

Исследование кинетики образования метастабильных фаз в закаленных сплавах Al–Mg–Si

© А.А. Васильев, Н.Л. Кузьмин, А.С. Груздев

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vasilyev_aa@mail.ru

(Поступила в Редакцию 27 января 2011 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования кинетики образования метастабильных фаз при распаде пересыщенных твердых растворов закаленных сплавов Al–Mg–Si. Исследование процесса при низких температурах (18–85°C) выполнено методом измерения электросопротивления, а при температурах в интервале 120–220°C — с помощью измерения модуля Юнга акустическим методом. Метод измерения модуля Юнга, отличающийся высокой точностью, позволил отчетливо разделить последовательные стадии распада, обусловленные формированием зон Гинье–Престона, частиц $\text{pre-}\beta''/\beta''$ - и β' -фаз. На основании полученных данных по характерным длительностям стадий процесса при разных температурах проведены расчеты эффективных энергий активации. Показано, что благодаря эффекту долгоживущих закалочных вакансий энергия активации процесса образования и эволюции частиц β'' -фазы оказывается существенно ниже энергии активации диффузии атомов легирующих элементов в равновесных условиях. Эта энергия близка к энергии активации миграции комплекса $v + \text{Mg}$ и, согласно полученным результатам, составляет 0.58 eV.

1. Введение

В последние годы дисперсионно-твердеющие сплавы Al–Mg–Si(–Cu) (серия 6XXX) вызывают повышенный интерес исследователей в связи с их расширяющимся использованием в автомобильной промышленности [1–3]. При распаде пересыщенного твердого раствора закаленных сплавов Al–Mg–Si имеет место следующая последовательность выделений: атомно-вакансионные кластеры → зоны Гинье–Престона (ЗГП) → частицы $\text{pre-}\beta''/\beta''$ -фаз → β' -фазы → частицы β -фазы (фаза Mg_2Si). Практическое значение этих сплавов стимулирует интенсивные экспериментальные исследования сложного процесса формирования фазовых выделений при старении [1–3], а также развитие количественных моделей для описания эволюции системы образующихся частиц и сопутствующего упрочнения [4–10]. Построение моделей, адекватно учитывающих природу отмеченных процессов, требует обоснованного выбора значений ряда физических параметров, контролирующих их кинетику. Одним из наиболее важных параметров такого типа является эффективная энергия активации диффузии (ЭАД) атомов легирующих элементов, которая в рассматриваемых сплавах существенно определяется наличием избыточных закалочных вакансий.

Известно, что закалочные вакансии сильно влияют на кинетику формирования выделений упрочняющих фаз в сплавах Al–Mg–Si. Например, они полностью определяют так называемую быструю реакцию, наблюдаемую при естественном старении этих сплавов [11]. За время данной реакции часть закалочных вакансий исчезает на структурных дефектах, но их основная доля оказывается захваченной атомно-вакансионными кластерами ($v\text{–Mg–Si}$) и низкотемпературными ЗГП [11,12], сохра-

няясь таким образом в объеме материала. При искусственном старении значительное количество избыточных вакансий „выживает“ вплоть до стадий выделения частиц $\text{pre-}\beta''/\beta''$ -фаз. Можно полагать, что эти „долго живущие“ вакансии являются причиной низких значений эффективных энергий активации процесса (ЭАП) преципитации, получаемых для этих стадий. Так, согласно результатам недавних исследований [13], на стадиях формирования ЗГП и частиц β -фаз ЭАП соответственно в 1.5 и 2.8 раза ниже энергии активации диффузии атомов Mg (1.25 eV) и Si (1.22 eV) в равновесных условиях [14]. Дополнительная причина низких значений ЭАП на этих стадиях может быть обусловлена эффектом сравнительно высоких движущих сил, физика которого проанализирована в работе [15].

В настоящее время при моделировании дисперсионного упрочнения сплавов Al–Mg–Si используют весьма разные значения ЭАД. Например, во многих моделях используется величина ~ 1.35 eV, близкая к ЭАД атомов Mg и Si в равновесных условиях [4,7–9]. Такие высокие значения обсуждаемой энергии являются причиной значительного различия формы экспериментальных и предсказываемых кривых дисперсионного упрочнения [4,9]. Гораздо более низкие и, видимо, более реалистичные величины ЭАД, равные 0.69 [5,6] и 0.73 eV [10], используются в других моделях.

