ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2020, том 121, № 4, с. 388–395

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.715:539.531

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ОТЖИГЕ Al–Zn–Mg–Fe–Ni-СПЛАВА ПОСЛЕ КРУЧЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

© 2020 г. И. Г. Ширинкина[a], И. Г. Бродова[a, *]

[a] *Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия*

**e-mail: brodova@imp.uran.ru*

Поступила в редакцию 07.10.2019 г.
После доработки 24.10.2019 г.
Принята к публикации 15.11.2019 г.

Исследованы эволюция микроструктуры и фазового состава в процессе отжига эвтектического сплава Al–Zn–Mg–Fe–Ni после интенсивной пластической деформации сдвигом под высоким квазигидростатическим давлением. В результате деформационной обработки получен композит с наноструктурной матрицей, представляющей собой легированный цинком и магнием Al-твердый раствор, и алюминидами Al_9FeNi субмикронного размера. Установлена последовательность и кинетика постдеформационных процессов (возврата, старения и рекристаллизации) при нагреве сплава до 400°C. Показано, что при нагреве до температуры 200°C сплав сохраняет наноструктурную основу и высокую твердость до 1100 МПа за счет наложения процессов возврата и старения. С ростом температуры стимул к рекристаллизации повышается и основным релаксационным процессом становится статическая рекристаллизация, сопровождающаяся ростом зерен до 30 мкм и снижением твердости.

Ключевые слова: никалин, субмикрокристаллическая структура, сдвиг под высоким квазигидростатическим давлением (КВД), термическая устойчивость, стабильность свойств, твердость

DOI: 10.31857/S0015323020040130

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы для решения проблемы низкой технологичности легированных Al сплавов 7ххх серии были разработаны новые принципы их легирования малорастворимыми добавками (Fe, Ni, Ca, Si) [1, 2]. Среди них можно выделить группу сплавов на базе эвтектик (Al + Al_9FeNi) и (Al + Al_3Ni), получивших название никалины [3].

В результате оптимизации составов и режимов термической обработки были предложены экономнолегированные высокопрочные сплавы, матрица которых содержит до 10 мас. % легирующих элементов (Zn и Mg) [4–6]. Как показано ранее, с целью достижения высокого уровня эксплуатационных свойств данных материалов, целесообразно применять термодеформационные методы обработки, такие как горячее изостатическое прессование [4], горячая и холодная прокатка [5], радиально-сдвиговая прокатка [6]. По данным [6] управляемый вариант радиально-сдвиговой прокатки является одним из наиболее перспективных методов, реализация которого в промышленных условиях позволяет получать крупные заготовки с градиентной структурой, наружные слои которых деформируются в условиях, близких к условиям интенсивной пластической деформации. Для изучения деформационного поведения никалина при более интенсивном режиме, образцы в форме дисков диаметром 20 мм были продеформированы сдвигом под высоким квазигидростатическим давлением в наковальнях Бриджмена (КВД) [7]. Исследования структуры и свойств высокопрочного никалина показало, что данной обработкой можно получить сплав в субмикрокристаллическом (СМК) состоянии, при этом твердость достигает 3000 МПа. Упрочненный композитный материал с СМК Al-матрицей и дисперсными частицами тройного алюминида железа и никеля обладает повышенными механическими свойствами при разных скоростях деформации. Установлено, что статические свойства СМК-никалина превышают прочностные свойства крупнокристаллического аналога ($\sigma_{0.2}$ на 150%, σ_B на 50%) с сохранением удовлетворительной пластичности (δ = 7%). Сравнение динамических характеристик показало, что измельчение структуры до субмикронного масштаба приводит к существенному росту динамических пределов упругости и текучести в 1.8–2.0 раза [7]. Эти результаты показали целесообразность использования больших пластических деформаций для повышения механических характеристик никалина. Следовательно, никалины, как и другие алюминиевые сплавы с Al (Zn, Mg,

Cu)-матрицей, обладают потенциальной возможностью изменять свои эксплуатационные свойства за счет измельчения структуры [8–15]. Экспериментально доказано, что алюминиевые сплавы в СМК-состоянии имеют низкую термическую стабильность, и при нагреве, за счет активно протекающих процессов возврата и рекристаллизации, теряют приобретенную при деформационной обработке прочность. Наличие частиц алюминидов переходных металлов эвтектического происхождения в структуре никалина приводит к формированию большого числа межфазных границ Al-матрица/Al_9FeNi, которые, являясь эффективными стоками вакансий и преградой для миграции большеугловых границ, могут влиять на кинетику и последовательность релаксационных процессов при отжиге [11, 12]. В связи с этим была сформулирована цель настоящей работы: изучить эволюцию структурно-фазовых превращений при нагреве деформированной СМК-структуры никалина и определить ее термическую устойчивость и стабильность свойств (твердости) при отжиге.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалом для исследования был выбран высокопрочный сплав – никалин, имеющий химический состав (в мас. %): 7.22 Zn; 2.95 Mg; 0.52 Fe; 0.52 Ni; 0.2 Zr; 0.002 Cu. Полученные слитки после двухступенчатого гомогенизационного отжига при 450 и 540°C с выдержкой на каждой ступени 3 ч подвергали закалке на твердый раствор (от 540°C, 1 ч). Для получения образцов с СМК структурой использовали метод кручения под высоким квазигидростатическим давлением дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Число оборотов наковальни составляло $n = 2$; 4.5 и 6.5.

