

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.715

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК Sc И Zr НА МИКРОСТРУКТУРУ СПЛАВА Al–Mg–Si С ИЗБЫТКОМ КРЕМНИЯ ПРИ МНОГОСТУПЕНЧАТОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2024 г. Е. В. Арышенский^{a, b, *}, М. А. Лапшов^b, Д. Ю. Распосиенко^c,
С. В. Коновалов^{a, b}, А. М. Дриц^b, В. В. Макаров^c

^a Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, Новокузнецк, 654007 Россия

^b Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
Московское шоссе, 34, Самара, 443086 Россия

^c Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: arishenskiy_ev@sibsiu.ru

Поступила в редакцию 24.08.2023 г.

После доработки 16.10.2023 г.

Принята к публикации 05.11.2023 г.

Работа посвящена изучению влияния многоступенчатой термической обработки на формирование микроструктуры сплава серии Al–Mg–Si, легированного скандием и цирконием при соотношении Mg/Si=0.3. Для этого был отлит “базовый” сплав AlMgSi, не содержащий скандия и циркония, и его модификация AlMgSiScZr с добавками данных элементов. Многоступенчатая термообработка сплава AlMgSiScZr состояла из 4-х этапов отжига: 550 °С, 8 ч + 440 °С, 8 ч + 500 °С, 0.5 ч + 180 °С, 5 ч. Для сплава AlMgSi она включала в себя две ступени 550 °С, 8 ч + 180 °С, 5 ч. Исследование микроструктуры сплава AlMgSiScZr проводили в литом состоянии, а также после каждого шага термической обработки с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, сплава AlMgSi – в литом состоянии и после заключительной термообработки. После каждого шага термической обработки измеряли микротвердость исследованных сплавов. Установлено, что в процессе охлаждения слитка в рассматриваемых сплавах образуются крупные интерметаллиды типа $\text{Fe}_2\text{Mg}_7\text{Si}_{10}\text{Al}_{18}$, которые частично растворяются при последующей термообработке. В то же время в сплаве с добавками скандия и циркония на межзеренных границах присутствуют частицы, которые можно отнести либо к $(\text{AlSi})_3\text{ScZr}$, либо к τ (фазе) AlSc_2Si_2 . Следов прерывистого распада пересыщенного скандием твердого раствора при остывании слитка обнаружено не было. Термическая обработка при 550 °С, 8 ч + 440 °С, 8 ч приводит к появлению фазы, которая может являться как AlSc_2Si_2 , так и Al_3SiZr_2 , в то же время наночастицы $(\text{AlSi})_3\text{ScZr}$ не образуются. Нагрев при 500 °С в течение 30 мин позволяет полностью растворить частицы, содержащие магний. На заключительном этапе в исследуемых сплавах образуются частицы β'' (Mg_5Si_6), при этом скандий не оказывает на их формирование существенного влияния.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, авиали, многоступенчатая термообработка, электронная микроскопия, наноразмерные частицы, интерметаллиды, скандий, микротвердость

DOI: 10.31857/S0015323024020067, **EDN:** YPJWMS

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы находят все более широкое применение в различных отраслях современной промышленности благодаря высокой пластичности, коррозионной стойкости, свариваемости и приемлемому уровню прочности [1–3]. Одним из наиболее популярных типов алюминиевых сплавов, называемых авиалиями, является система Al–Mg–Si (6xxx) [4–6]. Основное упрочнение в сплавах данного типа достигается за счет выделения высокодисперсной метастабильной β'' -фазы (Mg_5Si_6), являющейся модификацией

стабильной фазы β (Mg_2Si) [6]. При соотношении Mg/Si=1.73 магний с кремнием полностью реагируют друг с другом, образуя Mg_2Si . Большее содержание кремния приводит к улучшению прочностных свойств за счет возрастания количества и более равномерного распределения частиц β'' [7]. Кроме того, избыток кремния ускоряет процесс их формирования, уменьшая тем самым время старения [8].

С помощью легирования скандием и цирконием можно дополнительно улучшить прочностные свойства алюминиевых сплавов, в том числе и принадлежащих к системе Al–Mg–Si [9]. Добав-

ки скандия в алюминиевые сплавы способствуют значительному повышению удельной прочности, свариваемости, коррозионной стойкости и деформируемости [10]. Высокие механические свойства алюминиевых сплавов с добавками Sc объясняются тем, что в ходе их термической обработки выделяются наноразмерные частицы типа Al_3Sc . Кроме того, скандий является наиболее эффективным модификатором литой структуры [8, 11]. Для термостабилизации частиц Al_3Sc добавляют цирконий [8], который так же уменьшает содержание скандия, необходимое для эффективного измельчения литой структуры [11]. Однако легирование скандием сплавов системы Al-Mg-Si — непростая задача [12]. Это связано с тем, что кремний и скандий склонны к образованию т-фазы AlSc_2Si_2 , которая не является упрочняющей [12]. Образование данной фазы способствует снижению количества скандия, необходимого для формирования упрочняющих частиц Al_3Sc . В [13] сделано предположение, что при содержании Si свыше 0.4 мас.% скандий перестает оказывать упрочняющее воздействие. Однако в сплавах Al-Mg-Si с большим содержанием кремния при добавлении в них скандия и циркония наблюдались частицы типа Al_3Sc , Al_3ScZr и $(\text{AlSi})_3\text{ScZr}$, когерентные и полуккогерентные алюминиевой матрице. Кроме того, в результате легирования скандием и цирконием наблюдалось повышение механических свойств [14, 15, 16, 17]. Отчасти это можно объяснить тем, что в Al-Mg-Si при соотношении $\text{Mg/Si} \geq 1.73$ магний реагирует с большей частью кремния, поэтому последнего становится недостаточно для образования фазы AlSc_2Si_2 . Упрочняющие наночастицы указанного типа наблюдались в том числе и в сплавах с сильным избытком кремния [14, 16, 17, 18]. Также они были найдены в литом состоянии в сплавах с соотношением $\text{Mg/Si}=0.3$ [18]. Это позволяет полагать, что в сплавах с подобным соотношением Mg/Si возможно формирование частиц $(\text{AlSi})_3\text{ScZr}$ уже в процессе последующей термической обработки. Таким образом, существуют предпосылки получения повышенных прочностных свойств за счет скандиевых добавок даже при избытке в сплаве кремния. Однако для этого необходима специальная многоступенчатая термическая обработка, позволяющая сначала выделить частицы $(\text{AlSi})_3\text{Sc}$, а затем — фазу β'' . Например, в [19] для этого предложена четырехступенчатая схема термической обработки. Первый её этап — высокотемпературный отжиг с целью растворения частиц Mg_2Si и $(\text{AlSi})_3\text{ScZr}$. Второй этап — отжиг с целью выделения скандия и циркония в виде частиц $(\text{AlSi})_3\text{ScZr}$. Третий этап — кратковременный высокотемпературный отжиг для растворения, образовавшихся на предыдущем шаге частиц

Mg_2Si . Заключительный этап — искусственное старение для выделения частиц фазы β'' (Mg_2Si).

Особенно интересны для такой многоступенчатой термической обработки сплавы с содержанием Sc меньше 0.07 мас.%. При такой концентрации скандия в процессе высокотемпературного нагрева его можно полностью растворить в алюминиевой матрице. Это дает возможность растворить скандиевокремниевые интерметаллиды, которые могут появиться в результате неравновесной кристаллизации или в ходе прерывистого распада пересыщенного твердого раствора. Таким образом, снижение концентрации скандия увеличит эффективность его применения. Это очень важно, учитывая высокую стоимость данного металла [11].

Цель данной статьи — изучение влияния многоступенчатой термической обработки на формирование микроструктуры и свойств в авиалах с соотношением $\text{Mg/Si}=0.3$ при добавках скандия ≤ 0.07 мас.%.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Для изучения были выбраны сплавы $\text{Al0.3Mg1Si0.05Sc0.15Zr}$ и базовый Al0.3Mg1Si (далее сплав AlMgSiScZr и AlMgSi соответственно). Исследование химического состава проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии при помощи детектора ARL 3460 в диапазоне энергий 0–10 кэВ (энергетическое разрешение детектора составляет 122 эВ), испытания проводили по ГОСТ 25086. Химический состав отражен в табл. 1, погрешность измерений составляла от 0.002 до 0.03 мас.% в зависимости от содержания элемента. Образцы сплавов были отлиты в стальной кокиль для обеспечения скоростей кристаллизации и охлаждения слитка, близких к реальным промышленным условиям [20]. Масса отлитых слитков составила 4.5 кг. В качестве шихты для сплава использовали следующие материалы: алюминий марки А85, магний марки МГ90, лигатура Al12Si , лигатуры Al-Sc2 и Al-Zr5 . Температура литья составляла 720–740 °С. Перед заливкой расплавленного металла в изложницу, его рафинировали карналитовым флюсом, добавляемым из расчета 5 г на 1 кг шихты. Затем с поверхности расплавленного металла удаляли окислы и разливали металл в стальную форму. После кристаллизации слитков

Таблица 1. Химический состав исследуемых сплавов

Сплав	Химический состав, мас. %					
	Mg	Si	Sc	Zr	Fe	Al
AlMgSiScZr	0.32	1.01	0.05	0.16	0.06	Осн.
AlMgSi	0.29	1.02	—	—	0.05	Осн.