В настоящей работе представлены данные систематического экспериментального исследования кинетики образования метастабильных фаз при распаде пересыщенных твердых растворов закаленных сплавов Al–Mg–Si, проведенного в широком интервале температур методами измерения электросопротивления, модуля Юнга и предела текучести. Кроме этого, приведены и проана-

лизированы результаты расчетов энергии активации на разных стадиях изучаемого процесса.

2. Экспериментальные процедуры

Экспериментальное изучение кинетики образования метастабильных фаз при распаде пересыщенных твердых растворов (далее для краткости используется термин „старение“) было проведено для сплавов следующих составов: 0.71 Mg–0.72 Si (A1), 0.76 Mg–0.96 Si (A2), 0.73 Mg–1.15 Si (A3), 1.17 Mg–1.17 Si (A4) (mass %). Перед исследованием старения образцы выдерживались в течение 1 h при 530°C и закаливались в воде комнатной температуры (~ 18°C). Основные исследования искусственного старения сплавов при температурах в интервале 120–220°C были выполнены путем измерения сопутствующих изменений модуля Юнга акустическим методом. Дополнительное изучение рассматриваемого процесса при 160° было проведено путем измерения предела текучести при растяжении образцов, подвергнутых выдержкам разной длительности. Низкотемпературное старение было исследовано в интервале температур 18–65°C с помощью измерения электросопротивления.

В экспериментах по измерению модуля Юнга использовались прямоугольные образцы размером 4 × 10 × 180 mm. Модуль такого образца связан с резонансной частотой его изгибных колебаний f простым уравнением [16,17]: $E = \alpha_f f^2$, где α_f — постоянный коэффициент, величина которого определяется массой и размерами образца. Для данного образца относительное изменение модуля, обусловленное старением материала в течение времени t при температуре T , может быть представлено как

$$\Delta E(t; T)/E_0 \equiv \delta E(t; T) = (f(t; T)^2 - f_0^2)/f_0^2, \quad (1)$$

где E_0 и f_0 — исходные значения модуля и частоты соответственно, $\Delta E(t; T)$ и $f(t; T)$ — прирост модуля и частота после старения. Резонансная частота изгибных колебаний измерялась с высокой точностью (~ 10⁻⁴ Hz) по методике, описанной в работах [17–19]. Начальная частота для всех образцов была близка к 400 Hz.

Относительное изменение модуля в процессе старения при данной температуре измерялось на одном образце. При этом все измерения проводились при комнатной температуре. В связи с этим после каждой дополнительной выдержки при температуре старения образцы охлаждались до температуры измерений в воде. Далее образцы помещались в печь, где они после нагрева до температуры старения выдерживались в течение некоторого промежутка времени. Расчет эффективного времени старения образцов с учетом вкладов их нагревов проводился по ранее описанной методике на основании экспериментально определенных кинетических кривых нагрева [18,19].

Предел текучести измерялся при комнатной температуре на разрывной машине Zwick/Roel с использованием

стандартных образцов. При этом значение предела текучести сплавов после их старения в течение заданного времени рассчитывалось путем усреднения соответствующих данных, полученных для двух-трех образцов.

Измерения удельного электросопротивления были выполнены на проволочных образцах. Для минимизации эффекта температуры измерения проводились при температуре жидкого азота. Старение образцов в этом случае проводилось в воде соответствующей температуры.

3. Результаты экспериментального исследования старения сплавов и их обсуждение

Результаты измерений роста электросопротивления при низких температурах старения (18, 40, 60 и 85°C) представлены на рис. 1. Для всех температур измерения были выполнены только в течение начальной стадии быстрого роста электросопротивления. Таким образом, низкотемпературное старение изучено на стадии быстрой реакции.