Изотермические отжиги деформированных образцов проводили в электропечи ПМ-1.0-7 при температурах 100, 150, 200, 300 и 400°C, время отжига τ составляло 0.5; 1; 2 и 4 ч при каждой температуре с охлаждением на воздухе. Микротвердость *HV* измеряли на приборе “ПМТ-3” при нагрузке 0.2 Н (погрешность не превышала 10%). Размеры структурных составляющих (зерен α-твердого раствора и интерметаллидов) отожженных при 100–400°C КВД образцов рассчитывали по снимкам, полученным на сканирующем электронном микроскопе “Quanta-200” и электронном просвечивающем микроскопе “JEM-200CX”.

Эволюцию структуры в процессе нагрева изучали на сканирующем электронном микроскопе “Quanta-200” с приставкой для автоматического индексирования карт дифракции обратно-отраженных электронов (ДОЭ). На основании этих данных построены гистограммы распределения зерен-субзерен по размерам и границ зерен по углам разориентировки. Анализировали малоугловые (2°–15°) и большеугловые границы.

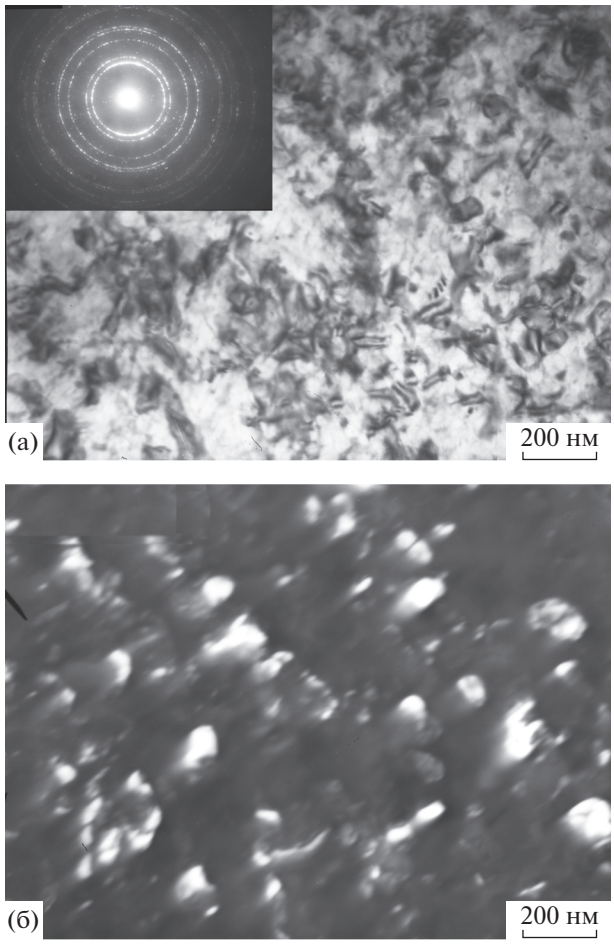

Рис. 1. Микроструктура КВД никалина после $n = 4.5$: светлопольное изображение (а); темнопольное изображение в рефлексе матрицы (б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Для изучения структурно-фазовых превращений при отжиге деформированного никалина были выбраны три серии образцов после КВД с разной степенью деформации (I серия при $n = 2$; II серия при $n = 4.5$ и III серия при $n = 6.5$). Согласно результатам ПЭМ, при КВД формируется СМК-состояние, которое при $n = 2$ характеризуется фрагментированной структурой, состоящей из зерен-субзерен, разделенных малоугловыми (МУГ) и большеугловыми (БУГ) границами и содержащих большое количество дислокаций. С увеличением накопленной деформации ($n = 4.5$) процессы фрагментации идут более активно, увеличивается число зерен с неоднородным внутренним контрастом, свидетельствующим о высоком уровне внутренних напряжений (рис. 1а). На микрофотографии выявляются близко расположенные параллельные изгибные контуры экстинкции, также демонстрирующие наличие сильных полей внутренних напряжений, источниками которых, согласно [13], служат дислокационные малоугловые

