



ОСОБЕННОСТИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И РОСТА НАНОДИСПЕРСНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ УПРОЧНЯЮЩИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В БЫСТРООХЛАЖДЕННЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Al–Mg–Zr–X

Д.И.БУДЕЛОВСКИЙ¹, С.Ю.ПЕТРОВИЧ², В.А.ЛИПИН³

¹ ООО «Виртуал», Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

³ Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

Изучалось влияние четвертого элемента на микроструктуру быстроохлажденных сплавов системы Al–Mg–Zr. Сплавы дополнительно легировали тугоплавкими металлами Ti, Hf, W, Nb. В структуре всех образцов в непосредственной близости к охлаждаемой поверхности обнаружены равномерно распределенные интерметаллидные включения размером несколько нанометров. Подобная структура может быть представлена как дисперсно-упрочненный композиционный материал. Для количественного описания структуры полученных частиц охлажденного расплава был проведен количественный металлографический анализ. Полученные быстроохлажденные сплавы могут быть описаны как дисперсионно-упрочненные композиционные материалы, в которых матрица – алюминиево-магниевый сплав, а упрочнитель – интерметаллидные частицы. В зависимости от легирующего компонента эти частицы различаются формой (сфера, пластины, агломераты) и размером (от 200 нм при легировании Hf и W до 1,2–1,5 мкм при легировании Ti и Nb). Рентгенофазовым анализом (РФА) установлено, что в изучаемых сплавах системы Al–5Mg–1,2Zr–(0,5–2,0)X высокие скорости охлаждения расплавов приводят к образованию новых интерметаллидов, отсутствующих в равновесных системах. На примере сплава с гафнием показано, что увеличение содержания легирующего компонента (от 0,5 до 2 % по массе) приводит к увеличению объемной доли интерметаллидных включений (от 5 до 12,8 %). При этом их форма и средний размер остаются неизменными. Дополнительный легирующий компонент позволит улучшить механические характеристики алюминиевых сплавов за счет увеличения порога рекристаллизации быстроохлажденного сплава.

Ключевые слова: быстроохлажденные сплавы, интерметаллиды, алюминий, магний, цирконий, легирование, тугоплавкие металлы

Как цитировать эту статью: Буделовский Д.И. Особенности возникновения и роста нанодисперсных интерметаллидных упрочняющих включений в быстроохлажденных сплавах системы Al–Mg–Zr–X / Д.И.Буделовский, С.Ю.Петрович, В.А.Липин // Записки Горного института. 2018. Т. 230. С. 139–145. DOI: 10.25515/PMI.2018.2.139

Введение. Алюминиевые сплавы, имеющие хорошие прочностные свойства, востребованы и успешно применяются при изготовлении деталей в тех областях техники, где требуется прочность и относительная легкость изделий [6].

Сплавы, полученные переохлаждением расплава, могут в отдельных случаях затвердевать без кристаллизации, в этом случае атомы остаются «замороженными» вблизи тех положений, которые они занимали в жидком состоянии. В структуре обнаруживается ближний порядок расположения атомов, но полностью отсутствует дальний [12]. Изменяя скорость охлаждения расплавов, можно управлять кристаллической структурой твердого состояния и получать один и тот же сплав в виде крупно-, мелко- или нанокристаллических агрегатов, а также в виде композитной аморфно-кристаллической структуры или в аморфном состоянии [2].

Дисперсные частицы от 1 мкм и менее тормозят пластическую деформацию и разрушение материала [4]. При сверхбыстром охлаждении алюминиево-магниевых сплавов образуются мелкие кристаллические образования с размерами вплоть до 3–4 нм [7], отчего быстроохлажденные алюминиевые сплавы должны обладать значительно более высокими механическими характеристиками [10].

При добавлении циркония в сплавы системы Al–Mg происходит заметное измельчение кристаллического зерна, приводящее к повышению порога рекристаллизации [6]. Оба эти явления играют важную роль в синтезе нанодисперсных включений. Уменьшение характерного размера кристаллического зерна в равновесной системе предполагает аналогичное уменьшение размера зерна и в метастабильных быстрозакаленных структурах [9]. Добавки циркония незначительно повышают механические свойства алюминиево-магниевых сплавов [7].