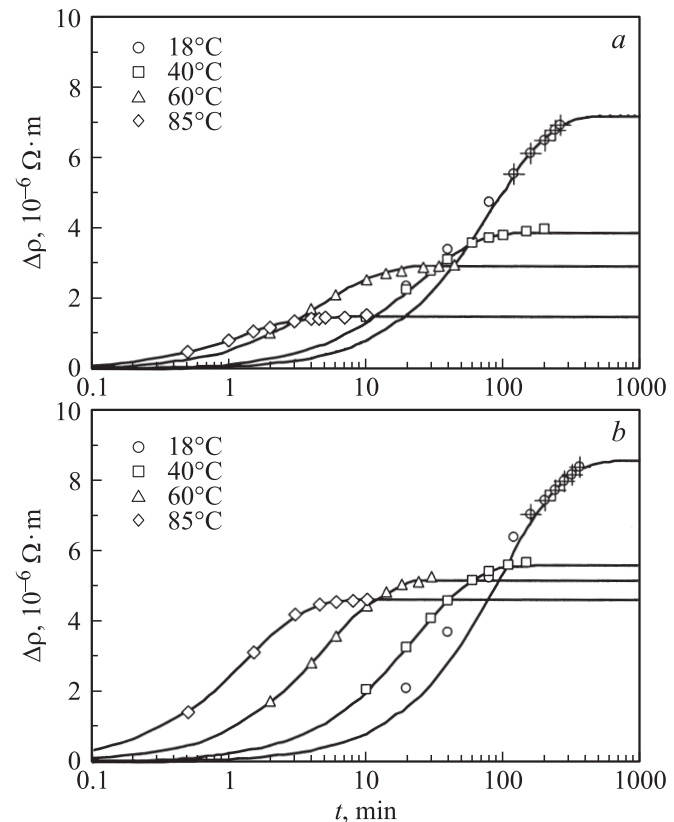


Рис. 1. Изменение удельного электросопротивления в процессе низкотемпературного старения закаленных сплавов A2 (a) и A3 (b). Кривые аппроксимируют экспериментальные данные с помощью уравнения Аврамы. Крестиками помечены экспериментальные точки, полученные для естественно состаренных образцов, которые использованы при определении характерной длительности процесса при 18°C.

