

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВАНИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ ДСК*

Приводятся результаты исследования процессов распада при нагреве закаленных твердых растворов промышленных сплавов В-1469 (Al–Li–Cu–Mg–Ag–Mn–Zr–Sc) и 1913 (Al–Zn–Mg–Cu–Mn–Zr–Sc) с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). По смещению температуры пиков, ответственных за выделение и растворение метастабильных и стабильных упрочняющих фаз на кривых ДСК, полученных при разных скоростях нагрева, определена энергия активации по методу Киссинжера. Показано, что выделение стабильной η -фазы при старении сплава 1913 характеризуется в 2 раза меньшей энергией активации по сравнению с энергией активации выделения T_1 -фазы при старении сплава В-1469. Показано влияние продолжительности естественного старения на смещение пиков, характеризующее изменение структуры на ранних стадиях естественного старения и последующий распад твердого раствора.

Ключевые слова: ДСК, энергия активации, распад твердого раствора, старение, метастабильное состояние, зоны Гинье–Престона–Богоряцкого.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) широко используется для исследования фазовых превращений в алюминиевых сплавах [1]. Из кривых ДСК, полученных при разных скоростях нагрева образцов в закаленном и состаренном состоянии, возможно оценить величину энергию активации выделения и растворения метастабильных и стабильных фаз по методу Киссинжера [2], базирующемуся на предположении о совпадении максимума (минимума) пика теплового эффекта на кривой с максимальной скоростью превращения. Термодинамические характеристики кинетики превращений позволяют оценить влияние легирования на упрочнение сплавов и оптимизировать режимы старения. В работе приводятся результаты исследования с использованием метода ДСК для промышленных сплавов В-1469 (Al–Li–Cu–Mg–Ag–Mn–Zr–Sc) и 1913 (Al–Zn–Mg–Cu–Mn–Zr–Sc).

Материалы и методы исследования

Образцы сплавов В-1469 и 1913 для исследований методом ДСК изготавливали размером 4×4×1 мм из листа толщиной 2,5 мм и путем шлифования удаляли слой лакировки с поверхности образца. Образцы сплава 1913 подвергали отжигу на твердый раствор при температуре 450°C, 30 мин и закаливали при комнатной температуре в воде. Время между закалкой и началом измерения в калориметре ДСК образцов сплава 1913 не превышало 15 мин. Образцы сплава В-1469 находились в состоянии Т – закалка с 530°C, 30 мин (охлаждение в воде), после длительного естественного старения (1 год) и в свежезакаленном состоянии.

Измерения кривых ДСК проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F1 (фирма «Netzsch», Германия) при нагреве в интервале температур от 30 до 550°C со скоростью 0,7; 3 и 10 К/мин в проточной среде гелия.

* По материалам доклада на научно-технической конференции «Создание и исследование конструкционных материалов для новой техники», посвященной 100-летию С.З. Бокштейна (Москва, ВИАМ, 18 января 2011 г.)

Результаты и обсуждение

Для сплавов В-1469 и 1913 была сделана серия калориметрических измерений ДСК с разной скоростью сканирования (0,7; 3 и 10 К/мин), чтобы исследовать температуры экзо- и эндотермических тепловых эффектов структурных превращений. Таким образом, можно выбрать оптимальные скорости сканирования, учитывая влияние кинетических явлений, – для последовательного анализа и получения необходимой информации. Экзотермический тепловой эффект является следствием объединения атомов вещества. Эндотермический тепловой эффект соответствует растворению (разъединению) или возвращению в первоначальное состояние – до нагревания. Смещение температуры пиков сигналов в зависимости от скорости сканирования подтверждает, что фазовые превращения являются термически активируемыми явлениями, из которых можно получить энергию активации.

Исходя из последних представлений о формировании упрочняющих фаз при распаде закаленного твердого раствора при старении сплавов системы Al–Li–Cu–Mg [3] с содержанием 1,3% (по массе) Li с добавками Ag и Zr следует, что – при нагреве образцов, близких по составу сплаву В-1469, после длительного естественного старения – на кривых ДСК эндотермический пик *A* (рис. 1, кривая 3) трактуется как растворение зон Гинье–Престона–Богоряцкого (ГПБ или метастабильной фазы δ'') с последующим формированием δ' -упорядоченной фазы Al_3Li (см. рис. 1, кривая 3, пик *B*) вокруг дисперсных частиц Al_3Zr [4, 5], выделившихся при отжиге под закалку при 530°C. По ходу нагрева экзотермический пик *D* соответствует выделению T_1 -фазы (Al_2LiCu), формирующейся вторым слоем вокруг фазы δ' [4]. При дальнейшем нагреве экзотермический пик *E*, очевидно, связан с выделением T_2 -фазы (Al_6LiCu), характерной для высокотемпературного старения.