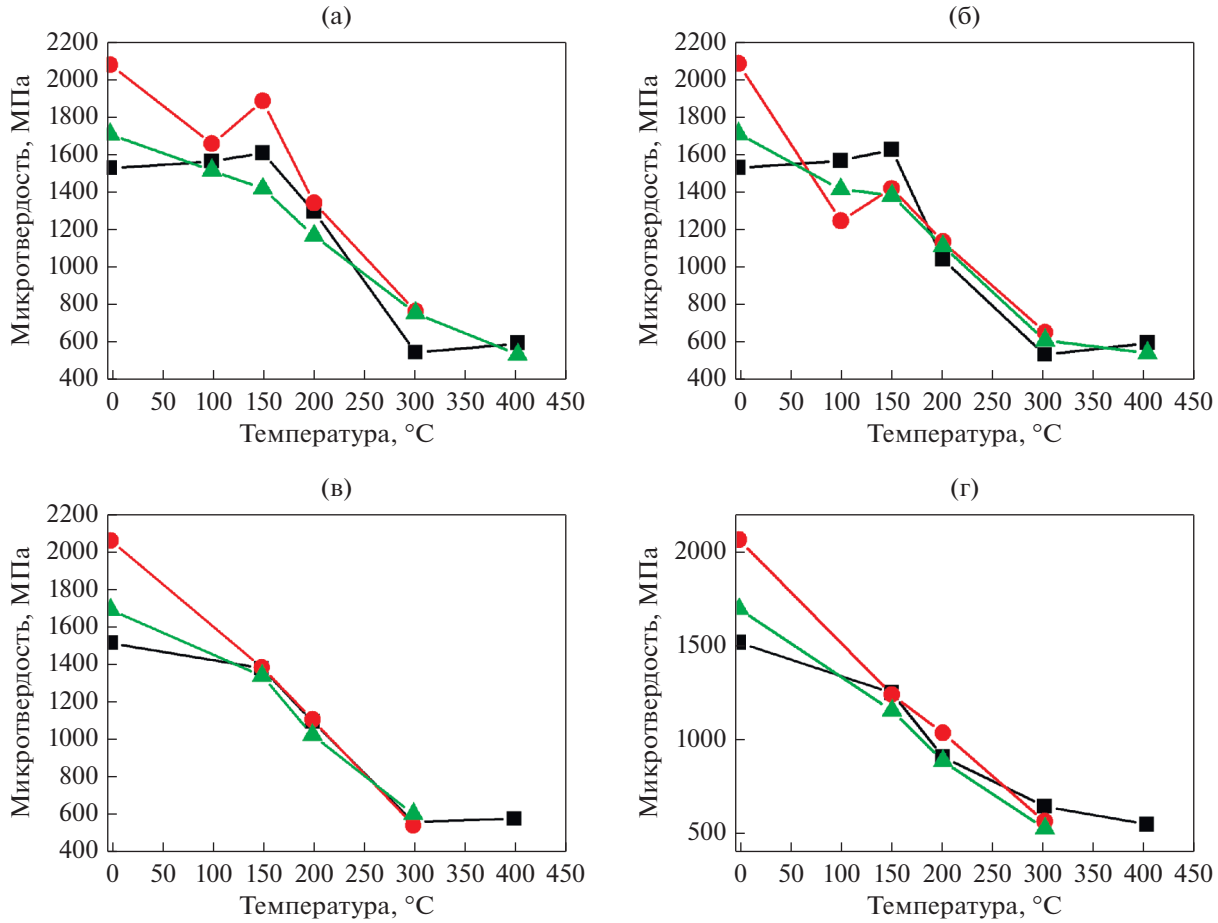

Рис. 2. Температурные зависимости микротвердости КВД образцов при разных временах отжига: $\tau = 0.5$ (а); $\tau = 1$ (б); $\tau = 2$ (в); $\tau = 4$ ч (г). ■ – $n = 2$; ● – $n = 4.5$; ▲ – $n = 6.5$.

границы и дислокации, локализованные в тройных стыках. Следовательно, формирование наноструктуры (средний размер зерен-субзерен, определенный по темнопольным снимкам, $d \sim 50$ нм, рис. 1б) происходит сдвиговым и ротационным механизмом деформации. При $n = 6.5$ структурное состояние характеризуется смешанной структурой, состоящей из крупных ($d \sim 150$ нм) фрагментированных зерен-субзерен, окруженных неравновесными БУГ, и мелких ($d = 50$–70 нм) зерен с единичными дислокациями, образованных динамической рекристаллизацией. Средний размер зерен-субзерен $d = 100$ нм.

В полном соответствии с описанными особенностями структурообразования находятся значения микротвердости сплава (рис. 2а). Твердость сплава в результате зернограничного и дислокационного упрочнения при $n = 2$ составляет 1500 МПа, увеличивается при $n = 4.5$ до 2100 МПа и падает на 400 МПа при $n = 6.5$. Таким образом, в результате КВД были получены структурные состояния, отличающиеся размером зерен-субзерен, уровнем внутренних напряжений, соотношением БУГ и МУГ и твердостью.

Для получения данных о термической устойчивости СМК-структуры и разупрочнении сплава в процессе нагрева в зависимости от его деформированного состояния проведено исследование эволюции структурно-фазовых превращений КВД никалина при нагреве в интервале температур 100–400°С.