извлекали из формы и охлаждали в воде и разреза-
ли на кубики размером 20×20×20 мм.

Литой металл подвергали многоступенчатой
термической обработке. После каждого её эта-
па проводили охлаждение в воде для фиксации
структуры. Для сплава AlMgSiScZr термическая
обработка включала в себя отжиг с целью раство-
рения магния и кремния в твердом растворе при
температуре 550 °С в течение 8 ч выдержки. По-
следующий отжиг – при температуре 440 °С в те-
чение 8 ч для выделения частиц Al₃(Sc, Zr) из алю-
миниевого твердого раствора. Кратковременный
отжиг – при температуре 500 °С в течение 30 мин
с целью повторного растворения, выделившихся
на предыдущем шаге кремния и магния. Заклю-
чительное старение – при температуре 180 °С
в течение 5 ч для выделения β"-фазы. Для спла-
ва AlMgSi проводили отжиг в течение 8 часов при
температуре 550 °С с целью растворения магния
и кремния в пересыщенном твердом растворе
и старение при температуре 180 °С в течение 5 ч
для выделения частиц β".

Параметры термической обработки сведены
в табл. 2.

Таблица 2. Режимы многоступенчатых отжигов спла-
вов AlMgSiScZr и AlMgSi

Сплав	Этапы термической обработки			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
AlMgSiScZr	550 °С 8 ч	440 °С 8 ч	500 °С 30 мин	180 °С 5 ч
AlMgSi	550 °С 8 ч	—	—	180 °С 5 ч

Измерение микротвердости сплавов в ли-
том состоянии и после упрочняющей термиче-
ской обработки проводили на цифровом ста-
ционарном твердомере модели HV-1000 по
методу Микро-Виккерса (испытательное усилие
0.2452 Н). Для исключения влияния границ зерен
и крупных интерметаллидов измерения проводи-
ли в теле зерна.

Зеренную структуру сплавов в литом состоянии
исследовали на оптическом микроскопе CarlZeiss
Axiovert-40 MAT. Подготовка микрошлифов
включала вырезку образцов, механическое шли-
фование, полирование, а также электрополи-
рование во фтороборном электролите состава:
борная кислота – 11 г, фтористо-водородная кис-
лота – 30 мл, вода дистиллированная – 2200 мл.
Для каждого образца методом секущих измеряли
средний размер зерна.

На образцах, обработанных по режимам,
представленным в табл. 3, с помощью сканиру-
ющего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL

6390A определяли размер и изучали химический
состав крупных интерметаллических соедине-
ний ($r > 1$ мкм). Методика подготовки образцов
состояла из механической шлифовки, поли-
ровки и электрополировки. Электрополировку
проводили при температуре 85–110 °С и напря-
жении 10–30 В в электролите следующего соста-
ва: 500 мл H₃PO₄; 300 мл H₂SO₄; 50 г CrO₃; 50 мл
H₂O. Изучение химического состава структур-
ных составляющих методом энергодисперсион-
ной (EDS) спектроскопии при помощи детектора
X–Max 80T в диапазоне энергий 0–10 кэВ (энер-
гетическое разрешение детектора составляет
122 эВ). Для каждой обнаруженной частицы из-
мерения проводили 3 раза, после чего определяли
усредненное значение.

Таблица 3. Образцы, исследуемые при помощи СЭМ

Сплав	Термическая обработка
AlMgSi	Литое состояние 550 °С 8 ч
AlMgSiScZr	Литое состояние 550 °С 8 ч + 440 °С 8 ч + 500 °С 0.5 ч

Изучение тонкой микроструктуры сплавов по-
сле режимов обработки, приведенных в таблице
4, проводили методами электронной просвечи-
вающей микроскопии (ПЭМ) на оборудовании
ЦКП ИФМ УрОРАН на микроскопе высокого
разрешения Tescan G2 30 Twin, оснащенный си-
стемой энергодисперсионного рентгеновского
анализа EDAX, при ускоряющем напряжении
300 кВ с использованием стандартных методик:
светлопольных, темнопольных изображений
и электронной микродифракции. Линейные раз-
меры элементов структуры определяли прямыми
измерениями в плоскости наблюдения. Пробо-
подготовку проводили на аппаратах Metaserv 250,
TenuPol-5, UltratonicDiskCutter, PIPS II инстру-
ментальными методами.

Таблица 4. Образцы, исследуемые при помощи ПЭМ

Сплав	Термическая обработка
AlMgSiScZr	Литое состояние 550 °С 8 ч
	550 °С 8 ч + 440 °С 8 ч
	550 °С 8 ч + 440 °С 8 ч + 500 °С 0.5 ч + 180 °С 5 ч
AlMgSi	Литое состояние 550 °С 8 ч + 180 °С 5 ч

РЕЗУЛЬТАТЫ

Литое состояние

Структура сплава AlMgSi (рис. 1а) из крупных, дендритных зёрен, средний размер которых составляет 1380 мкм. Легирование Sc и Zr позволяет значительно уменьшить средний размер зерна, до 373 мкм (рис. 1б). В тоже время образование не-дендритной равноосной структуры не происходит. Следует отметить, что для её появления при совместном легировании с цирконием необходима концентрация скандия не менее чем 0.2 % [11]. Поэтому содержания скандия 0.05 % недостаточно для формирования равноосной структуры.

В то же время уменьшение размера зерен можно связать в первую очередь с действием циркония, который, согласно [21], при концентрации больше, чем 0.11 %, образует в жидкости первичные интерметаллиды Al_3Zr и служит достаточно эффективным модификатором литой структуры [22].

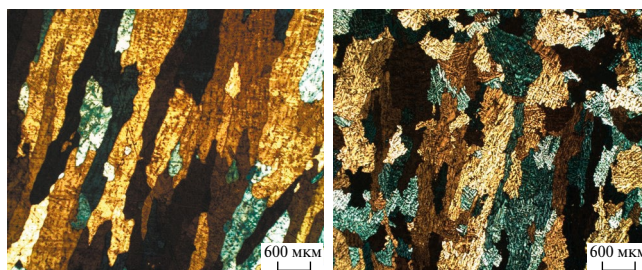


Рис. 1. Изображения зёрновой структуры сплавов, полученные с помощью оптической микроскопии: а – AlMgSi; б – AlMgSiScZr.

На рис. 2 представлены результаты, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. В литом сплаве AlMgSi (рис. 2а) обнаружены железокремниевые частицы, которые, исходя из результатов анализа химического состава, можно отнести к $\text{Fe}_2\text{Mg}_7\text{Si}_{10}\text{Al}_{18}$ (табл. 5, рис. 2в) [23]. Это первичные интерметаллиды, которые образуются в процессе кристаллизации