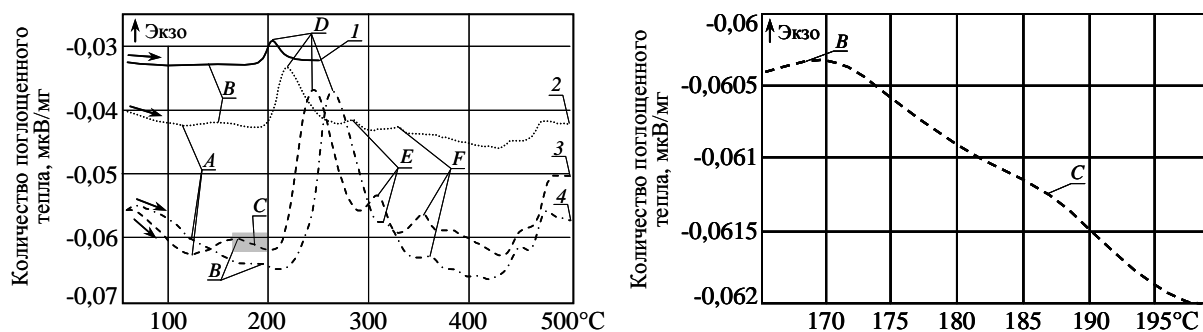


Рис. 1. Кривые ДСК сплава В-1469-Т после естественного старения в течение 1 года (1–3) и 15 мин (4) при нагреве со скоростью 0,7 (1); 3 (2) и 10 К/мин (3, 4)

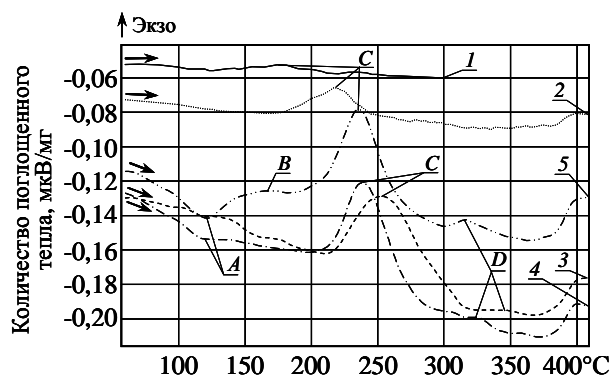


Рис. 2. Кривые ДСК сплава 1913-Т после естественного старения в течение 15 мин (1–3), 1 сут (4) и 3-х недель (5) при нагреве со скоростью 0,7 (1); 3 (2) и 10 К/мин (3–5)

Предварительная термическая обработка сплава 1913 практически не влияет на объемную долю стабильной η -фазы ($MgZn_2$), так как в процессе естественного старения сплава – независимо от дефектности структуры (вакансии закалки и дислокации) и вида предварительной термической обработки – происходит вначале образование зон ГПБ и гомогенное выделение метастабильной η' -фазы, на основе которой интенсивно формируются крупные выделения η -фазы размером от 0,2 до 0,5 мкм [6]. Пик *A* на кривых ДСК (рис. 2) характеризует растворение зон при длительном старении, пик *B* – довыделение η' -фазы, пик *C* соответствует $\eta' \rightarrow \eta$ -превращению.

На кривых ДСК (см. рис. 1 и 2) при скорости нагрева 0,7 К/мин наблюдаются очень слабые проявления тепловых эффектов, которыми сопровождаются последовательное выделение и растворение упрочняющих метастабильных и стабильных фаз. При скорости нагрева 10 К/мин на кривых ДСК наблюдаются увеличенные амплитуды пиков тепловых эффектов, так как за один и тот же промежуток времени при высокой скорости нагревания поглотится (эндотермический эффект) или выделится (экзотермический эффект) больше тепла. Отличие в положении максимумов пиков наблюдается и в зависимости от продолжительности естественного старения сплавов. На кривых ДСК при одной и той же скорости нагрева 10 К/мин для свежезакаленных (время между закалкой и началом измерения не более 15 мин) образцов сплавов В-1469 и 1913 температуры максимального выделения стабильных, соответственно, T_1 - и η -фаз сдвигаются в область высоких температур. Сдвиг наблюдается и для выделений δ' -фазы (пик B) в сплаве В-1469.

Эти результаты хорошо согласуются с общепринятой теорией об основных изменениях в структуре алюминиевых сплавов на ранних стадиях естественного старения [7]. Подобный характер кривых ДСК и значения температур фазовых превращений наблюдали ранее [8] при калориметрических исследованиях закаленных на твердый раствор сплавов системы Al–Li–Cu–Mg, близких по составу В-1469. Пик C при 187°C (участок кривой 3 на рис. 1), выделенный из суперпозиции пиков B – C , возможно, ответственен за выделение Ω' -фазы [5] (или T_1' -фазы).