На рис. 2 показаны температурные зависимости микротвердости всех КВД образцов при разных временах отжига: $\tau = 0.5$ ч (рис. 2а); $\tau = 1$ ч (рис. 2б); $\tau = 2$ ч (рис. 2в); $\tau = 4$ ч (рис. 2г). Анализируя эти данные, можно отметить немонотонность снижения HV с ростом температуры, что может свидетельствовать о прохождении нескольких релаксационных процессов, таких как возврат, старение и рекристаллизация. Кинетика каждого из них зависит от специфики деформированного состояния материала, однако можно выделить ряд общих тенденций. Независимо от природы деформированной структуры при низких температурах нагрева и малых временах отжига ($t \le 200$°С, $\tau \le 1$ ч) наблюдается конкуренция двух процессов – возврата и старения, что наглядно демонстрируют пики дисперсионного твердения на фоне законо-

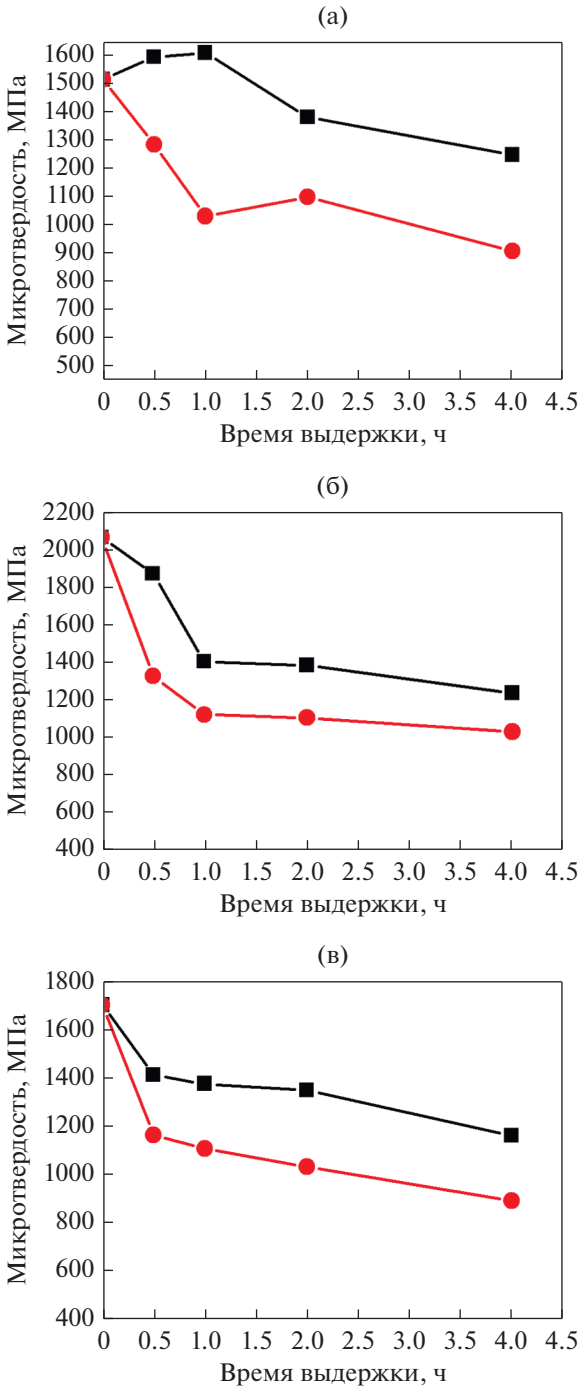

Рис. 3. Зависимости микротвердости КВД образцов от времени отжига при температурах 150 и 200°С: n = = 2 (а), n = 4.5 (б); n = 6.5 (в). ■ – 150; ● – 200°С.

мерного снижения степени наклепа (см. рис. 2а, 2б). Кинетика и конкуренция этих релаксационных процессов в основном задается уровнем напряженного состояния СМК-структуры. Так, на фоне активно протекающего возврата положительный эффект упрочнения от дисперсионного твердения в СМК-образцах II и III серии меньше.

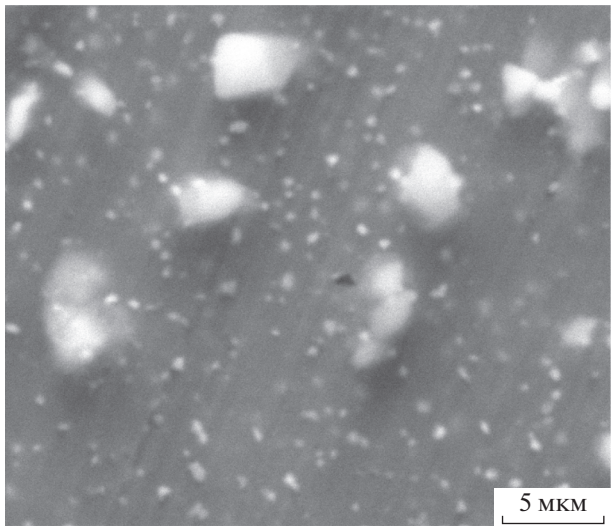

Рис. 4. Структура КВД образца III серии после отжига 400°С, 4 ч.