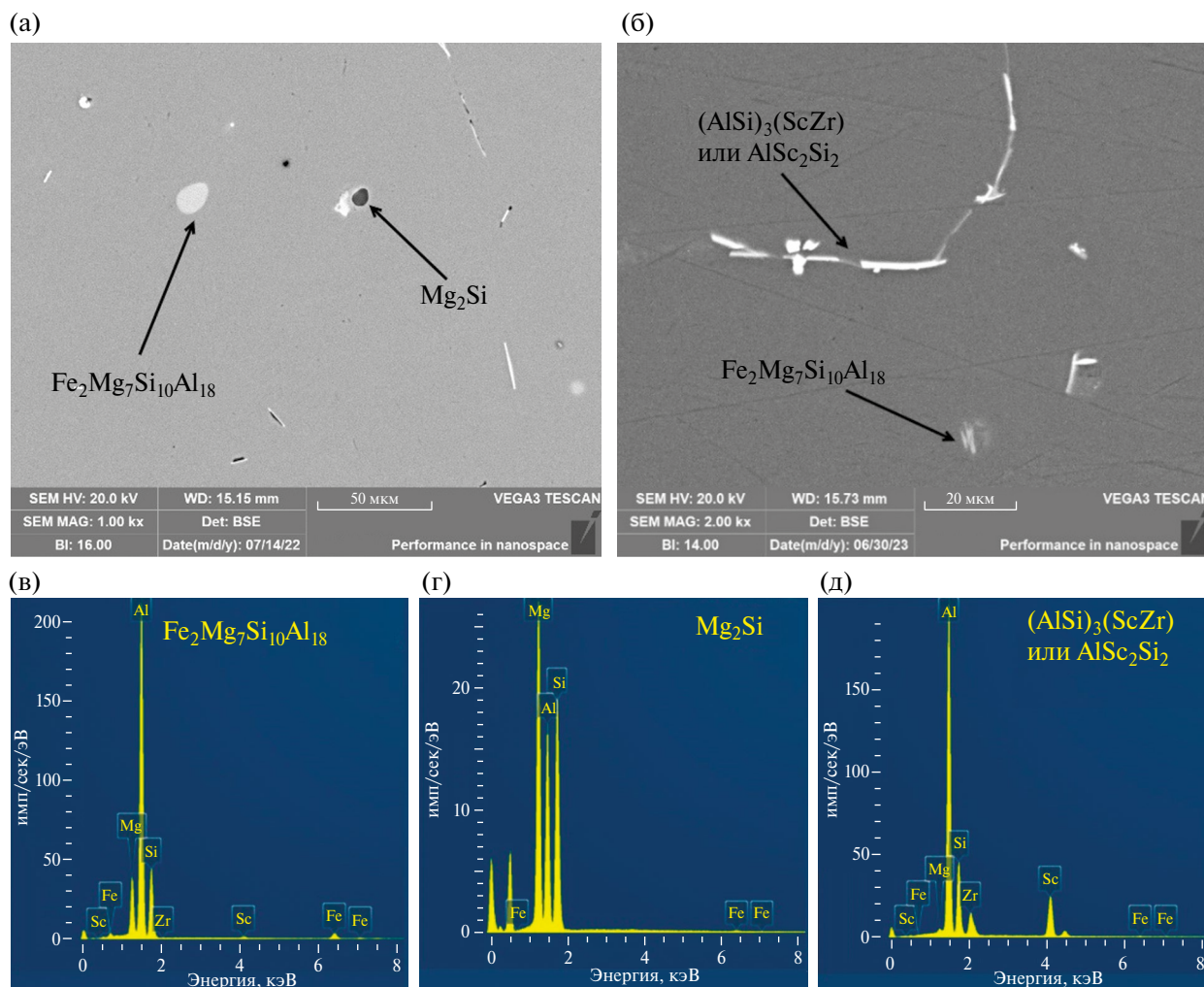


Рис. 2. Результаты СЭМ-исследований сплавов в литом состоянии: а, б – изображения микроstructures сплавов, полученные в обратно рассеянных электронах; в, г, д – EDS-анализ обнаруженных частиц (энергодисперсионная рентгеновская спектрограмма).

Таблица 5. Химический состав предполагаемых частиц, согласно СЭМ

Сплав/ Состояние	Предполагаемая частица	Хим. состав, мас. %					
		Mg	Si	Fe	Sc	Zr	Al
AlMgSi/ Литое состояние	$\text{Fe}_2\text{Mg}_7\text{Si}_{10}\text{Al}_{18}$	10.3	16.49	2.67	—	—	Остальное
	Mg_2Si	32.02	39.34	0.21	—	—	
AlMgSiScZr/ Литое состояние	$\text{Fe}_2\text{Mg}_7\text{Si}_{10}\text{Al}_{18}$	10.45	24.03	2.49	0.36	0.03	
	$(\text{AlSi})_3(\text{ScZr})$ или $\tau(\text{AlSc}_2\text{Si}_2)$	0.71	21.52	0.15	12.19	5.63	
AlMgSi/550 °С 8 ч	$\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$	0.13	16.22	8.02	—	—	
AlMgSiScZr/ 550 °С 8 ч + 440 °С 8 ч + 500 °С 0.5 ч	$\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$	0.16	15.15	11.18	0.79	0.43	

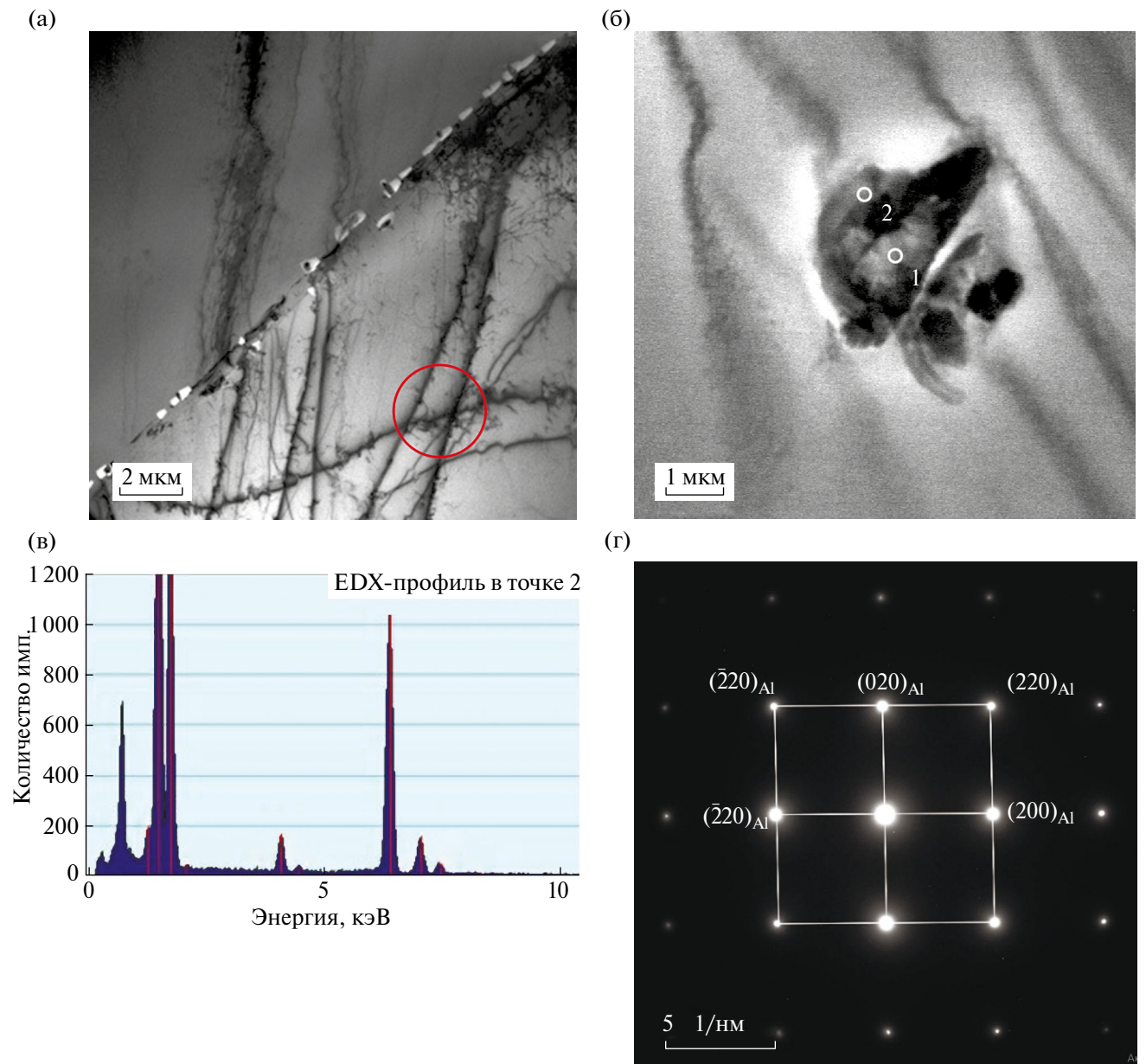


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры сплава AlMgSiScZr в литом состоянии: а – светлопольное изображение; б – светлопольное изображение в режиме сканирования на просвет (STEM); в – спектр характеристического излучения в точке 2 на рисунке 3б; г – микроэлектроннограмма, ось зоны $[001]_{\text{Al}}$ (с области обозначенной кружком на рис. 3а).

и являются типичными для сплавов системы Al–Mg–Si. Обнаруженные частицы характеризуются формой, близкой к равноосной, с диаметром около 20 мкм. Второй тип обнаруженных выделений – частицы, имеющие округлую форму, размером 5–10 мкм, содержащие магний и кремний. Они близки по своему химическому составу к Mg_2Si (табл. 5, рис. 2г) [24, 25].

В сплавах, дополнительно легированных Sc и Zr, также обнаружены крупные интерметаллиды, содержащие железо и кремний (рис. 2б). Они представлены двумя типами морфологии. Первая, шарообразная, характерна для частиц с размером до 30 мкм, находящихся в центре зерна. Второй тип морфологии представлен расположенными на межзеренных границах частицами вытянутой формы длиной до 50 мкм с толщиной 5 мкм. Согласно химическому составу, их с определенной долей вероятности можно отнести к $Fe_2Mg_7Si_{10}Al_{18}$. Кроме того, были обнаружены частицы, содержащие в себе Sc, Zr и Si: они могут быть как первичными $(AlSi)_3(ScZr)$ [26], так и принадлежать к уже упоминавшейся $\tau(AlSc_2Si_2)$ фазе (рис. 2д). Данные частицы характеризуются вытянутой формой, с длиной 100 мкм и толщиной, варьирующейся от 1 до 5 мкм. Данные интерметаллиды не способны к модификации зеренной структуры, так как образуют ободок около межзеренных границ. В тоже время интерметаллиды способствующие измельчению зерна при литье должны быть расположены в центре кристаллитов [22].