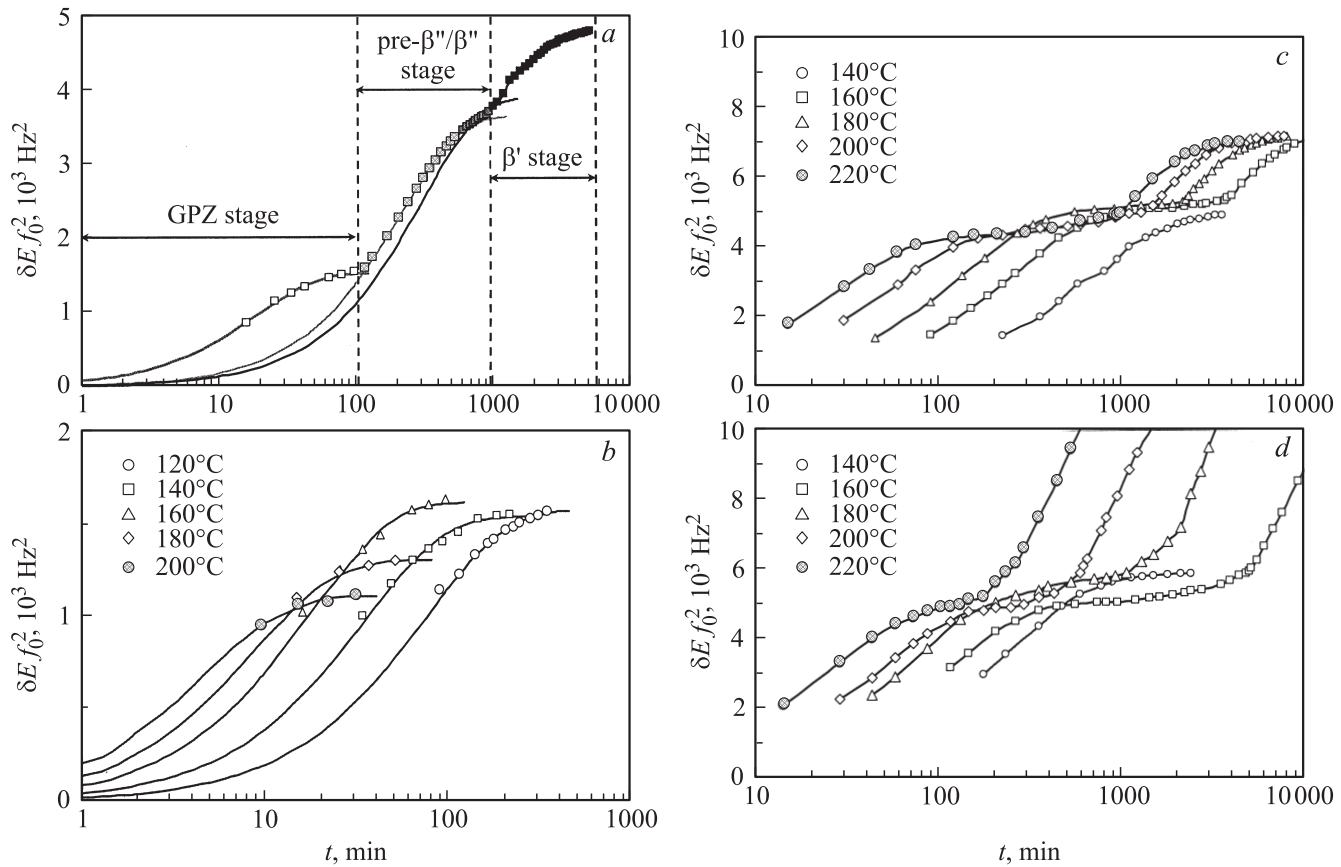


Рис. 2. Изменение величины $\delta E f_0^2$ в процессе изотермического старения при разных температурах. *a* — кривая старения сплава А4 при 160°C , *b* — начальные участки кривых старения сплава А4, соответствующие образованию высокотемпературных ЗГП (GPZ), *c, d* — наборы кривых старения для сплавов А1 и А3 соответственно, построенные без учета вклада нагревов в эффективное время старения. Кривые на частях *a* и *b* аппроксимируют экспериментальные данные с помощью уравнения Аврами.

Некоторые результаты исследования старения с помощью измерений роста модуля приведены на рис. 2. Для иллюстрации характерной формы кривых изменения модуля на рис. 2, *a* представлена кривая, полученная при 160°C для сплава А4. Видно, что процесс старения развивается в три стадии. Можно полагать, что первая стадия обусловлена формированием высокотемпературных ЗГП. Результаты подробного исследования этой стадии для сплава А4 представлены на рис. 2, *b*. На второй стадии старения наблюдается значительный дополнительный прирост модуля. Эта стадия состоит из двух подстадий, более или менее разделенных во времени, первая из которых вносит основной вклад в общий прирост модуля (рис. 2, *a, c, d*; рис. 3). Из рис. 3 видно, что пиковое значение прочности достигается на второй из рассматриваемых подстадий. Принимая во внимание, что в сплавах Al–Mg–Si пик прочности обусловлен выделением частиц $\text{pre-}\beta''/\beta'''$ -фаз [20], вторую стадию роста модуля можно связать с формированием этих выделений. Дополнительный прирост модуля на второй подстадии, обусловленный частицами β'' -фаз, невелик. Это подтверждает известный факт, что частицы $\text{pre-}\beta''/\beta'''$ -фаз близки по своей структуре и свойствам.

Третья из наблюдаемых стадий старения, соответствующая снижению предела текучести сплавов (процесс перестраивания) (рис. 3), приводит к дополнительному существенному росту модуля (рис. 2, *a, c, d*; рис. 3) и связана с образованием частиц β' -фазы.