Если HV отожженных образцов I серии сохраняется на уровне HV КВД образцов, то HV отожженных образцов II и III серий не достигает его.

Увеличение времени отжига от 1 до 4 ч при $t \leq$ $\leq$ 200°С приводит к стабилизации значений HV и сохранению их на высоком уровне $HV \sim$ 1100 МПа для всех образцов независимо от их предыстории (рис. 3а–3в). Этот результат можно трактовать как доказательство окончания процессов возврата и устойчивости СМК-структуры. Таким образом, дисперсные частицы упрочняющей фазы не только положительно влияет на сохранение уровня упрочнения, но и служат барьером для роста зерен, препятствуя развитию рекристаллизационных процессов. Независимо от времени отжига резкое снижение HV всех образцов зафиксировано при повышении температуры отжига от 200 до 300°С (см.рис. 2а–2г).

Если судить по данным HV, то преобладающим процессом релаксации становится рекристаллизация, развитие которой активизируется вследствие коалесценции частиц вторых фаз и соответственно уменьшения их барьерного эффекта по границам зерен. Рост зерен сопровождается снижением зернограничной составляющей упрочнения, и микротвердость сплава становится соизмеримой с твердостью закаленного крупнокристаллического аналога (HV = 600–650 МПа).

Эволюцию размерно-морфологических характеристик структурных составляющих никалина с ростом температуры и времени отжига можно проиллюстрировать на мезоуровне данными СЭМ. Было установлено, что в структуре всех отожженных при $t >$ 300°С образцов присутствуют два типа интерметаллидов. Для примера, на рис. 4 показана структура КВД образца III серии после отжига 400°С, 4 ч.