Улучшить механические характеристики материала и получить более тонкую наноразмерную структуру можно за счет подбора четвертого элемента системы, выполняющего легирующую функцию. Наиболее значимые характеристики этого легирующего элемента появляются

при увеличении порога рекристаллизации сплава. При повышении порога рекристаллизации возможно сохранение получаемой метастабильной быстрозакаленной структуры при более высоких температурах, чем в сплаве исходного состава. В процессе легирования должно достигаться снижение размеров кристаллического зерна в равновесной системе, которое приводит к образованию еще более дисперсной структуры при закалке расплава.

Цель работы – установление соединений и характера их распределения при введении в систему Al–Mg–Zr легирующего тугоплавкого элемента.

При охлаждении расплава атомы тугоплавких легирующих компонентов становятся центрами кристаллизации алюминия. Таким образом, с увеличением содержания добавки повышается концентрация зародышей кристаллической фазы в единице объема расплава, что в свою очередь приводит к измельчению размеров зерна при тех же скоростях охлаждения. Однако добавление в алюминиево-магниевые сплавы тугоплавких элементов способствует значительному росту температуры плавления, поэтому их содержание в сплаве должно быть ограничено [5, 7, 8].

Методика исследования. В данной работе в качестве легирующих компонентов тугоплавких элементов использовали Ti, Hf, W и Nb. Были приготовлены алюминиевые сплавы состава Al–5Mg–1,2Zr–(0,5–2,0)X. Охлаждение капель расплава осуществлялось на металлическом вращающемся диске [8].

Для количественного описания структуры полученных частиц охлажденного расплава проведен количественный металлографический анализ. С этой целью изготовлены новые шлифы и получены их РЭМ-изображения. Структуру полученных гранул изучали посредством растровой электронной микроскопии на приборе Supra 40 VP [11].

Основными изучаемыми параметрами структуры являлись объемная доля интерметаллидной фазы в сплаве и средний размер интерметаллидных частиц. Согласно первому основному стереометрическому соотношению доля фазы в объеме сплава и на площади шлифа равны друг другу. Таким образом, объемная доля фазы определялась путем измерения относительной площади на поверхности шлифа. Обработка РЭМ-изображений и измерение параметров структуры произведены при помощи пакета Gwyddion 2.47.

Качественный рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре Bruker D8 advance. Излучение – медное ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$) с использованием банка данных органических и неорганических соединений PDF-2.

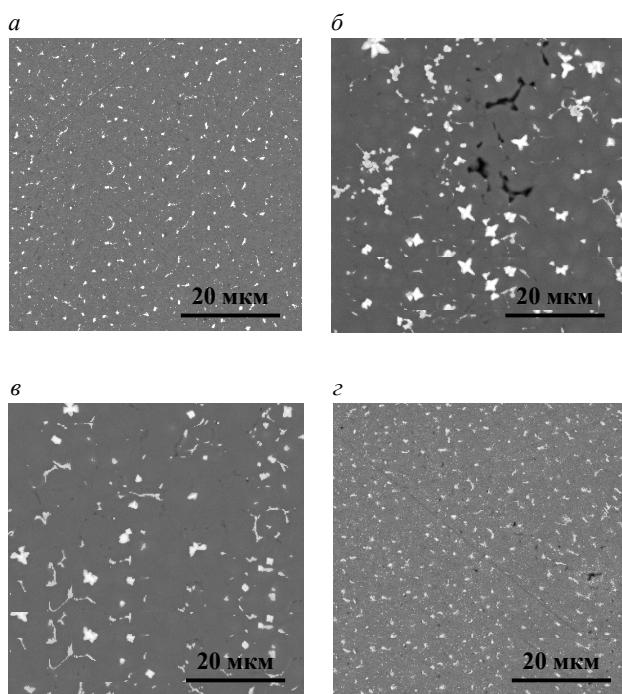


Рис. 1. Микроструктура шлифов образцов, содержащих 0,5 % по массе: *а* – W; *б* – Nb; *в* – Ti; *г* – Hf

Для всех образцов обнаружена компонента, соответствующая металлическому алюминию, что свидетельствует о достаточно тонком слое поверхностного оксида, толщина которого не превышает 20 нм.

В структуре всех образцов в непосредственной близости к охлаждаемой поверхности обнаружены равномерно распределенные интерметаллидные включения размером несколько нанометров. Подобная структура может быть представлена как дисперсно-упрочненный композиционный материал.