Все стадии роста модуля завершаются насыщением процесса (плато на кривых), после которого имеет место его дополнительный прирост на следующей стадии. Такое поведение модуля может быть объяснено на основании экспериментальных данных по изменению микроскопического предела текучести, полученных методом амплитудно-зависимого внутреннего трения для сплава А4 [21]. Эти результаты отчетливо показывают, что времена старения, соответствующие достижению плато на кривых роста модуля, совпадают с началом процесса коалесценции в системе сформированных к этому моменту частиц фазовых выделений. В результате коалесценции выживают только наиболее стабильные из частиц (зародыши более устойчивой фазы), которые продолжают расти на следующей стадии процесса за счет растворения менее стабильных частиц. Такая интерпретация природы стадий позволяет объяснить физическую причину отчетливой корреляции поведе-

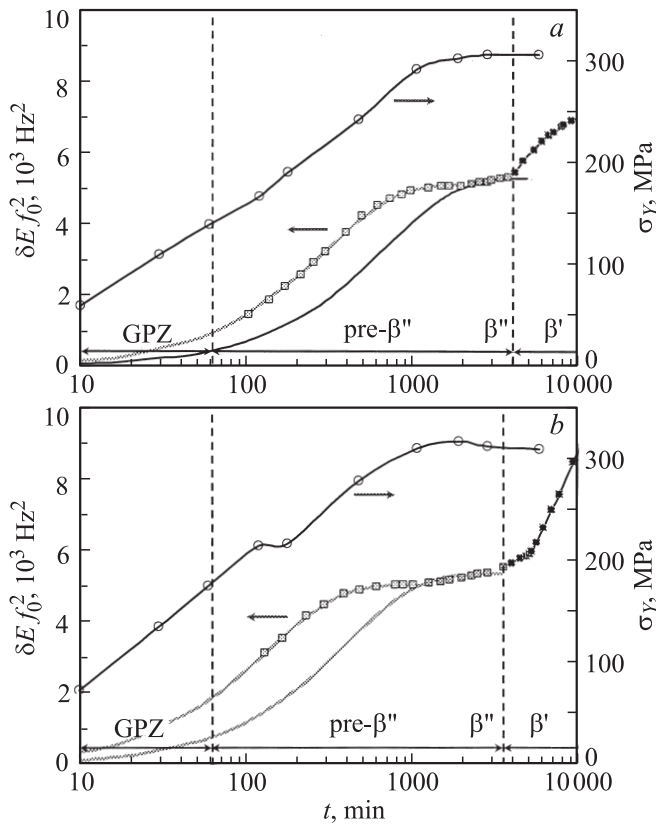


Рис. 3. Кривые изменения величины $\delta E f_0^2$ и предела текучести σ_y в процессе старения при 160°C . *a* — сплав А1, *b* — сплав А3. Нижние кривые аппроксимируют экспериментальные данные с помощью уравнения Аврами.

ния модуля и макроскопического предела текучести (рис. 3).

4. Количественный анализ кинетики старения

Как было отмечено выше, старение образцов, исследуемое с помощью измерений модуля, начиналось с их нагревов в печи до соответствующей температуры. Для заданной температуры старения каждый дополнительный нагрев вносит вклад $\Delta t(T_a)$, различный на разных стадиях процесса, в его эффективное время t_a^* . Этот вклад можно рассчитать следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta t(T_a) &= \int dt_a^*(T) \\ &= \int dt(T) \exp\left(\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T}\right)\right), \end{aligned} \quad (2)$$

где Q — энергия активации процесса на рассматриваемой стадии, а интеграл берется по кривой нагрева. Эффективное время старения можно представить как $t_a^* = t_a + n\Delta t(T_a)$, где t_a — полное время, в течение

которого образец изотермически выдерживался в печи при температуре T_a ; n — число проведенных нагревов. Используемая процедура вычисления $\Delta t(T_a)$ на основании экспериментальных кинетических кривых нагрева подробно описана в работе [18].

Расчеты эффективной ЭАП для различных стадий старения, выявленных с помощью использованных экспериментальных методов, выполнялись стандартным способом на основе данных о длительностях стадий, определенных путем аппроксимации соответствующих участков кривых старения с помощью уравнения Аврами (рис. 1–3)

$$\Delta E(t; T) = \Delta E_{\max}(T) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right) \right\}, \quad (3)$$

где $\Delta E_{\max}(T)$ — уровень насыщения прироста модуля на рассматриваемой стадии, а $\tau(T)$ — ее характерная длительность.

