

Особенности структуры алюминиевого сплава Д16, интенсивно деформированного при температуре жидкого азота

Автократова Е.В.¹, Крымский С.В.², Маркушев М.В.³, Ситдилов О.Ш.⁴

¹avtokratova@imsp.ru; ²stkr_imsp@mail.ru; ³mvmark@imsp.ru; ⁴sitdikov.oleg@anrb.ru

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Халтурина 39, 450001 Уфа

Peculiarities of structure of D16 aluminum alloy severely deformed at a temperature of liquid nitrogen

E.V. Avtokratova, S.V. Krymskiy, M.V. Markushev, O.Sh. Sitdikov

Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, Khalturin St. 39, 450001 Ufa

Методами оптической и электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа изучены структура и фазовый состав предварительно закаленного и прокатанного с $\epsilon \sim 3,5$ при температуре жидкого азота алюминиевого сплава Д16. Обнаружено формирование развитой наночаеистой структуры сплава с измельченными грубыми избыточными фазами, сопровождаемое уменьшением параметра решетки и отсутствием заметного распада алюминиевого твердого раствора.

Ключевые слова: криогенная деформация, алюминиевый сплав, микроструктура, фазы

Structure and phase composition of a preliminary quenched and rolled to a strain of $\epsilon \sim 3.5$ at a temperature of liquid nitrogen D16 aluminum alloy were examined by optical and electron microscopy and X-ray analysis. It was found that cryorolling led to formation of a well-developed nano-cellular structure with refined excess phases, decrease in the lattice parameter and absence of decomposition of aluminum solid solution with sense formation of precipitates.

Keywords: cryogenic deformation, aluminum alloy, microstructure, phases

1. Введение

В последние годы большой научный и практический интерес вызывает интенсивная пластическая деформация (ИПД) (с суммарной истинной степенью деформации $\epsilon > 2-3$) металлов и сплавов при низких гомологических (криогенных) температурах [1-9]. Причина обусловлена возможностью придания обрабатываемому материалу повышенной прочности за счет подавления динамического возврата и формирования высокодефектных структурных состояний. В том числе, - наноструктурных (НС) состояний с размером характерного параметра структуры менее 100 нм, обладающих после ИПД повышенной прочностью при комнатной температуре [3,10], а в ряде случаев и уникальным балансом служебных свойств [2,10-13].

Однако в работах [14,15] мы обнаружили, что термоупрочняемый алюминиевый сплав Д16 демонстрирует высокую прочность и после «не ИПД» криопротекции с ϵ всего лишь $\sim 1,4$, не приведшей к наноструктурированию в общепринятом понимании, а именно - к формированию нанокристаллической (НК) структуры. В связи с этим представляло интерес сопоставить структуру и

свойства сплава после такой «неинтенсивной» и интенсивной криодеформации.

Целью же настоящей работы являлась оценка потенциала ИПД криопротекции с $\epsilon > 3$ как метода наноструктурирования сплава Д16 и аттестация структуры и фазового состава сплава после такой протекции.

2. Материал и методы исследования

Исходным материалом служил промышленный горячепрессованный прутки $\varnothing 60$ мм сплава Д16 стандартного химического состава (Al-4,4Cu-1,4Mg-0,7Mn, вес.%). Заготовки в виде пластин с размерами 40x30x5 мм обрабатывали по аналогичной [14] схеме. Перед деформацией их нагревали в печи до температуры 505°C и закачивали в воду комнатной температуры для фиксации пересыщенного алюминиевого твердого раствора. ИПД реализовывали изотермической протекцией при температуре жидкого азота с суммарной степенью деформации $\epsilon \sim 3,5$ на лабораторном шестивалковом стане. Изотермические условия обеспечивали охлаждением заготовки и рабочих валков в ванне с жидким азотом после каждых 2-3-х проходов.