При добавке W структура материала может быть описана как неориентированная с интерметаллидными микрочастицами преимущественно неправильной формы. Имеется некоторое количество пластинчатых дисперсоидов. Интерметаллиды равномерно распределены в матрице и незначительно отличаются по размеру (рис.1, *а*).

В структуре сплава, легированного Nb, преобладают пластинчатые дисперсоиды различного размера. Наблюдается большое количество агломератов неправильной формы, со-

стоящих из трех-четырех различно ориентированных пластин. Распределение дисперсионных частиц в матрице и по размеру неравномерное. В металлической матрице имеются межзеренные пустоты, вероятно, образованные при кристаллизации сплава и распаде пересыщенного твердого раствора с последующей диффузией легирующего компонента (рис.1, *б*).

При добавке Ti наблюдаются пластинчатые частицы с различной ориентацией и их агломераты различной формы. Распределение интерметаллидов в матрице более равномерно, чем при добавке Nb. Межзеренные пустоты не отмечаются (рис.1, *в*).

Структура сплава, легированного Hf, подобна сплаву с добавкой W: встречаются близкие по размеру и равномерно распределенные в матрице дисперсиоиды. Форма включений преимущественно пластинчатая (рис.1, *г*).

При увеличении содержания гафния с 0,5 до 1 % по массе наблюдается образование большего количества пластинчатых включений. Их размер визуально не изменяется, однако, заметно образование крупных агломератов разно ориентированных включений (рис.1, *г* и 2, *а*).

При содержании 2 % по массе Hf отмечается образование еще большего количества пластинчатых дисперсионных частиц. Происходит формирование межзеренных пустот, которое, вероятно, вызвано распадом пересыщенного твердого раствора, как и в ниобийсодержащем образце (рис.2, *б*).

Результаты количественной оценки параметров структуры шлифов частиц охлажденных расплавов представлены в табл.1.

Таблица 1

**Составы исследованных расплавов и характеристики интерметаллидных включений
после их сверхбыстрого охлаждения**

Состав, % по массе				Характеристика интерметаллидных включений		
Al	Mg	Zr	X	Общее количество на единицу площади, ед.	Объемная доля, %	Расчетный средний размер, нм
93,3	5,0	1,2	0,5 W	3097	2,31	224
93,3	5,0	1,2	0,5 Nb	1094	5,89	1196
93,3	5,0	1,2	0,5 Ti	1505	4,74	1491
93,3	5,0	1,2	0,5 Hf	9952	5,05	198
92,8	5,0	1,2	1 Hf	14220	9,33	203
91,8	5,0	1,2	2 Hf	21522	12,81	204

Таким образом, полученные в результате экспериментов образцы сплавов могут быть описаны как дисперсионно-упрочненные композиционные материалы, в которых матрица – алюминиевый сплав, упрочнитель – интерметаллидные частицы. В зависимости от легирующего компонента эти частицы различаются формой (сфера, пластины, агломераты) и размером (от 200 нм при легировании Hf и W до 1,2-1,5 мкм при легировании Ti и Nb).

При повышении содержания легирующего элемента на примере гафния видно, что при увеличении содержания тугоплавкого компонента возрастает число и, соответственно, объемная доля дисперсионных частиц в материале. При этом их форма и размеры остаются неизменными.

По данным рентгенофазового анализа сплав с добавкой W представляет собой систему, основу которой составляет алюминий. Остальные элементы представлены в виде интерметаллидов с алюминием, таких как: Al_3Zr , $AlZr$, $Al_{13}Mg_7$ ($Al_{0,65}Mg_{0,35}$), $Al_{12}Mg_{17}$, Al_5W . Кроме того, проявляются характерные пики двойных и тройных вольфрамсодержащих интерметаллидов: Al_4W , W_3Mg , $Al_{18}Mg_3W_2$, AlW_4Zr ($Al_{0,17}W_{0,66}Zr_{0,17}$) (рис.3, *а*).