Прежде чем перейти к анализу результатов, рассчитаем энергии активации миграции комплексов вакансии с атомами магния и кремния: $v + \text{Mg}$ и $v + \text{Si}$. Известно, что энергию активации диффузии $E_d^{I_s}$ для атомов замещения I_s можно представить в виде $E_d^{I_s} = E_m^{v+I_s} + E_f^v - E_b^{v+I_s}$, где $E_m^{v+I_s}$ и $E_b^{v+I_s}$ — соответственно энергии миграции и связи комплекса $v + I_s$, E_f^v — энергия образования вакансии. Полагая, что $E_d^{\text{Mg}} = 1.25 \text{ eV}$, $E_d^{\text{Si}} = 1.22 \text{ eV}$ [14] и $E_b^{v+\text{Mg}} = -0.02 \text{ eV}$, $E_b^{v+\text{Si}} = 0.08 \text{ eV}$ [22], $E_f^v = 0.69 \text{ eV}$, для искоемых энергий получим $E_m^{v+\text{Mg}} \cong 0.58 \text{ eV}$, $E_m^{v+\text{Si}} \cong 0.45 \text{ eV}$. Таким образом, комплекс $v + \text{Si}$ является более подвижным (особенно при низких температурах), чем комплекс $v + \text{Mg}$.

ЭАП при низких температурах старения, рассчитанные для сплавов А2 и А3 на основании характерных длительностей быстрой реакции при разных температурах, $\tau_{\text{QR}}(T)$, оказались практически одинаковыми (рис. 4, *a*). Средняя величина этой энергии составляет около 0.59 eV , что незначительно превышает $E_m^{v+\text{Mg}}$. Полученное низкое значение ЭАП представляется понятным, поскольку концентрация избыточных закалочных вакансий на порядки превышает их термодинамически равновесную концентрацию. Поэтому энергия активации соответствующего процесса старения должна совпадать с энергией активации миграции наименее подвижного комплекса $v + I_s$. Важно отметить, что зависимость $\ln(\tau_{\text{QR}}(T))$ от T^{-1} является с высокой точностью линейной во всем интервале исследованных температур (рис. 4, *a*). Принимая во внимание это обстоятельство, можно заключить, что очень небольшое различие между ЭАП и $E_m^{v+\text{Mg}}$ свидетельствует о низком барьере зарождения для кластеров $v\text{—Mg—Si}$ и низкотемпературных ЗП [15]. Этот вывод представляется оправданным ввиду высокого пересыщения твердого раствора, обеспечивающего большую движущую силу его распада, и низкой энергии поверхности раздела когерентных выделений с алюминиевой матрицей.

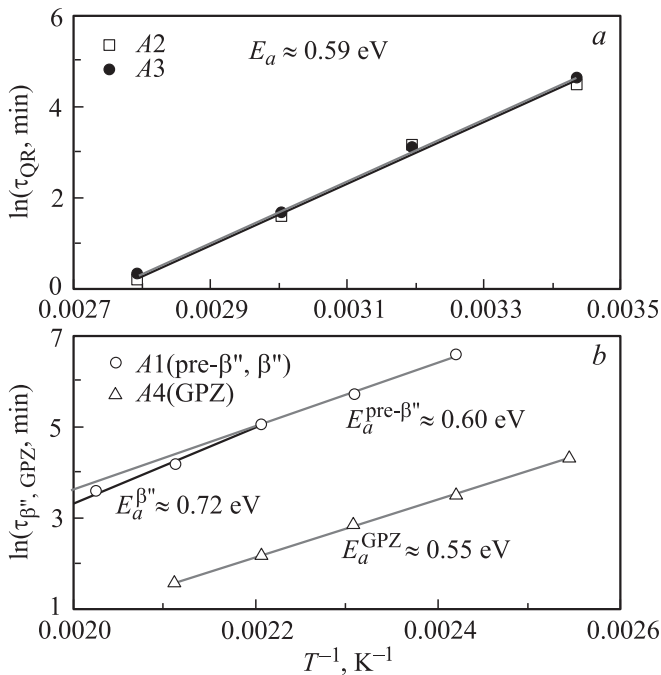


Рис. 4. Результаты расчета эффективных энергий активации E_a процесса precipitation на основании характерных длительностей его стадий τ_{QR} , τ_{GPZ} , $\tau_{\beta''}$ при различных температурах. *a* — данные, полученные методом измерения электросопротивления для сплавов A2 и A3, *b* — данные, полученные путем измерения модуля Юнга для сплавов A1 и A4.