Структурно-фазовое состояние сплава до и после ИПД аттестовали методами оптической и электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа (РСА). Качественный и количественный анализ микро-структуры матрицы сплава и первичных фаз проводили с помощью оптического микроскопа Nikon L-150. Для создания оптического контраста поверхность механически полированных объектов травили в реактиве Келлера (1 HF, 1,5 HCl, 2,5 HNO₃, 95 H₂O(мл)). Размер частиц первичных фаз характеризовали через эквивалентный диаметр (d), определяемый из автоматического анализа площади оптических изображений не менее 800 частиц на шлифе в плоскости прокатки. Химический состав частиц определяли энергодисперсионным методом на растровом электронном микроскопе JSM-840, оснащенном приставкой INCA Crystal. Тонкую структуру сплава изучали в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL 2000EX. Объекты для ПЭМ готовили струйной полировкой на приборе Tenipol-3 при температуре -28°C и напряжении 20 В в 20% растворе азотной кислоты в метиловом спирте. Размер ячеек (субзерен) оценивался методом случайных секущих. РСА проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 при напряжении 40 кВ и токе 30 мА в CuK α излучении. Параметры кристаллического строения (параметр решетки, размер областей когерентного рассеяния (ОКР), микронапряжения решетки и плотность дислокаций) определяли методом полнопрофильного анализа дифрактограмм в программе Maud.

3. Результаты и обсуждение

Металлографический анализ показал, что микро-структура ИПД сплава в продольном сечении листов наследуется от исходного прутка и остается волокнистой (рис.1). При этом она качественно подобна структуре сплава, наблюдавшейся в [14,15] после прокатки с $\epsilon \sim 1,4$. Детальный анализ, однако, обнаружил и ряд значимых различий. Прежде всего, это - меньшая толщина волокон при их большей длине, а также более развитая строчечность избыточных фаз в ИПД образце. Основная причина обнаружения этих различий - разная суммарная степень деформации заготовок. Свой вклад, конечно же, внесли и отличия исходных структурных состояний сплава. Так, в настоящей работе обрабатывали сплав с грубоволокнистой структурой горячепрессованного

прутка, а в [14] - с рекристаллизованной структурой, состоящей из равноосных зерен ~ 15 мкм. Однако, несмотря на такую разницу в исходном строении и степени деформации, обе прокатки все же привели к однотипной микро-структуре сплава.

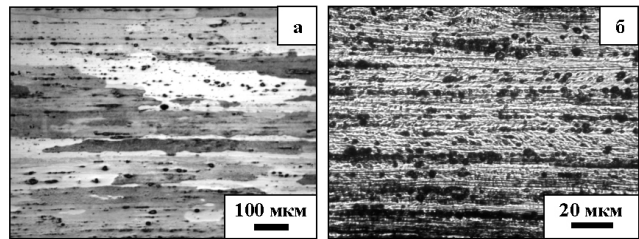


Рис. 1. Микро-структура прутка алюминиевого сплава Д16 до (а) и после (б) криопрокатки.

Последнее оказалось справедливым и для тонкой структуры (рис.2), хотя она также изначально имела довольно значимые различия. А именно, сплав перед ИПД прокаткой имел типичную структуру пресс-эффекта со средним размером субзерен ~ 2 мкм (рис.2а), а в предварительно рекристаллизованном сплаве [14] субструктура отсутствовала. После же прокатки в обоих состояниях наблюдалась развитая ячейчатая структура с размером ячеек в интервале 100-300 нм. При этом изображения границ ячеек в ИПД сплаве были более четкими и меньшей ширины, означая их большую разориентировку (см. рис.2в в [14] и рис.2). Также после деформации со степенью 3,5 в структуре материала были обнаружены кристаллиты размером менее 100 нм, демонстрирующие ПЭМ контраст, характерный для НК материалов, получаемых, например, ИПД кручением под высоким давлением при комнатной температуре [10,16] (рис.2б и в). Однако удельная доля таких нанозерен не превышала нескольких процентов, свидетельствуя о достижении лишь начальной стадии формирования НК структуры сплава при прокатке с такой степенью.