В сплаве, содержащем скандий и цирконий, отсутствуют частицы типа Mg_2Si . Этот факт можно объяснить тем, что свободный кремний в первую очередь участвует в образовании частиц типа $(AlSi)_3(ScZr)$ и $\tau(AlSc_2Si_2)$. Можно предположить, что частицы Mg_2Si просто не успевают образовываться. Это происходит из-за того, что слиток находится в благоприятном для их формирования температурном интервале довольно короткое время. Необходимо отметить, что частицы Al_3Zr не были выявлены с помощью методов сканирующей микроскопии. Причина этому может заключаться в том, что данные интерметаллиды имеют большие размеры 30–110 мкм [22], поэтому площадь, на которой проводили сканирование, может быть для их обнаружения недостаточной.

Данные просвечивающей микроскопии показывают, что в исходном литом состоянии структура сплава AlMgSiScZr в объеме зерен является однофазной (рис. 3а). Однако по границам кристаллитов алюминиевого твердого раствора выявляются крупные интерметаллидные частицы кристаллизационного происхождения размером до нескольких микрон (рис. 3б). Энергодиспер-

сионный анализ химического состава включений позволил установить, что в большинстве своем они представляют собой фазы на основе Si. Также было обнаружено, что некоторые из них обогащены атомами Zr и Sc (рис. 3в). Эти данные хорошо коррелируются с теми, что были получены с использованием СЭМ. На микроэлектронограммах, полученных в объеме зерен, рефлексов, соответствующих выделениям вторых фаз, обнаружено не было (рис. 3г). На электронно-микроскопических изображениях структуры сплава визуализируются только единичные дислокации и дислокационные сетки.

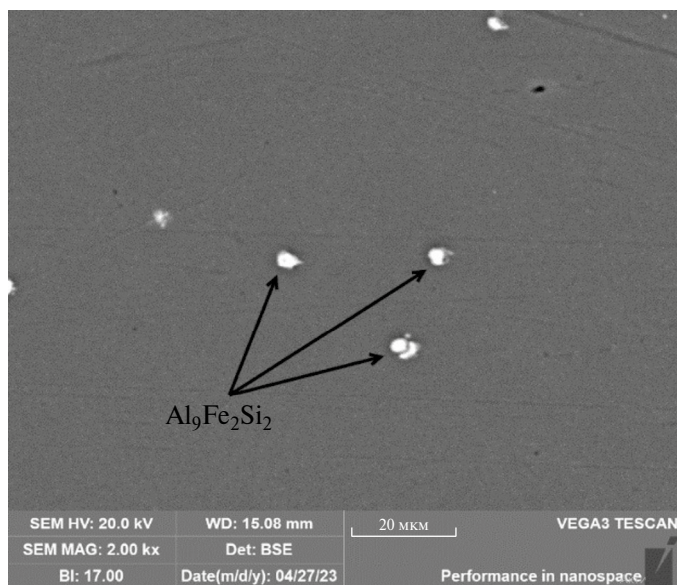
После отжига 550 °С, 8 ч

На рис. 4 представлены результаты СЭМ-исследования для AlMgSi после отжига при температуре 550 °С, 8 ч. Данная температура позволяет полностью растворить магний и частично кремний в пересыщенном твердом растворе. Подтверждение тому – обнаруженные частицы, похожие на $Fe_2Mg_7Si_{10}Al_{18}$, однако в них отсутствует Mg и количество Si значительно меньше. Эти частицы имеют равноосную форму, размер около 5 мкм и, вероятнее всего, имеют формулу $Al_9Fe_2Si_2$ (рис. 4а, б). Они, вероятно, представляют собой остатки $Fe_2Mg_7Si_{10}Al_{18}$, образовавшихся в ходе литья, из которых в ходе высокотемпературного отжига вышел, магний и частично кремний.

Также следует отметить отсутствие частиц типа Mg_2Si , что подтверждает наши предположения о практически полном растворении магния и кремния. Освободившиеся Mg и Si будут задействованы в ходе искусственного старения для образования упрочняющих дисперсных частиц Mg_2Si_6 .

После отжига сплава AlMgSiScZr при 550 °С в течение 8 ч с помощью ПЕМ обнаружены интерметаллиды типа $Al_9Fe_2Si_2$ (рис. 5а, б) [27]. Они, по всей видимости, представляют собой остатки более крупных интерметаллидов $Fe_2Mg_7Si_{10}Al_{18}$, из которых в ходе высокотемпературного отжига вышел магний и частично кремний. Интерметаллиды $Al_9Fe_2Si_2$ наблюдаются по границам зерен в виде грубых пластин шириной более 2 мкм и длиной в десятки микрон. Также обнаружены частицы, которые по своей морфологии можно было отнести к $AlSc_2Si_2$ (рис. 5в, г). Однако наличие в них циркония указывает на фазу Al_3SiZr_2 [28]. Содержание в них скандия объясняется его склонностью вступать в реакцию с кремнием, а также его способностью частично растворяться (около 5%) в алюминиды, содержащих цирконий [9]. Частицы Al_3SiZr_2 (или $AlSc_2Si_2$) выделяются в виде протяженных стержней длиной

(a)



(б)

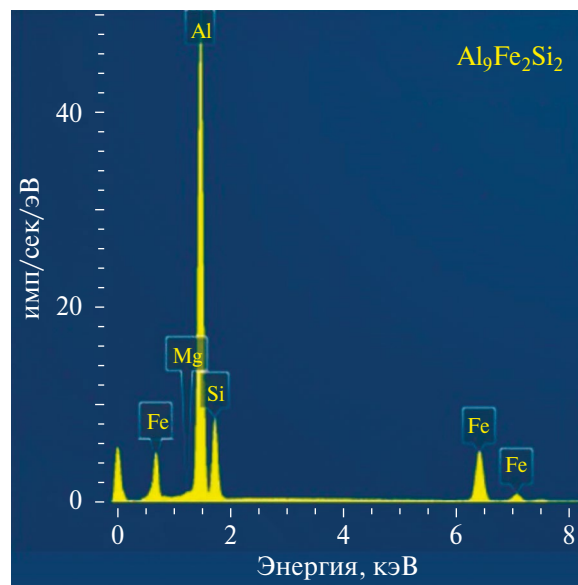


Рис. 4. Результаты СЭМ-исследований сплава AlMgSi после отжига 550°C, 8 ч: а – изображение микроструктуры, полученное в обратно рассеянных электронах; б – EDS-анализ обнаруженных частиц (энергодисперсионная рентгеновская спектрограмма).

от 400 до 1000 нм и диаметром от 50 до 110 нм, отдельные выделения имеют длину до 2.5 мкм (рис. 5д). Спектр, полученный с протяженных частиц, близок представленному на рис. 5г.

Подробный анализ химического состава частиц фазы Al_5SiZr_2 показал, что выделения характеризуются переменным составом. Соотношение концентраций Sc, Zr и Si в них не является постоянной величиной. Например, в более крупных выделениях содержание Si выше. Также в значительном количестве частиц обнаруживаются примеси Fe.

После отжигов 550°C 8 ч + 440°C 8 ч

Отжиг продолжительностью 8 ч при температуре 440°C привел к изменению фазового состава исследуемого сплава AlMgSiScZr. С одной стороны, как и после отжига при 550°C, 8 ч в микроструктуре сплава сохраняются равномерно распределенные в объеме зерен выделения Al_5SiZr_2 , AlSc_2Si_2 в виде стержней длиной 400–2500 нм (рис. 6а, б) и частицы $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$, о причинах появления которых было сказано выше. С другой стороны, дополнительный отжиг при более низкой температуре 440°C приводит к образованию частиц на основе Si в виде пластин в форме многоугольников с размерами 300–700 нм (рис. 6в, г).

Таким образом, можно предположить, что в процессе высокотемпературного отжига 550°C, 8 ч в твердом растворе алюминия устанавливается равновесная концентрация Sc и Zr. Поэто-

му распада при последующем отжиге при пониженной температуре не происходит. Однако, в то же время сохраняется пересыщение Si в составе твердого раствора. Поэтому последующая термообработка приводит к распаду твердого раствора с образованием фазы с кремнием. Также было обнаружено небольшое количество частиц Mg_2Si размером до 1 мкм.