Длительность быстрой реакции экспоненциально уменьшается с ростом температуры старения (рис. 4, *a*). Например, при 120°C ее длительность для сплава A2 не превышает одной минуты. Аналогичная ситуация имеет место и для других сплавов. Поэтому при измерениях изменений модуля сплава A4 при высоких температурах данная реакция заканчивается в процессе первого нагрева образца даже при 120°C . Соответственно можно заключить, что первая стадия старения, выявленная этими измерениями, обусловлена формированием высокотемпературных ЗПП (рис. 4, *a, b*). Образование этих ЗПП происходит на фоне растворения атомно-вакансионных кластеров и низкотемпературных ЗПП, что сопровождается высвобождением захваченных ими вакансий и обеспечивает высокий уровень вакансионного пересыщения. Этот момент совместно с линейностью зависимости $\ln \tau_{\text{GPZ}}$ от T^{-1} позволяет сделать вывод, что низкая энергия активации (0.55 eV) на рассматриваемой стадии (рис. 4, *b*) обусловлена эффектом долгоживущих закалочных вакансий.

Перейдем к результатам расчета ЭАП на второй стадии процесса старения, обусловленной формированием частиц $\text{pre-}\beta''/\beta''$ -фаз. Точное определение характерной длительности второй подстадии осложняется малым приростом модуля и прогрессирующим сближением характерных времен рассматриваемых подстадий с ростом

температуры старения (рис. 2, *a, d*; рис. 3). Поэтому рассмотрим только результаты вычисления ЭАП, полученные для первой, четко выраженной подстадии.

Усредненные по всему интервалу исследованных температур значения ЭАП для сплавов A1, A2, A3 и A4 равны соответственно 0.66, 0.57, 0.42 и 0.53 eV. Значения этих энергий, вычисленные для интервала относительно высоких температур ($180 \leq T \leq 220^\circ\text{C}$), превосходят соответствующие энергии, полученные для более низких температур. Например, для сплава A1 эти энергии равны 0.72 и 0.60 eV (рис. 4, *b*).

Согласно ранее полученным результатам [21], образование частиц $\text{pre-}\beta''/\beta''$ -фаз происходит на фоне растворения относительно менее стабильных высокотемпературных ЗПП, сопровождаемого высвобождением захваченных ими вакансий. Этот процесс обеспечивает сохранение высокой концентрации свободных вакансий, что совместно с действием механизма вакансионного насоса [23] является причиной низкой ЭАП.

Таким образом, на основании проведенного анализа можно заключить, что в условиях высокого пересыщения вакансиями эффективная энергия активации процесса диффузионного переноса атомов легирующих элементов, Q_I , контролирующего выделение метастабильных фаз в сплавах Al–Mg–Si, должна совпадать с энергией миграции комплекса $v + \text{Mg}$ (медленный комплекс): $E_m^{v+\text{Mg}} \cong 0.58 \text{ eV}$. Это значение эффективной энергии активации диффузии можно обоснованно использовать при количественном моделировании процессов выделения метастабильных упрочняющих фаз как в закаленных низколегированных сплавах Al–Mg–Si (серия 6XXX), так и в силуминах, вплоть до времен старения, соответствующих образованию частиц $\text{pre-}\beta''/\beta''$ -фаз.

5. Заключение

Проведенное экспериментальное исследование кинетики образования метастабильных фаз при распаде пересыщенных твердых растворов закаленных сплавов Al–Mg–Si подтвердило высокую информативность метода акустического измерения сопутствующего изменения модуля Юнга. Благодаря высокой точности этот метод позволяет отчетливо разделить все стадии распада, обусловленные образованием последовательности метастабильных фазовых выделений, включая выделения практически важных $\text{pre-}\beta''/\beta''$ -фаз. Количественный анализ полученных данных показал, что в сплавах рассматриваемой системы избыточные закалочные вакансии сохраняются в структуре материала вплоть до стадии коалесценции в системе частиц β'' -фазы. Благодаря эффекту долгоживущих закалочных вакансий энергия активации процесса образования и эволюции частиц β'' -фазы оказывается существенно ниже энергии активации диффузии атомов легирующих элементов в равновесных условиях. Эта энергия близка к энергии

активации миграции комплекса $v + \text{Mg}$ и, согласно полученным результатам, составляет 0.58 eV.