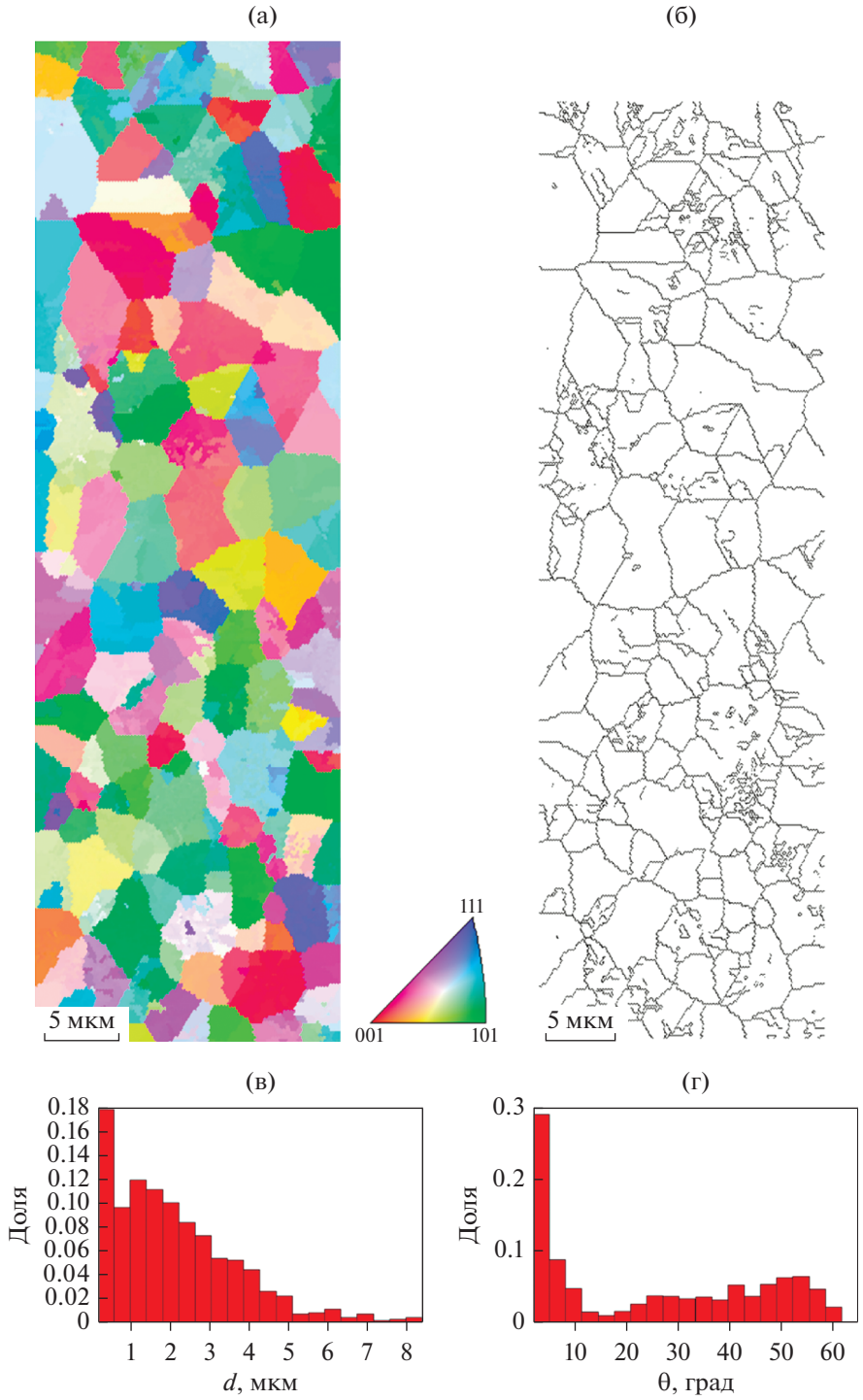

Рис. 5. Карты ДОЭ микроструктуры деформированного на 4.5 оборота образца после отжига при 300°C, 4 ч: ориентационная карта (а), схема границ зерен (б), черным цветом обозначены БУГ, серые – МУГ, спектры изменения размеров зерен-субзерен (в) и углов разориентировки границ зерен (г).

Крупные кристаллы относятся к интерметаллидам эвтектического происхождения Al_9FeNi, морфология и размеры которых мало изменяются в процессе КВД [7]. В процессе отжига наблюдается их коалесценция и сфероидизация, в результате которых они приобретают более правильную овальную форму и размеры 3–5 мкм. Обогащенные цинком, мелкие алюминиды глобулярной формы и размером 0.3–0.5 мкм, являются вторичной фазой, образованной в результате коалес-

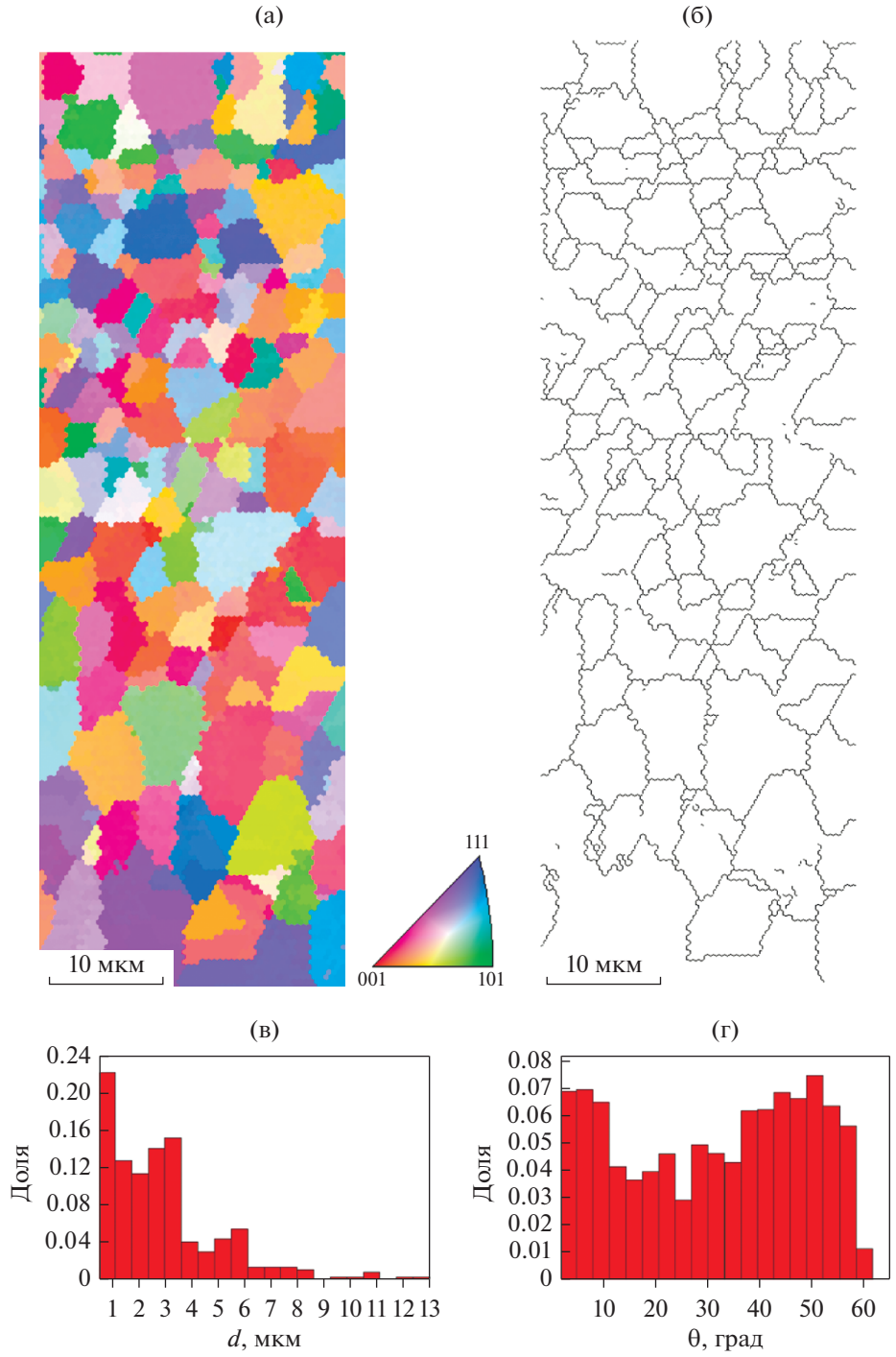

Рис. 6. Карты ДОЭ микроструктуры деформированного на 6.5 оборотов образца после отжига при 300°C, 4 ч: ориентационная карта (а), схема границ зерен (б), черным цветом обозначены БУГ, серые – МУГ, спектры изменения размеров зерен-субзерен (в) и углов разориентировки границ зерен (г).