После отжигов

550°C 8 ч + 440°C 8 ч + 500°C 0.5 ч

На рис. 7 представлены результаты СЭМ-исследований для AlMgSiScZr после отжига 550°C, 8 ч + 440°C, 8 ч + 500°C, 0.5ч. Данные сканирующей микроскопии свидетельствуют о том, что после термообработки при температуре 500°C на протяжении 30 мин в структуре все так же наблюдаются уже упоминавшиеся труднорастворимые интерметаллиды, содержащие железо и кремний, типа $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ (рис. 7а, б). Они характеризуются равноосной формой, их размер уменьшился и составляет 2–5 мкм. Это говорит о частичном растворении в алюминиевой матрице элементов, входящих в состав этих интерметаллидов. Также следует отметить, что, как Mg_2Si , так и других частиц с магнием, обнаружено не было. Исходя из этого, можно предположить, что весь магний находится в твердом растворе. Поэтому на следующем этапе термической обработки, т.е. искусственном старении, будет возможность выделить его совместно с кремнием в виде частиц β'' (Mg_2Si_6).

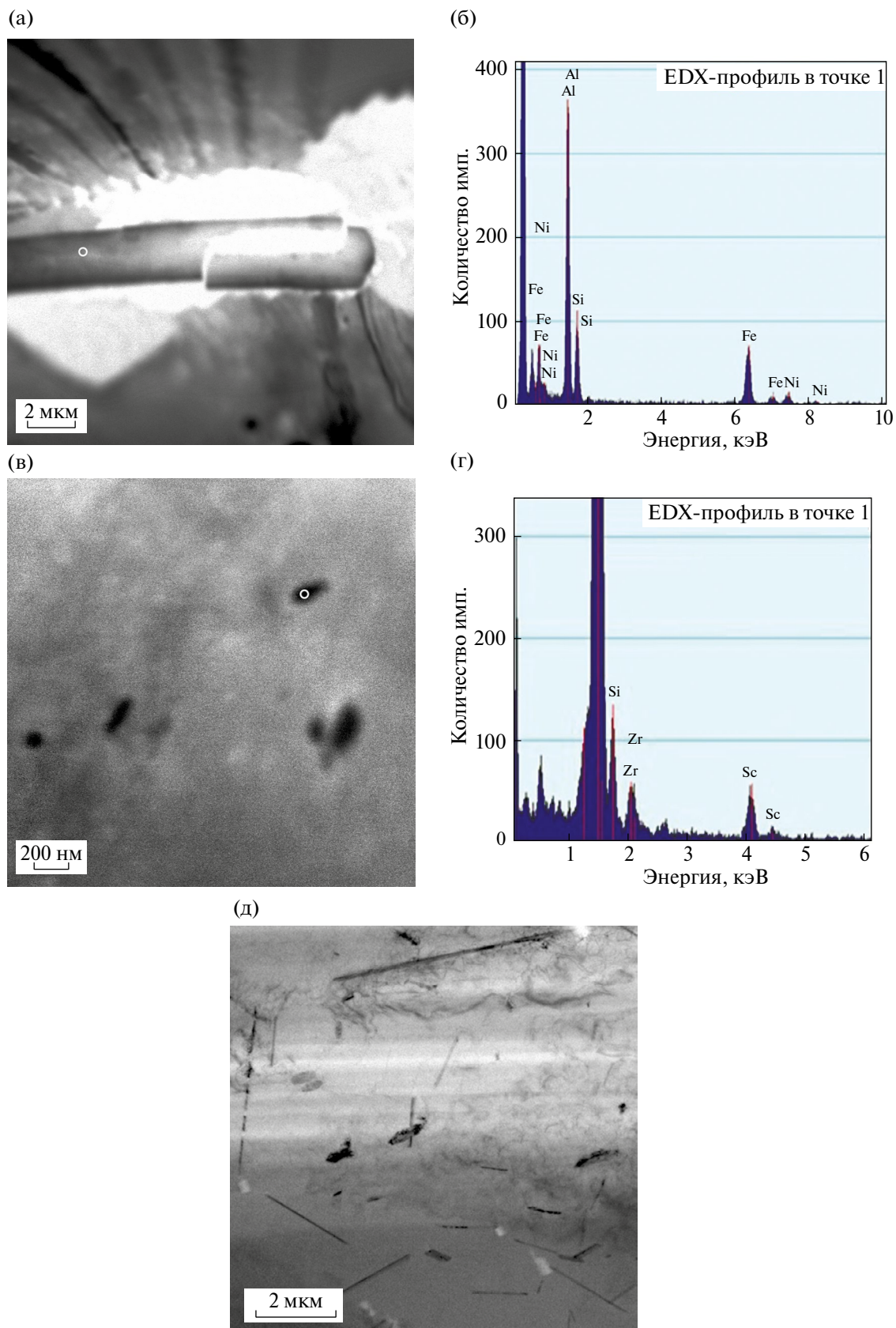


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения микроstructures сплава AlMgSiScZr после отжига 550°C, 8 ч: а, в, д – светопольные изображения в режиме сканирования на просвет (STEM); б, г – спектры характеристического излучения в точке: б – 1 на рис. 5а; г – 1 на рис. 5в.

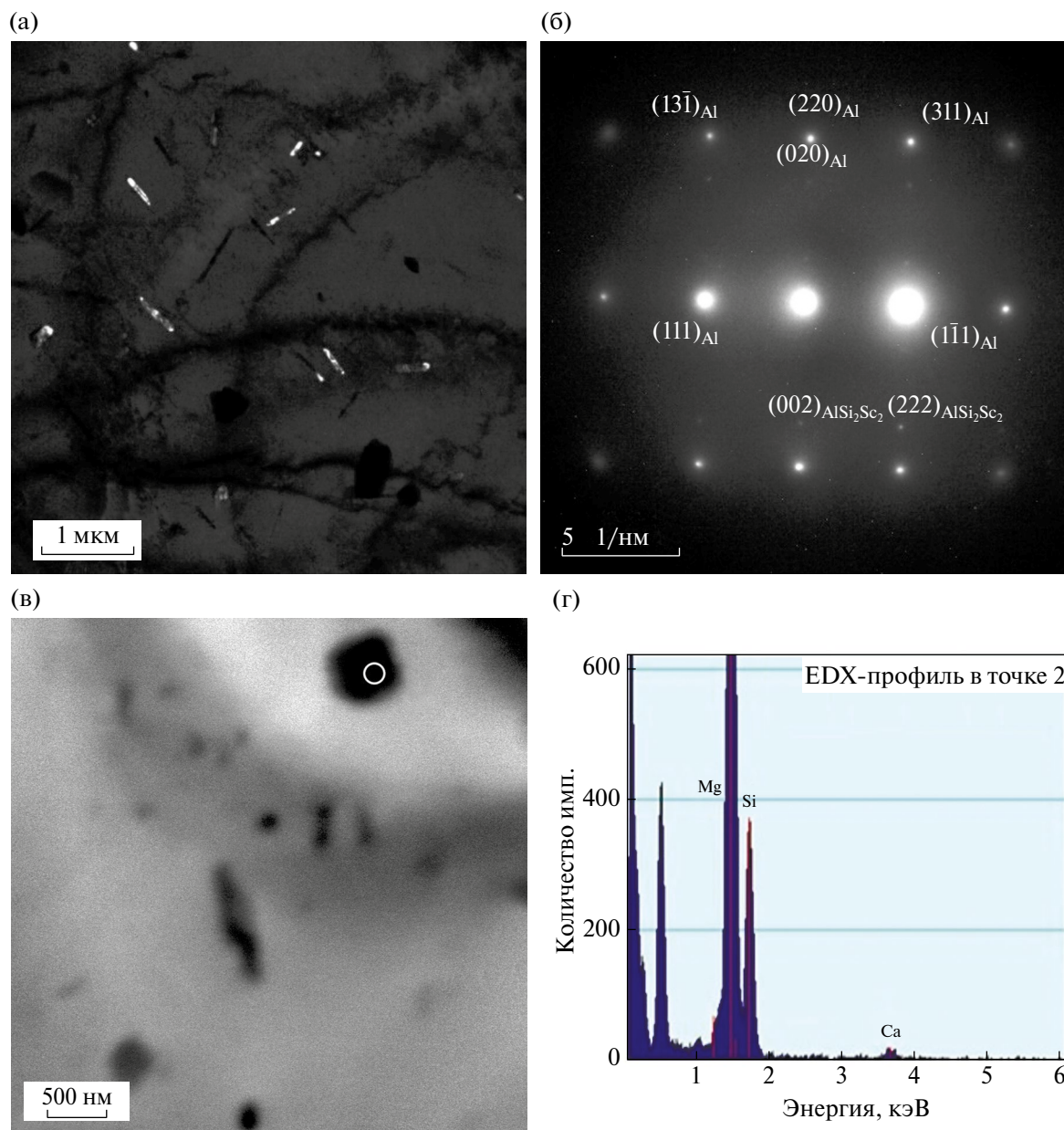


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения микроstructures сплава AlMgSiScZr после отжига 550 °C 8 ч + 440 °C 8 ч: а – темнопольное изображение в рефлексе $(222)_{\text{AlSi}_2\text{Sc}_2}$; б – микроэлектроннограмма, ось зоны $[11\bar{2}]_{\text{Al}}$; в – светлопольное изображение в режиме сканирования на просвет (STEM); г – спектр характеристического излучения в точке 2 на рис. 6в.