По данным РСА (табл.1) ИПД криопрокатка привела к двукратному уменьшению ОКР сплава, сопровождавшемуся четырехкратным повышением микронапряжений кристаллической решетки и почти восьмикратным повышением плотности дислокаций. Уменьшился и параметр решетки предварительно закаленного алюминиевого твердого раствора. Аналогичный эффект ИПД на

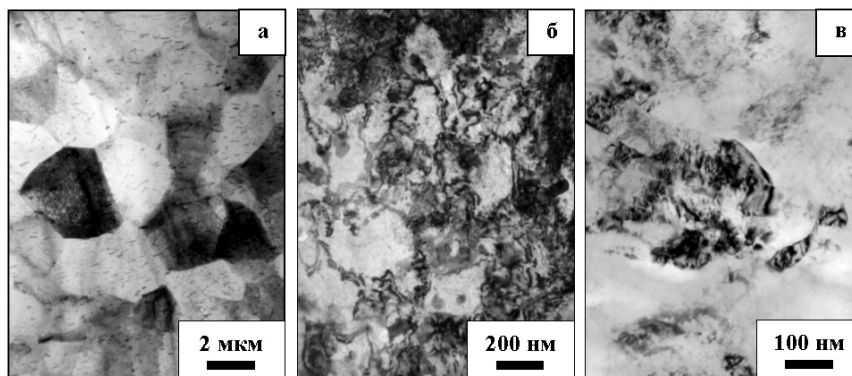


Рис. 2. ПЭМ структура сплава Д16 до (а) и после (б и в) криопрокатки.

Таблица 1

Параметры кристаллического строения сплава Д16.

Состояние	Параметр решетки, Å	Микронапряжения, %	Размер ОКР, нм	Плотность дислокаций, 10^{14} м^{-2}
До прокатки	$4,0535 \pm 0,0003$	$0,083 \pm 0,005$	126 ± 15	0,8
После прокатки	$4,0509 \pm 0,0011$	$0,345 \pm 0,002$	68 ± 13	6,1

параметр решетки наблюдали ранее в чистых металлах и связывали его с появлением внутри зерен сжимающих полей напряжений, создаваемых неравновесными границами НК зерен [10]. Следуя этой логике, в криопрокатанном сплаве Д16 такие поля напряжений могли возникнуть лишь от деформационно-индуцированных границ ячеек.

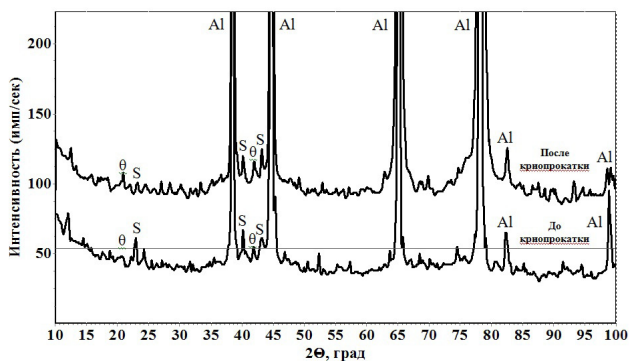


Рис. 3. Рентгенограммы сплава Д16 до и после криопрокатки.

В уменьшение параметра решетки сплава также могло внести вклад динамическое старение [16]. Однако, сравнение рентгенограмм сплава до и после криопрокатки (рис.3) не указывало на сколь-нибудь значимое увеличение интегральной интенсивности линий, принадлежащей основной упрочняющей фазе S (CuMgAl_2) или близкой к ней θ (CuAl_2). Данный экспериментальный факт мог быть обусловлен малым количеством выделившейся фазы (менее 3 %), находящимся за пределом чувствительности метода РСА.