ценции дисперсных частиц, выпавших при старении пересыщенного Al твердого раствора в интервале температур отжига 100–150°C.

Переход от деформированной зеренно-субзеренной структуры к рекристаллизованной структуре в результате нагрева при 300°C, 4 ч можно проследить по результатам ДОЭ-анализа (рис. 5, 6). На рис. 5, 6 показаны карты ДОЭ микроструктуры деформированных на 4.5 и 6.5 оборотов образцов после отжига при 300°C, 4 ч, спектры изменения размеров зерен-субзерен и углов разориентировки границ зерен.

Установлено, что независимо от степени деформации и характеристик деформированной структуры в процессе нагрева происходит ее деградация, средний размер зерен-субзерен увеличивается на порядок до 2–3 мкм. В процессе нагрева неравновесная деформированная СМК-структура заменяется на размерно-неоднородную с коэффициентом вариации K = 0.7–0.8 отожженную структуру (где K – величина отношения среднего размера зерна к среднеквадратичному отклонению). Структура состоит из крупных зерен с развитой внутренней субструктурой и разветвленной сеткой МУГ и зерен, сохранивших субмикронный размер (<1 мкм), доля которых в образцах II серии составляет 0.24 (рис. 5в), а в образцах III серии – 0.36 (рис. 6в). Следовательно, при одинаковом среднем размере зерна соотношение крупных и мелких зерен в образцах с разной предысторией зависит от механизмов образования деформированной структуры, которые задают разный сценарий ее эволюции при нагреве.

Опираясь на известные экспериментальные данные [14, 15], можно описать структурные превращения в СМК-никалине при отжиге следующим образом. Релаксационные процессы в структуре, содержащей деформационные фрагменты (I и II серия), проходят стадии возврата, полигонизации и прерывистой статической рекристаллизации. Новые зерна-зародыши статической рекристаллизации возникают в участках с повышенной плотностью дислокаций, сосредоточенной в области неравновесных БУГ фрагментированной структуры. Постдеформационные процессы при отжиге смешанной структуры, в которой преобладают динамически рекристаллизованные зерна (III серия), включают в себя возврат и непрерывную рекристаллизацию, не требующую термически активированного зарождения новых зерен. Изменение морфологии элементов структуры по механизму непрерывной рекристаллизации связано с совершенствованием БУГ (“возврат границ”) уже существующих зерен и снижением уровня напряженного состояния решетки Al-матрицы. Если принять такой сценарий трансформации деформированной структуры СМК-никалина при отжиге, то становится, очевидно, что количество мелких зерен в структуре образцов III серии возрастает за счет зерен, которые при КВД образовались в результате динамической рекристаллизации, и которые служат “готовыми” центрами для статической рекристаллизации. Дополнительную информацию об эволюции СМК-структуры при отжиге можно получить из сравнения спектров разориентировок границ зерен-субзерен в образцах II и III серий. Как видно из сравнения рис. 5г и 6г, спектр разориентировок границ зерен-субзерен в отожженных образцах III серии меняется от бимодального, характерного для образцов I и II серии, на равномерный спектр, содержащий весь ансамбль разориентировок до 60°. При этом доля БУГ возрастает с 55 до 70%, и соответственно средний угол разориентировки увеличивается с 25° до 31°. Кроме того, резко сокращается число МУГ с разориентировкой от 2° до 5° (с 28 до 9%), что косвенно служит доказательством релаксации внутренних напряжений, сокращении плотности дислокаций и их скоплений. При нагреве в результате трансформации деформационных ячеек в субзерна на стадии полигонизации доля МУГ (с разориентировкой от 5° до 15°) уменьшается, а доля границ с разориентировками $\theta = 20°–40°$ растет.

Анализируя размерные и морфологические особенности структуры сплава после отжига 300°C 4 ч, можно отметить неоднородность структуры, которая проявляется в разнозернистости и отсутствии уравновешенности зернограничного натяжения в стыках зерен.

Дальнейшее совершенствование структуры возможно путем миграции границ в результате собирательной рекристаллизации, развитие которой требует более высоких температур или времен выдержки.

ВЫВОДЫ

1. Методом кручения под высоким квазигидростатическим давлением ($n = 4.5$) получен высокопрочный с твердостью 2100 МПа эвтектический сплав никалин, содержащий наноструктурную матрицу (легированный Zn и Mg Al-твердый раствор) и алюминиды Al_9FeNi микронного размера.