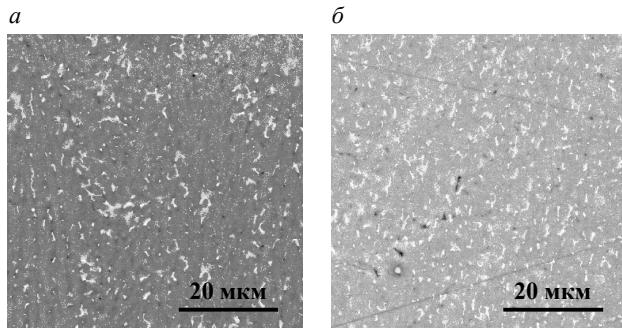


Рис.2. Микроструктура шлифов образцов, содержащих 1 % по массе (а) и 2 % по массе (б) Hf

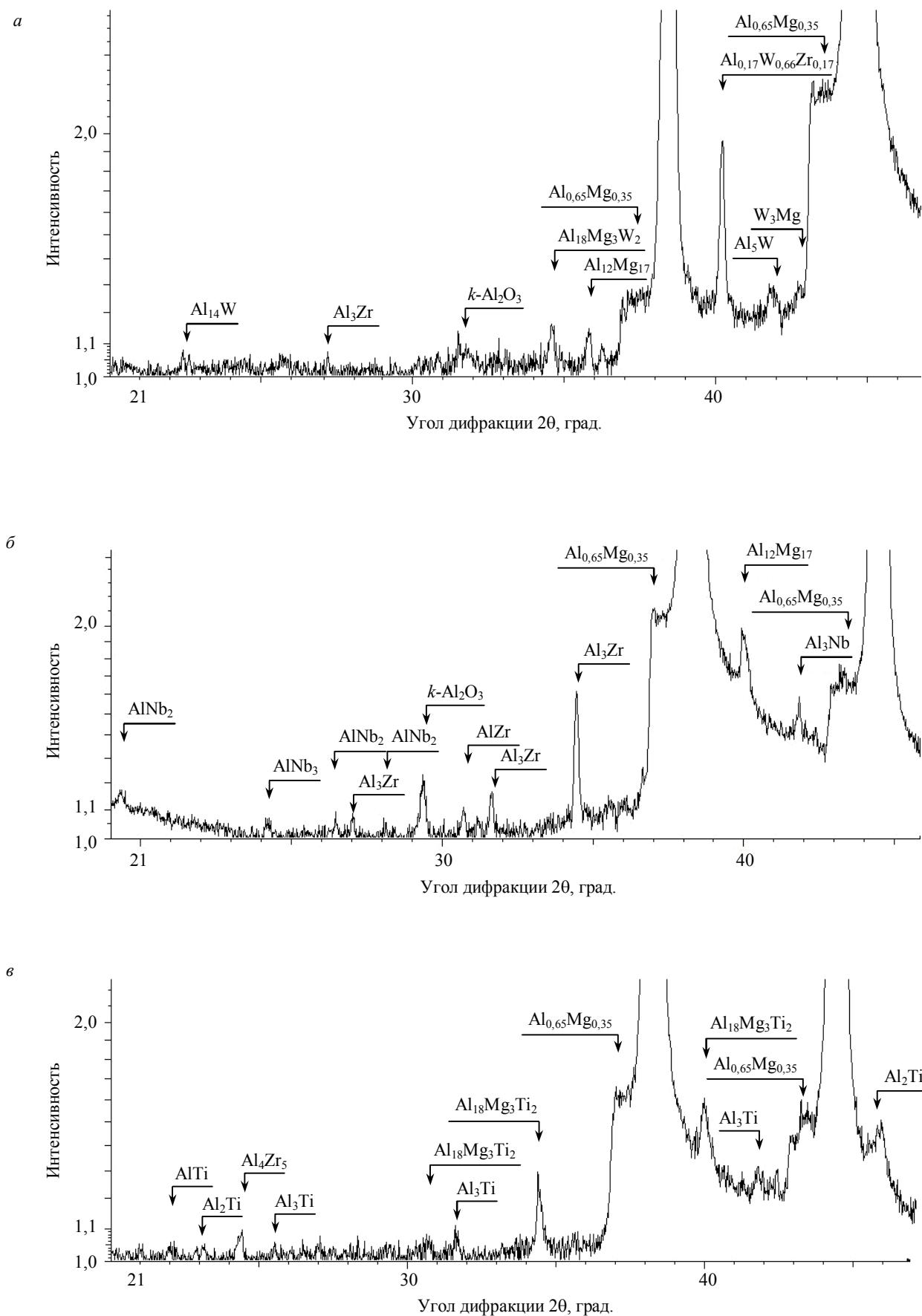


Рис.3. Дифрактограмма образца состава: *а* – Al–5Mg–1,2Zr–0,5W; *б* – Al–5Mg–1,2Zr–0,5Nb; *в* – Al–5Mg–1,2Zr–0,5Ti; *г* – Al–5Mg–1,2Zr–0,5Hf; *д* – Al–5Mg–1,2Zr–1Hf; *е* – Al–5Mg–1,2Zr–2Hf