**После отжига 550 °C 8 ч + 440 °C 8 ч +
+ 500 °C 0.5 ч + 180 °C 5 ч**

После старения микроstructure сплава представлена крупными стержневидными выделениями фазы Al_3SiZr_2 длиной 400–1000 нм и диаметром 50–110 нм, образовавшимися в процессе отжига при 550 °C (рис. 8а). Спектр, полученный с таких частиц, близок к спектру, представленному на рис. 5г. Следует отметить, что после отжига данные частицы не изменяют свое количество и размеры. При ис-

кусственном старении 180 °C, 5 ч происходит распад пересыщенного твердого раствора с выделением фаз β -типа (Mg_2Si) (рис. 8). Данные высокодисперсные выделения, расположенные в плоскости снимка или по нормали к ней вдоль взаимно перпендикулярных направлений $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$, однородно распределены по всему объему матрицы и характеризуются высокой плотностью распределения в пространстве. Подобные выделения представляют собой зоны Гинье–Престона (ЗГП), образующиеся в виде очень тонких игл длиной до 20 нм и диамет-

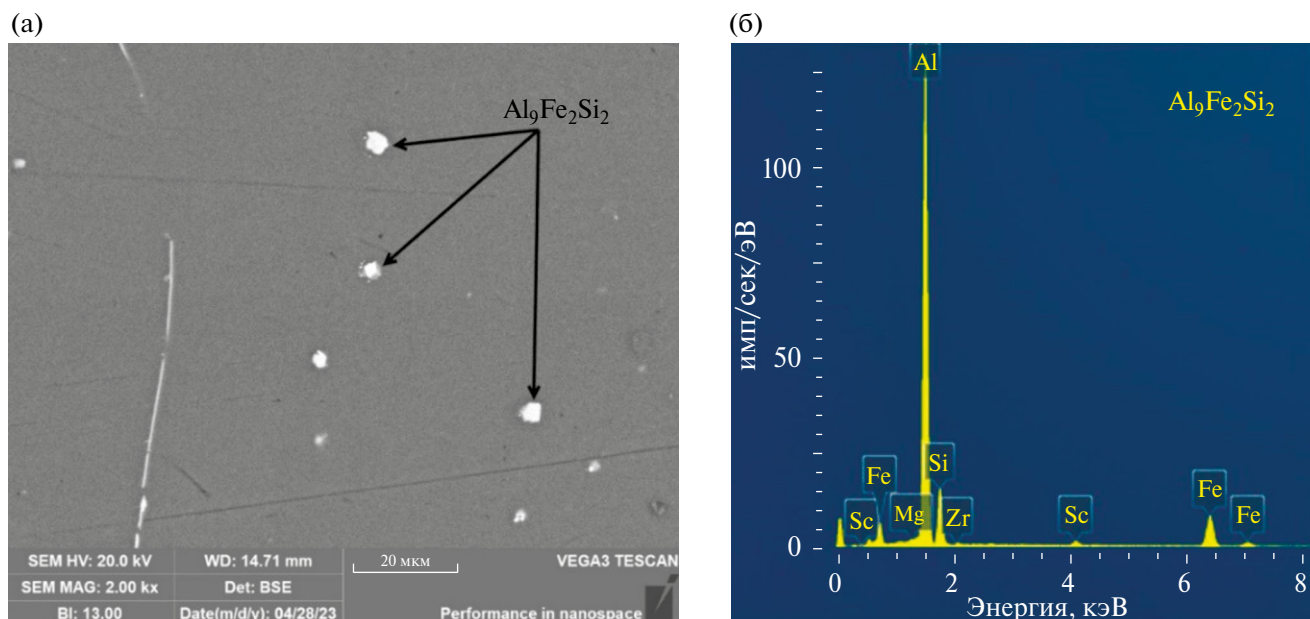


Рис. 7. Результаты СЭМ-исследований сплава AlMgSiScZr после многоступенчатого отжига: 550°C , 8 ч + 440°C , 8 ч + 500°C , 0.5 ч: а — изображение микроstructures, полученное в обратно рассеянных электронах; б — EDS-анализ обнаруженных частиц (энергодисперсионная рентгеновская спектрограмма).

ром 1–3 нм, и более крупные частицы фазы β'' (рис. 8б). Отметим, что согласно многочисленным литературным данным: к ЗГП относят равноосные выделения диаметром 1–3 нм или в виде игл длиной до 20 нм и диаметром 1–3 нм, к β'' -фазе — более грубые частицы длиной 30–100 нм и диаметром 4 и более нм [29–31].

Образование высококогерентных ЗГП приводит к появлению на изображениях микроstructures характерного контраста в виде двух дуг вокруг игл, обусловленного полями упругих напряжений. Последние возникают из-за несоответствия кристаллических решеток алюминиевой матрицы и выделений. В сплаве AlMgSiScZr

β'' -фаза выделяется в виде игл или очень тонких реек, характеризующихся длиной 70–120 нм и диаметром (шириной) до 5 нм (рис. 8в). Увеличение размеров частиц β'' не приводит к потере их когерентности с алюминиевой матрицей, о чем свидетельствует сохранение характерного контраста.

В сплаве AlMgSi при высокотемпературном отжиге происходит выделение фаз на основе Si в виде многоугольников неправильной формы размерами до 300 нм (рис. 9а). При искусственном старении 180°C , 5ч образуются высокодисперсные игловидные выделения ЗГП и β'' -фазы (рис. 9б, в). В целом, после старения структу-

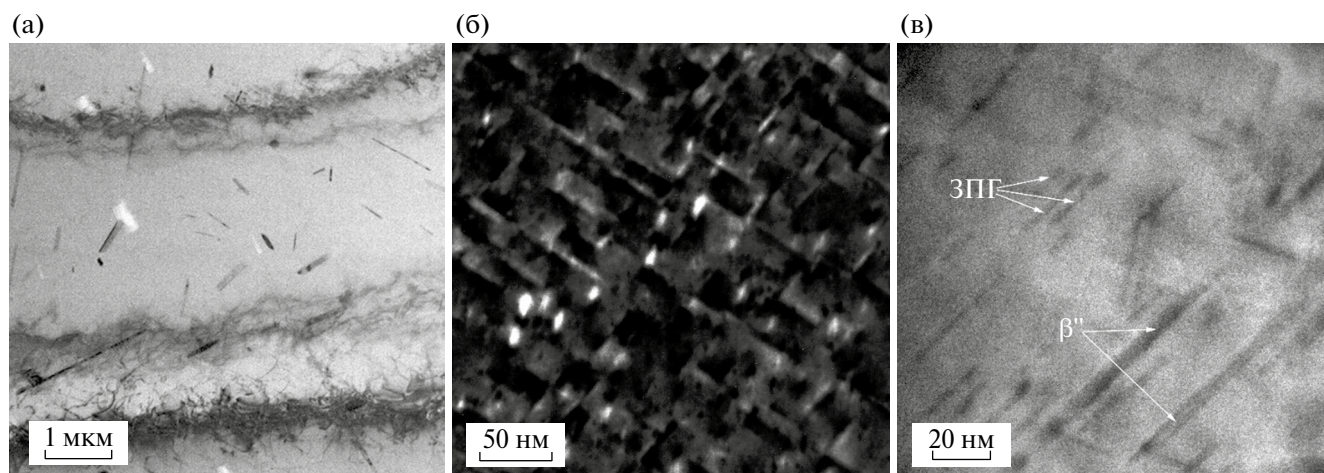


Рис. 8. ПЭМ-изображения микроstructures сплава AlMgSiScZr после многоступенчатого отжига: 550°C , 8 ч + 440°C , 8 ч + 500°C , 0.5 ч + 180°C , 5 ч: а — светопольное изображение в режиме сканирования на просвет (STEM); б — темнопольное изображение в рефлексе $(212)\beta''$; в — светопольное изображение.