По результатам определения температуры максимумов выделения метастабильных и стабильных фаз (см. таблицу) по методу Киссинжера оценили энергию активации выделений из выражения

$$\frac{d[\ln(\beta/T_{\max}^2)]}{d(1/T_{\max})} = -\frac{E}{R},$$

где β – скорость нагревания; T_{\max} – температура максимальной скорости превращения, К; E – энергия активации; R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(К·моль).

Полученные значения энергии активации (см. таблицу) выделения метастабильных и стабильных фаз не противоречат оценкам, полученным ранее для подобных композиций сплавов [3].

Термодинамические параметры кинетики фазовых превращений в сплавах В-1469-Т и 1913-Т

Сплав	Продолжительность естественного старения	Скорость нагрева, К/мин	Значения параметров* для пиков (см. рис. 1 и 2)			
			B	D	E	F
Пики						
В-1469-Т	1 год	0,7	141/137	204/122	–	–
		3	151/137	219/122	284/115	330/148
		10	169/137	245/122	310/115	354/148
	15 мин	10	194/–	264/–	313/–	364/–
Пики			A	C	D	
1913-Т	15 мин	0,7	–	174/58	–	
		3	–	219/58	–	
		10	–	253/58	348/–	
	1 сут	10	120/–	239/–	325/–	
	3 недели	10	120/–	236/–	316/–	

* В числителе – температура максимума, °С; в знаменателе – энергия активации превращения, кДж/моль.

В результате длительного естественного старения (1 год) в структуре сплава В-1469-Т с содержанием 1,2% (по массе) Li сформированы зоны ГПБ – на кривых ДСК при нагреве 10 К/мин при температуре 122°C наблюдается эндотермический пик (А – см. рис. 1) растворения зон ГПБ.

Показано, что выделение стабильной η -фазы при старении сплава 1913 характеризуется в 2 раза меньшей энергией активации по сравнению с энергией выделения T_1 -фазы при старении сплава В-1469.

Для сплавов, не прошедших низкотемпературную стадию старения, очевидно, энергия активации выделений метастабильных и стабильных фаз будет выше, о чем свидетельствует смещение пиков тепловых эффектов на кривых ДСК у свежезакаленных образцов исследованных сплавов В-1469 и 1913 в область более высоких температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wei F., Zhao Z.K., Liu P.Y., Zhou T.T. Materials Forum. 2004. V. 28. P. 75.
2. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир. 1978. 200 с.
3. Starink M.J., Gregson P.J. //Scr. Metall. Mater. 1995. V. 33. P. 893–900.
4. Истомин-Костровский В.В., Шамрай В.Ф., Грушко О.Е., Ключкова Ю.Ю., Рязанцева М.А. //Металлы. 2010. №5. С. 73–78.
5. Lukina E.A., Alekseev A.A., Antipov V.V. and etc. Proc. of the 12th Intern. Conf. on Aluminium Alloys, September 5–9, 2010, Yokohama, Japan //The Japan Institute of Light Metals. 2010. P. 1984–1989.
6. Fang W., Jinshan L., Rui H., Hongchao K. //Chinese Journal of Aeronautics. 2008. V. 21. P. 565–570.
7. Бокштейн С.З. Строение и свойства металлических сплавов. М.: Metallurgy. 1971. 224 с.
8. Mukhopadhyay A.K., Tite C.N.J., Flower H.M., Gregson P.J., Sale F. //Journal de Physique. 1987. V. 48. 9. P. 439–446.

УДК 669.018.44:669.717

Н.А. Белов

ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННЫЕ ЖАРОПРОЧНЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ: ПРИНЦИПЫ ОПТИМИЗАЦИИ ФАЗОВОГО СОСТАВА*

Представлены результаты анализа многокомпонентных фазовых диаграмм применительно к жаропрочным алюминиевым сплавам. На базе этого анализа обоснована принципиальная возможность создания экономнолегированных сплавов для получения деталей ответственного назначения, работающих при нагревах до 300–350°C. Предлагаются жаропрочные алюминиевые сплавы нового поколения: литейный системы Al–Fe–Mn–Ni–Zr и деформируемый системы Al–Cu–Mn–Zr. Эти сплавы существенно превосходят промышленные сплавы системы Al–Cu по совокупности служебных, технологических и экономических характеристик.

Ключевые слова: *алюминиевые сплавы, многокомпонентные фазовые диаграммы, жаропрочность.*

Наиболее высокой жаропрочностью среди алюминиевых сплавов обладают сплавы системы Al–Cu: литейные типа АМ5 (ГОСТ 1583–93) и деформируемые типа 1201, Д16, АК4-1 (ГОСТ 4784–97) [1, 2]. Однако их рабочие температуры не превышают

* По материалам доклада на научно-технической конференции «Создание и исследование конструкционных материалов для новой техники», посвященной 100-летию С.З. Бокштейна (Москва, ВИАМ, 18 января 2011 г.)