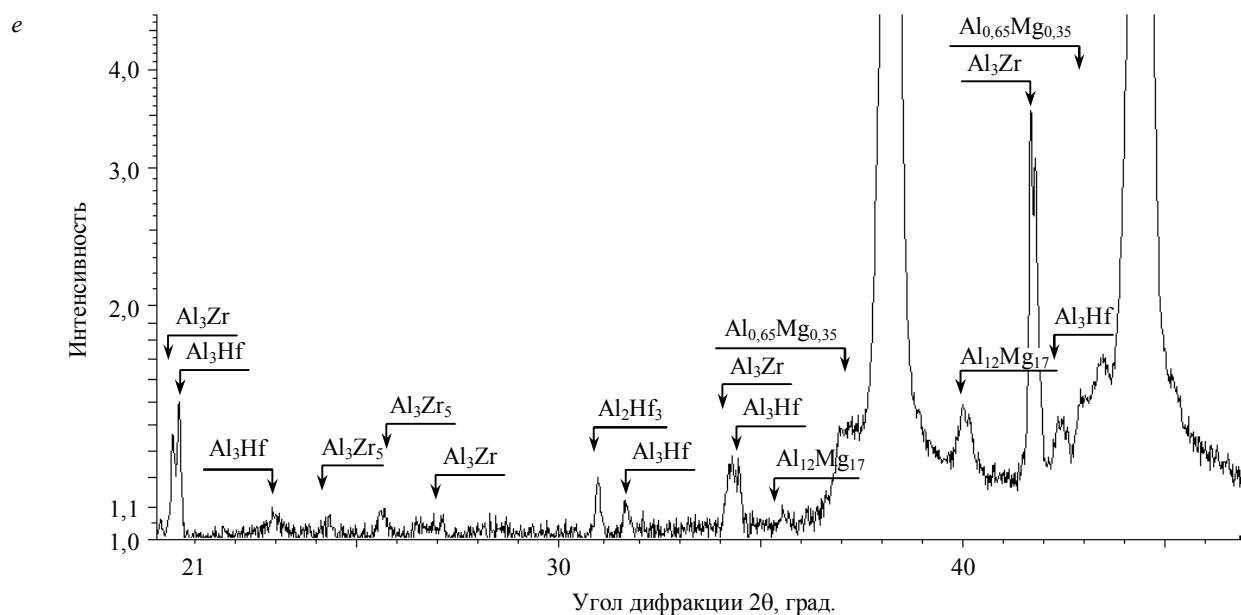
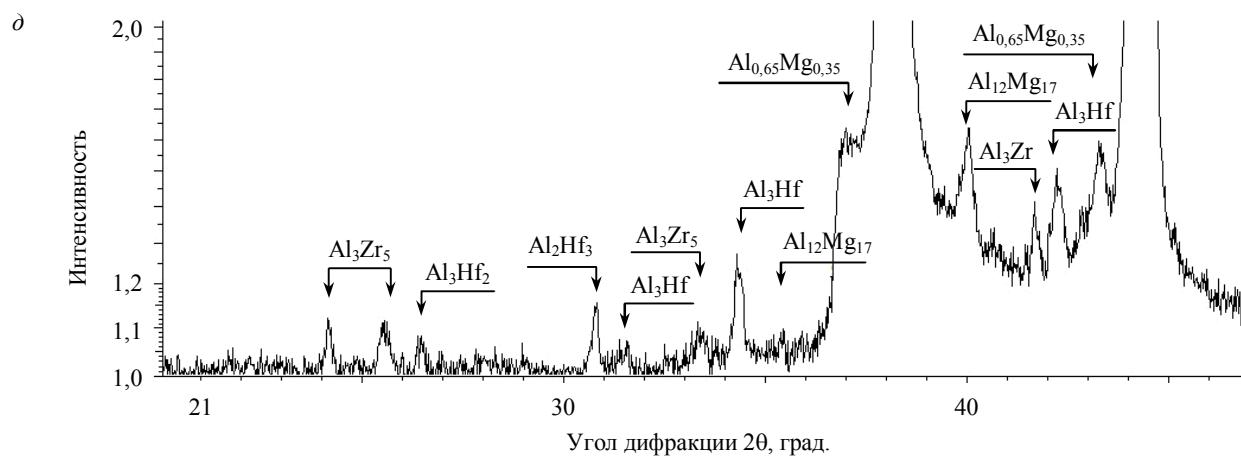
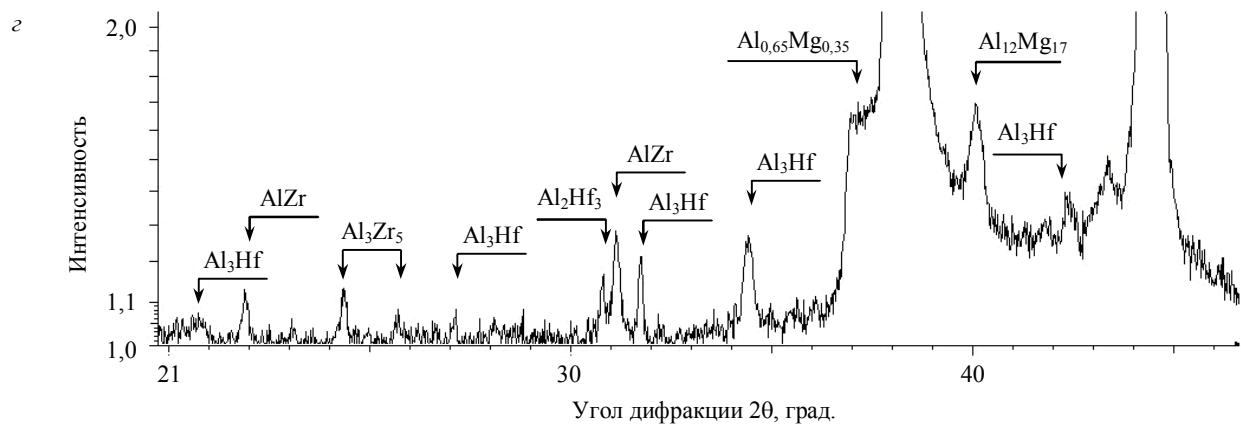