Следует также отметить, что изменение параметра решетки матрицы сплава и ее легированности при крио-ИПД могло происходить и за счет частичного растворения «стабильных» при закалке фаз. К ним относятся фаза Т ($\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$) [17,18], формирующаяся в сплаве при гомогенизации в виде дисперсных выделений, а также избыточные фазы, представленные в микроструктуре грубыми частицами, образующими строчки. Анализ показал, что в недеформированном сплаве строчки сформированы преимущественно двумя фазами, которые на травленном шлифе выглядят как крупные темные сложной (скелетообразой) формы и более светлые мелкие компактные частицы (рис.4а). Сопоставление литературных [17,18] и данных травимости, а также химического анализа частиц позволило их отнести к $(\text{CuFeMn})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ и S-фазе, соответственно, с суммарной объемной долей $11,9 \pm 1,5\%$. После ИПД частицы обеих фаз также выявлялись и располагались преимущественно в строчках, которые в поперечном сечении листов стали более узкими (рис.4б). По данным качественного и количественного анализа (рис.4 и 5), видно, что эти

фазы измельчались при прокатке. Причем измельчались преимущественно частицы $(\text{CuFeMn})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ -фазы, в то время как размер исходно более мелких частиц S-фазы уменьшался незначительно. Оценка объемной доли частиц показала идентичный недеформированному состоянию результат – $11,0 \pm 0,6\%$. Это означало, что в процессе криопрокатки растворения обеих фаз не было, а имело место лишь их измельчение. Последнее, по всей видимости, и являлось основной причиной некоторого уменьшения среднего значения их объемной доли, так как часть частиц становилась меньше 1 мкм в диаметре и, соответственно, нами не учитывалась.

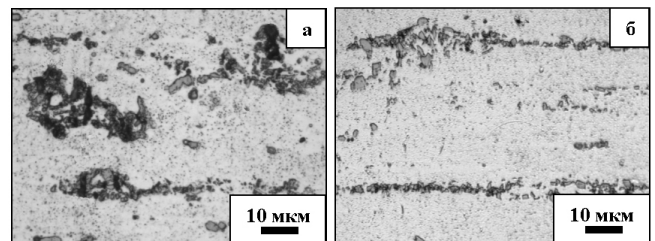


Рис. 4. Избыточные фазы в сплаве Д16 (а) до и (б) после криопрокатки.

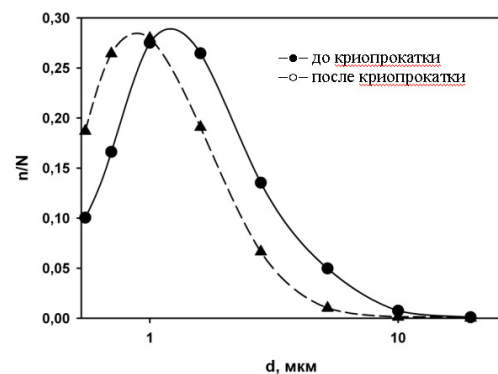


Рис. 5. Частотные распределения избыточных фаз от их размера (d) в сплаве Д16.

О том, что низкотемпературная ИПД может приводить к изменению легированности пересыщенного алюминиевого твердого раствора, а также выделению из него вторичных фаз мы говорили и ранее по результатам исследований поведения ИПД термоупрочняемых алюминиевых сплавов других композиций [11,16]. О том же свидетельствуют и недавние исследования коллег (например, [19-21]). Общность сделанных заключений свидетельствует в пользу единства природы поведения ИПД материалов, обусловленного их стремлением к снижению огромной энергии, запасенной во время деформации. Что же касается криодеформации и криодеформированных сплавов, то вопрос остается открытым.

Подтверждение распада при криодеформации требует разработки специальных методик, так как при использовании стандартных подходов мы, даже при прямой регистрации, не смогли бы ответить на вопрос, когда именно происходил распад: при деформации; в междеформационные периоды; или после завершения ИПД при нахождении сплава при комнатной температуре до момента регистрации параметров его фазового состава. А ответ на этот вопрос является достаточно принципиальным не только для сплавов типа Д16, склонных к естественному старению. Причина в том, что неравновесные, сильно деформированные и пересыщенные не только медью и магнием твердые растворы при последующих нагревах даже до комнатных температур поведут себя иначе, чем недеформированные. И, как следствие, потребуют регламентирования режимов обработки криодеформированных сплавов перед операциями естественного и искусственного старения.