2. Изучена последовательность и кинетика постдеформационных процессов при нагреве никалина в интервале температур от 100 до 400°C (возврата, старения и рекристаллизации). Установлено, что в интервале температур $t \le 200$°C процесс распада пересыщенного твердого раствора протекает одновременно с термическим разупрочнением сплава. Сплав, полученный КВД, сохраняет наноструктурную основу и имеет твердость, в два раза превышающую твердость закаленного сплава за счет высокого зернограничного и дисперсионного упрочнения.

3. Рост температуры отжига до 300–400°C приводит к активному протеканию статической рекристаллизации (непрерывной или прерывистой), типичной для полученной КВД смешанной структуры, состоящей из деформационных кристаллитов и динамически рекристаллизованных зерен.

4. При $t \ge 300$°C формируется размерно-неоднородная зеренная структура с неуравновешанными тройными стыками (средний размер зерен 3 мкм), дальнейшее совершенствование которой осуществляется механизмом собирательной рекристаллизации. Условия отжига 300°C, 4 ч явля-

ются недостаточными для окончания процесса собирательной рекристаллизации.

Авторы выражают благодарность Т.К. Акопяну за получение и термическую обработку слитков.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Структура”, № АААА-А18-118020190116-6). При частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00102). Электронно-микроскопические исследования проведены в ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белов Н.А., Наумова Е.А., Акопян Т.К.* Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: ИД “Руда и металлы”, 2016. 256 с.
2. *Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K.* Eutectic alloys based on the Al–Zn–Mg–Ca system: microstructure, phase composition and hardening // Mater. Sci. Techn. 2017. V. 33. № 6. P. 656–666.
3. *Белов Н.А., Золоторевский В.С.* Литейные сплавы на основе алюминиево-никелевой эвтектики (никалины) как возможная альтернатива силуминам // Цв. Металлы. 2003. № 2. С. 99–105.
4. *Акопян Т.К., Падалко А.Г., Белов Н.А., Карпова Ж.А.* Влияние барометрической обработки на структуру и механические свойства высокопрочного алюминиевого сплава эвтектического типа на базе системы Al–Zn–Mg–Cu–Ni // Металлы. 2017. № 6. С. 23–29.
5. *Шуркин П.К., Белов Н.А., Акопян Т.К., Алабин А.Н., Алещенко А.С., Авксентьева Н.Н.* Формирование структуры тонколистового проката из высокопрочного экономнолегированного алюминиевого сплава “Никалин” // ФММ. 2017. Т. 118. № 9. С. 941–949.
6. *Акопян Т.К., Алещенко А.С., Белов Н.А., Галкин С.П.* Влияние радиально-сдвиговой прокатки на формирование структуры и механических свойств алюмоматричных композиционных сплавов эвтектического типа Al–Ni и Al–Ca // ФММ. 2018. Т. 119. № 3. С. 254–263.
7. *Петрова А.Н., Бродова И.Г., Разоренов С.В., Шорохов Е.В., Акопян Т.К.* Механические свойства Al–Zn–Mg–Fe–Ni сплава эвтектического типа при разных скоростях деформации // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1322–1328.
8. *Zhao Y.H., Jin Z., Liao X.Z., Valiev R.Z., Zhu Y.T.* Microstructures and mechanical properties of ultrafine grained 7075 Al alloy processed by ECAP and their evolutions during annealing // Acta Materialia. 2004. V. 52. № 15. P. 4589–4599.
9. *Бродова И.Г., Ширинкина И.Г., Петрова А.Н., Шорохов Е.В., Насонов П.А.* О диспергировании структуры алюминиевого сплава В95 разными методами интенсивной пластической деформации // Перспективные материалы. 2011. № 12. С. 60–65.
10. *Крымский С.В., Никулин П.А., Мурашкин М.Ю., Маркушев М.В.* Прочность интенсивно пластически деформированного и дисперсноупрочненного Al–Zn–Mg–Cu–Sc–Zr сплава // Письма о материалах. 2011. Т. 1. С. 167–170.
11. *Jones A.R., Hansen N.* The interaction between particles and low angle boundaries during recovery of aluminum-aluminum alloys // Acta Met. 1981. V. 29. № 3. P. 509–599.
12. *Tweed C.J., Ralph B., Hansen N.* The pinning by particles of low and high angle grain growth // Acta Met. 1984. V. 32. № 9. P. 1407–1414.
13. *Козлов Э.В., Глезер А.М., Конева Н.А., Попова Н.А., Кузина И.А.* Основы пластической деформации наноструктурных материалов. М.: Физматлит, 2016. 304 с.
14. *Красноперова Ю.Г., Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Чащухина Т.И.* Влияние температуры отжига на рекристаллизацию никеля с ультрадисперсной структурой различного типа // ФММ. 2016. Т. 117. № 3. С. 279–286.
15. *Ширинкина И.Г., Бродова И.Г.* Исследование термической стабильности субмикрокристаллического алюминиевого сплава, полученного высокоскоростным деформированием // Деформация и разрушение материалов. 2016. № 12. С. 27–33.