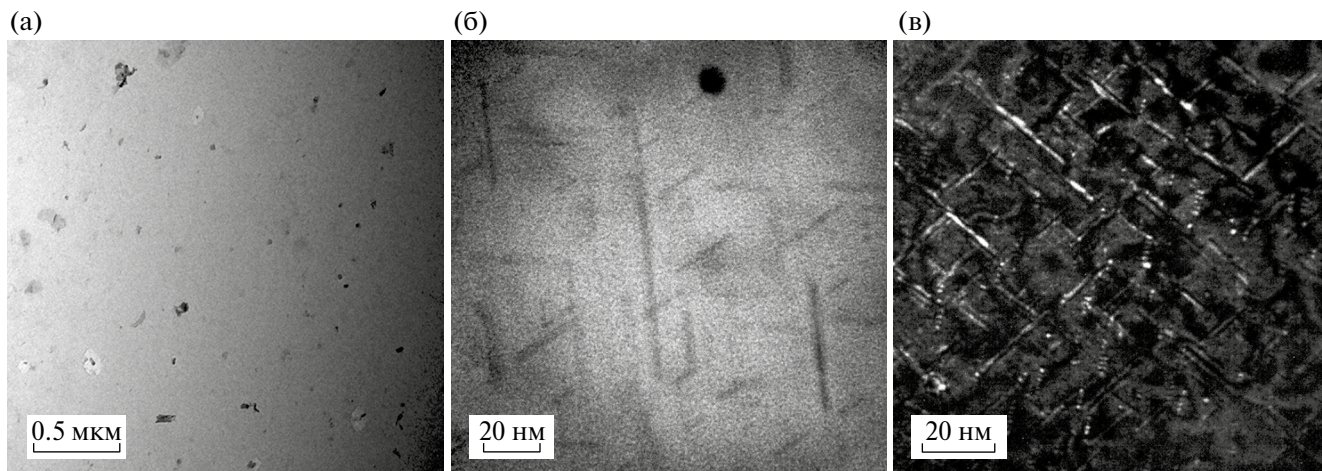


Рис. 9. Электронно-микроскопические изображения микроstructures сплава AlMgSi после отжига: 550 °С, 8 ч + 180 °С, 5 ч: а, б – светлопольные изображения; в – темнопольное изображение в рефлексах фаз.

ра сплава AlMgSi схожа со структурой сплава AlMgSiScZr после четырехступенчатой термообработки.

ОБСУЖДЕНИЕ

В литом состоянии в обоих сплавах наблюдается схожая микроструктура, однако добавление Sc и Zr приводит к появлению интерметаллидов вдоль межзеренных границ. Образование данных первичных интерметаллидов ведет к уменьшению концентрации Sc и Zr в твердом растворе и, как следствие, к снижению объемной доли упрочняющей фазы Al_3Sc . По всей видимости, данные интерметаллиды представляют собой неравновесную эвтектику. При термической обработке они постепенно уменьшаются в размерах, но полного растворения не происходит. Несмотря на наличие описанных выше частиц в литом состоянии, часть переходных элементов растворяется в алюминиевой матрице.

На рис. 10 отображены значения микротвердости в литом состоянии, а также после термической обработки рассматриваемых сплавов. В результате твердорастворного упрочнения в литом сплаве AlMgSiScZr наблюдаются повышенные значения микротвердости по сравнению с литым сплавом AlMgSi. Также повышение прочностных свойств литого сплава AlMgSiScZr можно объяснить уменьшением размера зерна, в соответствии с законом Холла-Петча [32]. При дальнейшей термической обработке выделяется нежелательная фаза Al_3SiZr_2 , наличие скандия в которой объясняется тем, что последний склонен соединяться с кремнием. После отжига при 550 °С количество, размеры и морфология данной фазы существенно не меняются.

В процессе искусственного старения β'' -фаза и ЗГП в обоих сплавах выделяются в достаточ-

ном объеме. Это вызывает упрочнение в сплаве AlMgSiScZr на 29 HV, а в сплаве AlMgSi – на 34 HV. Таким образом, можно предположить, что в обоих случаях происходит растворение магния в пересыщенном твердом растворе, и содержания магния достаточно для формирования β'' -фазы.

В то же время первая ступень термической обработки сплава AlMgSiScZr, заключающаяся в отжиге при 550 °С в течение 8 ч, неспособна растворить неравновесные частицы на основе циркония, содержащие в себе также скандий. В результате содержания скандия становится недостаточно для формирования упрочняющих частиц Al_3ScZr в ходе отжига сплава AlMgSiScZr при температуре 440 °С. Поэтому роста прочности, вызываемого этими частицами, не наблюдается.

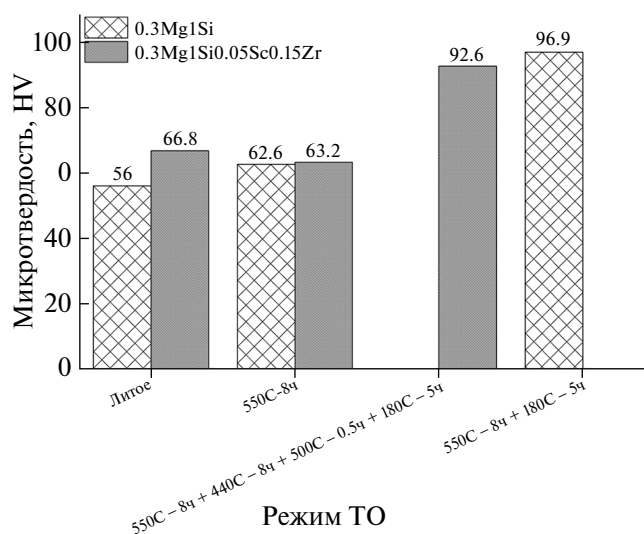


Рис. 10. Микротвердость сплавов AlMgSi и AlMgSiScZr в литом состоянии и после термической обработки.

Таблица 6. Фазовые превращения, происходящие в ходе термической обработки

Сплав	Состояние				
	Литое	550 °C 8 ч	550 °C 8 ч + 440 °C 8 ч	550 °C 8 ч + 440 °C 8 ч + 500 °C 0.5 ч	550 °C 8 ч + 180 °C 5 ч/ 550 °C 8 ч + 440 °C 8 ч + 500 °C 0.5 ч + 180 °C 5 ч
AlMgSi	$\text{Fe}_2\text{Mg}_7\text{Si}_{10}\text{Al}_{18}$, Mg_2Si	$\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$	—	—	$\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$, 3ГП, Mg_5Si_6
AlMgSiScZr	$\text{Fe}_2\text{Mg}_7\text{Si}_{10}\text{Al}_{18}$, (AlSi) ₃ (ScZr)/AlSc ₂ Si ₂	$\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$, Al_5SiZr_2 / AlSc ₂ Si ₂	$\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$, Al_5SiZr_2 / AlSc ₂ Si ₂	$\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$	$\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 3ГП, Mg_5Si_6 , Mg_2Si Al_5SiZr_2

Все фазовые превращения внесены в табл. 6. Установлено, что скандий и цирконий не оказывают значительного влияния на образование фазы-β" (Mg_5Si_6), так как значительных отличий в количестве данных частиц и уровне прочностных свойств исследованных сплавов не наблюдается. Стоит отметить, что косвенное влияние данных легирующих компонентов всё же присутствует. Цирконий и скандий способствуют образованию кремний-содержащих первичных интерметаллидов, которые невозможно растворить в ходе последующей термической обработки. В свою очередь, отсутствие или уменьшение содержания циркония может позволить реализовать схему двойного упрочнения в сплавах данного типа.

ВЫВОДЫ

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

Добавки скандия и циркония в сплав AlMgSi серии способствуют увеличению прочностных характеристик в литом состоянии. Увеличение микротвердости содержащего скандий и цирконий сплава связано как с твердорастворным упрочнением, так и с измельчением зерна.

В ходе кристаллизации в сплаве AlMgSiScZr образуются крупные частицы Al_5SiZr_2 . Данные частицы не растворяются при последующей многоступенчатой термической обработке. В результате чего концентрация скандия в пересыщенном твердом растворе становится недостаточной для формирования упрочняющих фаз $\text{Al}_3(\text{ScZr})$.

Оба сплава после завершения многоступенчатой обработки имеют одинаковый уровень прочности. Это упрочнение в обоих сплавах связано с формированием в ходе искусственного старения упрочняющих частиц β" (Mg_5Si_6).