Авторы выражают благодарность А.Г. Кадомцеву и А.Ю. Кипятковой за проведение исследования кинетики низкотемпературного старения методом измерения удельного электросопротивления.

Список литературы

- [1] A.K. Gupta, D.J. Lloyd, S.A. Court. *Mater. Sci. Eng. A* **316**, 11 (2001).
- [2] S. Esmacili, X. Wang, D.J. Lloyd, W.J. Poole. *Met. Mater. Trans. A* **34**, 751 (2003).
- [3] M.J. Couper, N.C. Parson. *Aluminium Alloys. Their Phys. Mechan. Properties* **1**, 98 (2008).
- [4] H.R. Shercliff, M.F. Ashby. *Acta Met. Mater.* **38**, 789 (1990).
- [5] А.А. Васильев, Ю.Ф. Титовец, Б. Бухмаер. *Изв. вузов. Цв. металлургия* **2**, 36 (1997).
- [6] А.А. Васильев, Н.Л. Кузьмин, А.С. Груздев. *Изв. вузов. Цв. металлургия* **3**, 29 (1997).
- [7] O.R. Myhr, Ø. Grong. *Acta Mater.* **48**, 1605 (2000).
- [8] O.R. Myhr, Ø. Grong, S.J. Andersen. *Acta Mater.* **49**, 165 (2001).
- [9] S. Esmacili, X. Wang, D.J. Lloyd, W.J. Poole. *Acta Mater.* **51**, 3467 (2003).
- [10] S. Esmacili, D.J. Lloyd. *Acta Mater.* **53**, 5257 (2005).
- [11] C. Panseri, T. Federighi. *J. Inst. Met.* **94**, 99 (1966).
- [12] T. Federighi, G. Thomas. *Phil. Mag.* **7**, 127 (1962).
- [13] A. Gaber, M.A. Gaffar, M.S. Mostafa, E.F. Abo Zeid. *J. Alloys Comp.* **429**, 167 (2007).
- [14] Y. Du, Y.A. Chang, B. Huang, W. Gong, Z. Jin, H. Xu, Z. Yuan, Y. Liu, Y. He, F.Y. Xie. *Mater. Sci. Eng. A* **363**, 140 (2003).
- [15] M.V. Berkenpas, J.A. Barnard, R.V. Ramanujan, H.I. Aaronson. *Scripta Met.* **20**, 323 (1986).
- [16] В.А. Челноков, Н.Л. Кузьмин, А.А. Васильев, Ю.Ф. Титовец. *Изв. вузов. Цв. металлургия* **6**, 32 (1997).
- [17] В.А. Челноков, Н.Л. Кузьмин, А.А. Васильев, Ю.Ф. Титовец, Б. Бухмаер. *Завод. лаб. Диагностика материалов* **3**, 18 (1997).
- [18] А.А. Васильев, Н.Л. Кузьмин, В.А. Челноков, Х.-Ч. Ли. *МИТОМ* **1**, 38 (2007).
- [19] A.A. Vasilyev, C.-H. Lee, N.L. Kuzmin. *Mater. Sci. Eng. A* **485**, 282 (2008).
- [20] C.D. Marioara, S.J. Andersen, J. Jansen, H.W. Zandbergen. *Acta Mater.* **51**, 789 (2003).
- [21] N.L. Kuzmin, A.A. Vasilyev, V.A. Chelnokov. *Proc. SPAS, NTDSC'99*, F20 (1999).
- [22] C. Wolverton. *Acta Mater.* **55**, 5867 (2007).
- [23] H. Kahn, L.A. Girifalco. *Acta Met.* **14**, 749 (1966).