Рис.3. Окончание



Аналогично предыдущему образцу в сплаве с добавкой Nb присутствуют интерметаллиды Al_3Zr , $AlZr$, $Al_{13}Mg_7$ ($Al_{0,65}Mg_{0,35}$), $Al_{12}Mg_{17}$. Ниобий входит в состав соединения Al_3Nb , а также интерметаллид $AlNb_2$ (рис.3, б).

В системе с добавкой Ti присутствуют соединения $Al_{13}Mg_7$ ($Al_{0,65}Mg_{0,35}$), Al_4Zr_5 , Al_3Ti , $Al_{18}Mg_3Ti_2$. В отличие от остальных сплавов, в этой системе отсутствует соединение $Al_{12}Mg_{17}$, а также интерметаллиды Al_2Ti и $AlTi$ (рис.3, в).

Гафний входит в состав интерметаллидов Al_3Hf и Al_3Hf_2 , а также соединение Al_2Hf_3 (рис.3, г-д). Так, для образца с 2 % по массе Hf матрица представляет собой сплав системы Al – Mg , а интерметаллид имеет химический состав $Al_{20}Zr_6Hf$. Согласно результатам РФА, это соединение представляет собой смесь интерметаллидов Al_3Zr_5 , Al_3Hf , Al_3Hf_2 , Al_2Hf_3 и Al_3Zr .

Результаты качественного рентгенофазового анализа для всех изученных сплавов обобщены в табл.2. Из таблицы следует, что при быстром охлаждении расплава образуются интерметаллидные соединения, отсутствующие в равновесной системе того же состава.

Таблица 2

Результаты рентгенофазового анализа сплавов

Состав, % по массе				Обнаруженные интерметаллиды	
Al	Mg	Zr	X	Образуются независимо от условий охлаждения [10]	Образуются только при быстром охлаждении
93,3	5,0	1,2	0,5 W	Al_3Zr , Al_5W	Al_4W , W_3Mg , $Al_{18}Mg_3W_2$, AlW_4Zr
93,3	5,0	1,2	0,5 Nb	$AlZr$, Al_3Zr , Al_3Nb	$AlNb_2$
93,3	5,0	1,2	0,5 Ti	Al_4Zr_5 , Al_3Ti , $Al_{18}Mg_2Ti_3$	$AlTi$, Al_2Ti
93,3	5,0	1,2	0,5 Hf	Al_3Zr_5 , Al_3Hf , $AlZr$	Al_2Hf_3
92,8	5,0	1,2	1 Hf	Al_3Zr_5 , Al_3Hf , Al_3Hf_2	Al_2Hf_3
91,8	5,0	1,2	2 Hf	Al_3Zr_5 , Al_3Hf , Al_3Hf_2	Al_2Hf_3 , Al_3Zr

