 32–40.
5. Araghchi M., Mansouri H., Vafaei R. A novel cryogenic treatment for reduction of residual stresses in 2024 aluminum alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 689. P. 48–52.
6. Li G.R., Cheng J.F., Wang H.M. The influence of cryogenic-aging circular treatment on the microstructure and properties of aluminum matrix composites // J. Alloys Compounds. 2017. V. 695. P. 1930–1945.
7. Gu K., Zhao B., Weng Z. Microstructure evolution in metastable β titanium alloy subjected to deep cryogenic treatment // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 723. P. 157–164.
8. Fallah V., Langelier B., Ofori-Opoku N. Cluster evolution mechanisms during aging in Al–Mg–Si alloys // Acta Mater. 2016. V. 103. P. 290–300.
9. Tyshchenko A.I., Theisen W., Oppenkowski A. Low-temperature martensitic transformation and deep cryogenic treatment of a tool steel // Mater. Sci. Eng. A. 2010. V. 527(26). P. 7027–7039.
10. Li S., Min N., Li J. Internal friction measurements of phase transformations during the process of deep cryo-

- genic treatment of a tool steel // *Cryogenics*. 2013. V. 57(57). P. 1–5.
11. *Das D., Dutta A.K., Toppo V.* Effect of Deep Cryogenic Treatment on the Carbide Precipitation and Tribological Behavior of D2 Steel // *Materials and Manufact. Proces.* 2007. V. 22. № 4. P. 474–480.
 12. *Gu K., Zhang H., Zhao B.* Effect of cryogenic treatment and aging treatment on the tensile properties and microstructure of Ti–6Al–4V alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. V. 584. № 6. P. 170–176.
 13. *Kalsi N.S., Sehgal R., Sharma V.S.* Cryogenic Treatment of Tool Materials: A Review // *Mater. Manufact. Proces.* 2010. V. 25. № 10. P. 1077–1100.
 14. *Huang Y., Prangnell P.B.* The effect of cryogenic temperature and change in deformation mode on the limiting grain size in a severely deformed dilute aluminium alloy // *Acta Mater.* 2008. V. 56. № 7. P. 1619–1632.
 15. *Birol Y.* Pre-aging to improve bake hardening in a twin-roll cast Al–Mg–Si alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2005. V. 391. № 1–2. P. 175–180.
 16. *Engler O., Schäfer C., Myhr O.R.* Effect of natural ageing and pre-straining on strength and anisotropy in aluminium alloy AA 6016 // *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. V. 639. P. 65–74.