Работы выполнены при поддержке проекта РНФ № 21–19–00548, <https://rscf.ru/project/21–19–00548/>.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алаттар А.Л., Никитина Л.Н., Бажин В.Ю. Повышение физико-механических свойств алюминиевых сплавов, армированных частицами карбида бора // *Электротехнология*. 2022. № 7. С. 13–22.
2. Kosov Y.I., Bazhin V.Y. Synthesis of an aluminum–erbium master alloy from chloride–fluoride melts // *Russian Metal. (Metally)*. 2018. V. 2018. № 2. P. 139–148.
3. Bazhin V.Y., Kosov Y.I., Lobacheva O.L., Dzhevaga N.V. Synthesis of aluminum-based scandium–yttrium master alloys // *Russian Metal. (Metally)*. 2015. V. 2015. № 7. P. 516–520.
4. Edwards G.A., Stiller K., Dunlop G.L., Couper M.J. The precipitation sequence in Al–Mg–Si alloys // *Acta Mater.* 1998. V. 46. № 11. P. 3893–3904.
5. Murayama M., Hono K. Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al–Mg–Si alloys // *Acta Mater.* 1999. V. 47. № 5. P. 1537–1548.
6. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. МИСиС, 2005.
7. Meyruey G., Massardier V., Lefebvre W., Perez M. Over-ageing of an Al–Mg–Si alloy with silicon excess // *Mater. Sci. Eng.: A*. 2018. V. 730. P. 92–105.
8. Zakharov V.V. Combined alloying of aluminum alloys with scandium and zirconium // *Metal. Sci. Heat Treatment*. 2014. V. 56. № 5–6. P. 281–286.
9. Røyset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys // *Intern. Mater. Rev.* 2005. V. 50. № 1. P. 19–44.
10. Elagin V.I., Zakharov V.V., Rostova T.D. Prospects in alloying of aluminium alloys with scandium // *Tsvetnye Metally*. 1982. P. 96–99.
11. Davydov V.G., Elagin V.I., Zakharov V.V., Rostova T.D. Alloying aluminum alloys with scandium and zirconium additives // *Metal. Sci. Heat Treatment*. 1996. V. 38. № 8. P. 347–352.
12. Рохлин Л.Л., Бочвар Н.Р., Табачкова Н.Ю., Суханов А.В. Влияние скандия на кинетику и упрочнение при старении сплавов системы Al–Mg–2Si // *Технология легких сплавов*. 2015. № 2. С. 53–62.
13. Davydov V.G., Rostova T.D., Zakharov V.V., Filatov Y.A., Yelagin V.I. Scientific principles of making an alloying addition of scandium to aluminium alloys // *Mater. Sci. Eng.: A*. 2000. V. 280. № 1. P. 30–36.

14. Vlach M., Smola B., Stuliková I., Očenášek V. Microstructure and mechanical properties of the AA6082 aluminium alloy with small additions of Sc and Zr // Intern. J. Mater. Research. 2009. V. 100. № 3. P. 420–423.
15. Ikeda K., Akiyoshi R., Takashita T., Mitsuhashi M., Hata S., Nakashima H., Kaneko K. Precipitation Morphology in Al–Mg–Si–Sc–Zr Hot-Rolled Sheet / ICAA13 Pittsburgh: Proceedings of the 13th International Conference on Aluminum Alloys. – Springer International Publishing, 2016. P. 1181–1185.
16. Jiang S., Wang R. Grain size-dependent Mg/Si ratio effect on the microstructure and mechanical/electrical properties of Al–Mg–Si–Sc alloys // J. Mater. Sci. Technol. 2019. V. 35. № 7. P. 1354–1363.
17. Cabibbo M., Evangelista E. A TEM study of the combined effect of severe plastic deformation and (Zr), (Sc+Zr)-containing dispersoids on an Al–Mg–Si alloy // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 5329–5338.
18. Aryshenskii E., Lapshov M., Hirsch J., Konovalov S., Bazhenov V., Drits A., Zaitsev D. Influence of the small sc and zr additions on the as-cast microstructure of al–mg–si alloys with excess silicon // Metals. 2021. V. 11. № 11. P. 1797.
19. Babaniaris S., Ramajayam M., Jiang L., Langan T., Dorin T. Tailored precipitation route for the effective utilisation of Sc and Zr in an Al–Mg–Si alloy // Materials. 2020. V. 10. P. 100656.
20. Aryshenskii E., Lapshov M., Konovalov S., Hirsch J., Aryshenskii V., Sbitneva S. The Casting Rate Impact on the Microstructure in Al–Mg–Si Alloy with Silicon Excess and Small Zr, Sc Additives // Metals. 2021. V. 11. № 12. P. 2056.
21. Murray J., Peruzzi A., Abriata J.P. The Al–Zr (aluminum–zirconium) system // J. Phase Equilibria. 1992. V. 13. № 3. P. 277–291.
22. Wang F., Qiu D., Liu Z.L., Taylor J.A., Easton M.A., Zhang M.X. The grain refinement mechanism of cast aluminium by zirconium // Acta Mater. 2013. V. 61. № 15. P. 5636–5645.
23. Du Y., Chang Y.A., Liu S., Huang B., Xie F.Y., Yang Y., Chen S.L. Thermodynamic description of the Al–Fe–Mg–Mn–Si system and investigation of microstructure and microsegregation during directional solidification of an Al–Fe–Mg–Mn–Si alloy // Intern. J. Mater. Research. 2022. V. 96. № 12. P. 1351–1362.
24. Kumar S., Babu N.H., Scamans G.M., Eskin D.G., Fan Z. Solidification behaviour of an AA5754 Al alloy ingot cast with high impurity content // Intern. J. Mater. Research. 2012. V. 103. № 10. P. 1228–1234.
25. Engler O., Miller-Jupp S. Control of second-phase particles in the Al–Mg–Mn alloy AA 5083 // J. Alloys and Compounds. 2016. V. 689. P. 998–1010.
26. Norman A.F., Prangnell P.B., McEwen R.S. The solidification behaviour of dilute aluminium–scandium alloys // Acta Mater. 1998. V. 46. № 16. P. 5715–5732.
27. Lech-Grega M., Boczkaj S. Iron Phases in Model Al–Mg–Si–Cu Alloys // Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd. 2011. V. 674. P. 135–140.
28. Hirano T., Ohtani H., Hasebe M. Thermodynamic analysis of the Al–Si–Zr ternary system // High Temperature Mater. and Processes. 2010. V. 29. № 5–6. P. 347–372.
29. Yang W., Ji S., Huang L., Sheng X., Li Z., Wang M. Initial Precipitation and Hardening Mechanism during Non-isothermal Ageing in an Al–Mg–Si–Cu 6005A Alloy // Mater. Characterization. 2014. V. 94. P. 170–177.
30. Vissers R., van Huis M.A., Jansen J., Zandbergen H.W., Marioara C.D., Andersen S.J. The crystal structure of the β' phase in Al–Mg–Si alloys // Acta Mater. 2007. V. 55. № 11. P. 3815–3823.
31. Yang W., Huang L., Zhang R., Wang M., Li Z., Jia Y., Lei R., Sheng X. Electron microscopy studies of the age-hardening behaviors in 6005A alloy and microstructural characterizations of precipitates // J. Alloys Compounds. 2012. V. 514. P. 220–233.
32. Cordero Z.C., Knight B.E., Schuh C.A. Six decades of the Hall–Petch effect—a survey of grain-size strengthening studies on pure metals // Intern. Mater. Rev. 2016. V. 61. № 8. P. 495–512.

STUDY OF MINOR Sc AND Zr ADDITIONS EFFECT ON SILICON RICH Al–Mg–Si ALUMINUM ALLOY MICROSTRUCTURE DURING Sc MULTISTAGE THERMAL TREATMENT

E. V. Aryshenskii^{1,2,*}, M. A. Lapshov², D. Y. Rasposienko³,
S. V. Konovalov^{1,2}, A. M. Drits², V. V. Makarov³

¹ Siberian State Industrial University (SibSIU), Novokuznetsk, 654007 Russia

² Samara State University, Samara, 443086 Russia

³ Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

*e-mail: arishenskiy_ev@sibsiu.ru

Abstract – The study addresses the effect of multistage thermal treatment on microstructure formation of Al–Mg–Si series alloy with scandium and zirconium additions in Mg/Si = 0.3 proportion. Basic alloy AlMg–Si without Sc and Zr and them modification AlMgSiZrSc were cast. AlMgSiScZr alloy multi-stage thermal treatment included the following 4 annealing stages –550 °C 8 h + 440 °C 8 h + 500 °C 0.5 h + 180 °C 5 h.

For AlMg1Si alloy it was performed following 550 °C 8 h + 180 °C 5 h practice. AlMgSiScZr microstructure was examined using scanning (SEM) and transmission (TEM) microscopy both in as-cast state and after each stage of thermal treatment, for AlMg1Si – both in as-cast state and after final thermal treatment. Coarse intermetallic particles were examined using SEM, while fine particles were examined using TEM. Besides, microhardness values were measured after various thermal treatment stages. It was found out, that coarse intermetallic compounds of $Fe_2Mg_7Si_{10}Al_{18}$ type are formed in both alloys during as-cast structure cooling down with such compounds partial dissolution during further thermal treatment. At the same time particles, that can be attributed either to $(AlSi)_3ScZr$ or to $AlSc_2Si_2\tau$ -phase, occur in inter-grain boundary of alloys with scandium-zirconium additions. No traces of scandium solid solution discontinuous decomposition have been identified during ingot cooling down. Thermal treatment during 8 h at 550 °C 8 and 8 h at 440 °C results in formation of the phase, which can represent both $AlSc_2Si_2$ and Al_5SiZr_2 . At the same time nanoparticles $(AlSi)_3ScZr$ do not form during this thermal treatment stage. Heating to 500 °C during 30 min interval allows complete dissolution of magnesium in supersaturated aluminum solid solution. During the final stage β'' particles (Mg_2Si_6), representing the major type, form in both alloys; in these conditions scandium does not produce significant effect on their formation.

Keywords: Aluminum alloy, Avial, multistage thermal treatment, electron microscopy, nano-size particles, intermetallic particles, scandium, microhardness