4. Выводы

1. Изотермическая прокатка при температуре жидкого азота с суммарной степенью деформации $\varepsilon \sim 3,5$ предварительно закаленного сплава Д16 с исходной грубо-волоконистой структурой обеспечила достижение лишь начальной стадии его наноструктурирования с формированием отдельных зерен размером менее 100 нм и характерным для материалов, подвергнутых «холодной» ИПД, ПЭМ контрастом. При этом тип микроструктуры сплава не изменился и остался волокнистым, а внутри волокон сформировалась развитая ячеистая структура с размером ячеек 100-300 нм и довольно четкими границами.

2. Криопробатка сплава Д16, не изменяя объемной доли грубых частиц избыточных фаз, образующих строчки, привела к значительному их измельчению и усилению строчечности их расположения.

3. В результате крио-ИПД произошло двукратное уменьшение области когерентного рассеяния сплава, четырехкратное повышение микронапряжений алюминиевой решетки и почти восьмикратное повышение плотности дислокаций. Такое повышение дефектности структуры, вероятно, и явилось основной причиной обнаруженного меньшего параметра решетки предварительно закаленного алюминиевого твердого раствора криопробатанного сплава.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, государственный контракт № 14.740.11.0278.

Литература

1. P.A. Chaimovich. Problems of atomic science and technology **4**, 28 (2006) (in Russian).
2. E. Ma. JOM. April, 49 (2006).
3. R.A. Andrievsky, A.M. Glezer. Uspekhi Fizicheskikh Nauk **179** (4), 337 (2009) (in Russian).
4. Y.S. Li, N.R. Tao, K.Lu. Acta Mater. **56**, 230 (2008).
5. S.K. Panigrahi, R. Jayaganthan. Mat. Design **32**, 3150 (2011).
6. T.N. Konkova, S.Ju. Mironov, A.V. Korznikov, S.L. Semiatin. Acta Mater. **58**, 5262 (2010).
7. S. Cheng, Y.H. Zhao, et al. Acta Mater. **55**, 5822 (2007).
8. Y.-H. Zhao, X.-Zh. Liao et al. Adv. Mater. **18**, 2280 (2006).
9. T. Shanmugasundaram, B.S. Murty, S.V. Subramanya: Scr. Mater. **54**, 2013 (2006).
10. R.Z. Valiev, I.V. Aleksandrov. Bulk Nanostructured Materials by Severe Plastic Deformation. Moscow, Logos (2000) 272 p. (in Russian).
11. M.V. Markushev, M.Yu. Murashkin. Phys. Met. Metallogr., **5**, 506 (2000).
12. M.V. Markushev, M.Yu. Murashkin. Mater. Sci. Eng. A, **367**, Is. 1-2, 234 (2004).
13. M.V. Markushev, A. Vinogradov. In: Severe Plastic Deformation: Towards Bulk Production of Nanostructured Materials, (ed.) B. Altan, Nova Science Publishers, USA 233 (2006).
14. M.V. Markushev, E.V. Avtokratova et al. Deformation and Failure of Mater. **4**, 36 (2010) (in Russian).
15. S.V. Krymskiy, E.V. Avtokratova et al. Mater. Sci. Forum. **667-669**, 930 (2011).
16. M.V. Markushev. Phys. Met. Metallogr., **108**, No 2, 161 (2009).
17. Structure and properties of semi-products from aluminum alloys. Handbook. Moscow, Metallurgy, 1984. 408 p.
18. ASM Specialty Handbook. Aluminium and Aluminium Alloys. Davis, J.R. (ed.), (1993).
19. G. Sha., Y.B. Wang, et al. Acta Mater. **57**, 3123 (2009).
20. M. Liu, H.J. Roven, M.Yu. Murashkin, R.Z. Valiev. Mat. Sci. Eng. A. **503**, Is. 1-2, 122 (2009).
21. P.V. Liddicoat, X.-Z. Liao, Y. Zhao, Y. Zhu, M.Y. Murashkin, E.J. Lavernia, R.Z. Valiev, S.P. Ringer. Nature Communications **1**, 63 (2010).