Выводы. Кристаллизация сплавов системы Al – Mg – Zr – X с высокими скоростями охлаждения приводит к изменению фазового состава и структуры материала. В результате настоящего исследования изучено влияние быстрого охлаждения на структуру сплавов системы Al – Mg – Zr – X . Установлено, что быстрое охлаждение расплавов системы Al – Mg – Zr – X приводит к образованию новых интерметаллидных фаз, отсутствующих в равновесной системе.

Образцы, полученные при быстром охлаждении расплава, могут быть описаны как дисперсионно-упрочненные материалы, в которых матрица – алюминиевый сплав, упрочнитель – равномерно распределенные интерметаллидные частицы. В зависимости от легирующего компонента изменяется размер этих частиц (от 200 нм при легировании Hf и W до 1,2–1,5 мкм при легировании Ti и Nb). Объемная доля интерметаллидов варьируется от 2,3 % для сплава с 0,5 % по массе до 12,8 % для сплава с 2 % по массе Hf.

На примере сплава с гафием показано, что с увеличением содержания легирующего компонента (от 0,5 до 2 % по массе) возрастает объемная доля интерметаллидных включений (от 5 до 12,8 %). При этом их форма и средний размер остаются неизменными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев А.И. Металловедение алюминия и его сплавов: Справочник / А.И.Беляев, О.С.Бочвар, Н.Н.Буйнов. М.: Металлургия, 1983. 280 с.
2. Глазер А.М. Аморфно-нанокристаллические сплавы / А.М.Глазер, Н.А.Шурыгина. М.: Физматлит, 2013. 450 с.
3. Добаткин В.И. Гранулируемые алюминиевые сплавы / В.И.Добаткин, В.И.Елагин. М.: Металлургия, 1981. 176 с.
4. Казакевич Г.С. Металлические композиционные материалы / Ленинградский политехнический институт. Л., 1989. 64 с.
5. Колачев Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б.А.Колачев, В.И.Елагин, В.А.Ливанов / МИСИС. М., 1999. 416 с.
6. Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и области применения / В.Г.Гопиенко, С.Ю.Петрович, В.П.Черепанов, И.Б.Грищенко, В.А.Баранов / Под ред. А.И.Рудского. СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. 356 с.
7. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Под ред. Ф.И.Квасова, Г.Б.Строганова, И.Н.Фридляндра. М.: Металлургия, 1979. 640 с.



8. Особенности микроструктуры быстроохлажденных чешуек из сплавов системы Al–Mg–Zr–X / Д.И.Буделовский, С.Ю.Петрович, В.А.Липин, И.К.Боричева, В.Д.Андреева, А.Л.Шахмин // Технология легких сплавов. 2016. № 3. С. 53-57.
9. Полмеар Я. Легкие сплавы: от традиционных до нанокристаллов. М.: Техносфера, 2008. 463 с.
10. Попова М.В. Прогрессивные способы повышения свойств алюминиевых сплавов / М.В.Попова, Н.В.Кибко; Сибирский государственный индустриальный университет. Новокузнецк, 2012. 153 с.
11. Растворная электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж.Гоулдстейн, Д.Ньюбери, П.Эчлин, Д.Джой, Ч.Фиори, Ф.Лифшин. М.: Мир, 1984. 303 с.
12. Судзуки К. Аморфные металлы / К.Судзуки, Х.Фудзимори, К.Хасимото. М.: Металлургия, 1987. 328 с.

Авторы: Д.И.Буделовский, инженер, *lmpa2010-new@mail.ru* (ООО «Вириал», Санкт-Петербург, Россия), С.Ю.Петрович, зав. лабораторией, *lmpa2010-new@mail.ru* (Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия), В.А.Липин, д-р техн. наук, зав. кафедрой, *vadim.lipin@ktm.ru* (Высшая школа технологий и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия).

Статья принята к публикации 11.09.2017.