

УДК 669.71.055

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ФАЗ Q-ТИПА В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Al – Mg – Si – Cu МЕТОДОМ ДЕФОКУСИРОВКИ ТЕМНОПОЛЬНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ<sup>1</sup>

© С. В. Сбитнева, А. А. Алексеев, Н. И. Колобнев<sup>2</sup>*Статья поступила 18 ноября 2015 г.*

Сплав 6013 системы Al – Mg – Si – Cu, состаренный по режиму 230 °С, 32 ч, исследовали методами дифракционной электронной микроскопии с использованием дефокусировки темнопольных изображений. Установлено существование в сплаве четырех фаз ( $Q'_{1-4}$ ) с кристаллической структурой, промежуточной между структурами пересыщенного твердого раствора и равновесной Q-фазы ( $Al_3Cu_2Mg_8Si_6$ ). Наблюдаемые фазы Q-типа частично когерентны с матрицей, имеют гексагональную кристаллическую решетку со следующими периодами:  $Q'_1$  —  $a_1 = 0,237$  нм,  $c = 0,405$  нм;  $Q'_2$  —  $a_2 = 0,453$  нм,  $c = 0,405$  нм;  $Q'_3$  —  $a_3 = 0,276$  нм,  $c = 0,405$  нм;  $Q'_4$  —  $a_4 = 0,384$  нм,  $c = 0,405$  нм. Результаты темнопольных исследований показали, что частицы  $Q'_1$ -фазы имеют форму стержней, ориентированных вдоль  $\langle 100 \rangle_{Al}$ , а частицы  $Q'_2$ -,  $Q'_3$ - и  $Q'_4$ -фаз — форму реек, вытянутых вдоль направления  $[100]_{Al}$  с габитусом  $\{320\}_{Al}$ .

**Ключевые слова:** система Al – Mg – Si – Cu; сплав 6013; ориентационные соотношения; просвечивающая электронная микроскопия.

Сплавы системы Al – Mg – Si – Cu, содержащие примерно по 1 % масс. Mg, Si и Cu, включают две равновесные фазы: кубическую  $\beta$  ( $Mg_2Si$ ) и гексагональную Q ( $Al_3Cu_2Mg_8Si_6$ ) [1 – 10], принадлежащие к пространственным группам Fm $\bar{3}$ m типа CaF<sub>2</sub> (период решетки  $a = 0,639$  нм) и P6<sub>3</sub>/mmc ( $a = 1,032$  нм,  $c = 0,405$  нм) соответственно. Согласно [10], частицы равновесной Q-фазы вдоль  $\langle 001 \rangle_{Al}$  имеют форму реек с габитусом  $\{510\}_{Al}$  и ориентационным соотношением (OC)  $\langle 001 \rangle_{Al} \parallel [0001]_Q$ .

В процессе искусственного старения (сравнительно низкие температуры и малые временные интервалы) в сплавах формируются выделения  $\beta$ -типа ( $\beta''$  и  $\beta'$ ), имеющие кристаллическую структуру, промежуточную между структурами твердого раствора на основе алюминия с решеткой ГЦК и равновесной  $\beta$ -фазы. На конечной стадии распада алюминиевого твердого раствора выделения  $\beta$ -типа растворяются и формируются фазы с кристаллической структурой, промежуточной между структурами твердого раствора и равновесной Q-фазы (выделения Q-типа).

В работе [11], выполненной с применением микроскопии высокого разрешения, определены периоды решеток выделений Q-типа (QP и QC), их ОС и взаимосвязь с равновесной Q-фазой. Установлено, что частицы QP- и QC-фаз могут состоять из отдельных фрагментов, имеющих кристаллическую решетку с

ячейками, незначительно отличающимися друг от друга и от ячеек Q-фазы. В [12] рассмотрены фазовые переходы  $QP \rightarrow QC \rightarrow Q$ , которые объясняются упорядочением атомов в базисной плоскости гексагональной ячейки Q-фазы. Фазы имеют одинаковую упаковку базисных плоскостей типа АВВВ, но разное расположение атомов в них. Период  $c$  для всех трех фаз одинаков. Период  $a$  у QP-фазы меньше, чем у QC-, и Q-фаз в  $\sqrt{3}$  и  $\sqrt{7}$  раз соответственно.

Цель работы — разработка методики определения характеристик фаз Q-типа и идентификации картин микродифракции.

Структуру выделений изучали на фольгах, вырезанных из промышленного листа толщиной 1,6 мм сплава 6013 (состав, % масс.: основа — Al; 0,83 Mg; 0,71 Si; 0,6 Cu; 0,3 Mn; 0,2 Fe), состаренного по режиму 230 °С, 32 ч. При таком режиме старения, судя по литературным данным, должны сохраняться только выделения Q-типа. Образцы готовили на установке TENUPO<sup>-5</sup> методом струйной полировки в кислотно-спиртовом электролите, охлажденном до минус 38 °С. Исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе Теснаі G2 F20 с применением дифракционных методик.

При старении сплавов системы Al – Mg – Si – Cu на картинах микродифракции наблюдаются два типа дифракционных эффектов. Первый вызван различием кристаллических структур матрицы (твердого раствора на основе алюминия с ГЦК решеткой) и выделяющихся когерентных и частично когерентных неравновесных фаз  $\beta$ - и Q-типов, имеющих кристаллическую

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (грант № RFMEFI59514X0002).

<sup>2</sup> Всероссийский НИИ авиационных материалов, Москва, Россия; e-mail: admin@viam.ru

структуру, промежуточную между твердым раствором и равновесными фазами. Возникают сосредоточенные в плоскостях обратной решетки типа  $\{100\}_{Al}^*$  области диффузного рассеяния (ОДР), которые наблюдают при точном выводе кристалла (ось зоны  $\langle 100 \rangle_{Al}$  параллельна электронному пучку) (рис. 1). Второй тип — сетки слабых рефлексов от выделяющихся неравновесных фаз. Они не видны на фоне ОДР и наблюдаются на картинах микродифракции при отклонении фольги от симметричного положения. Когда при таком наклоне

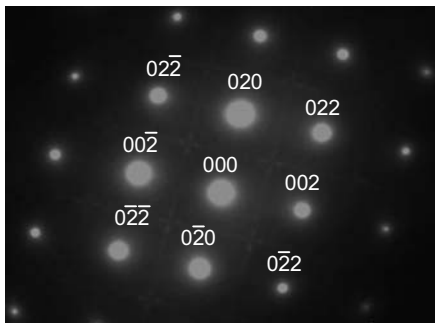


Рис. 1. Картина микродифракции при точном выводе оси зоны  $\langle 100 \rangle_{Al}$

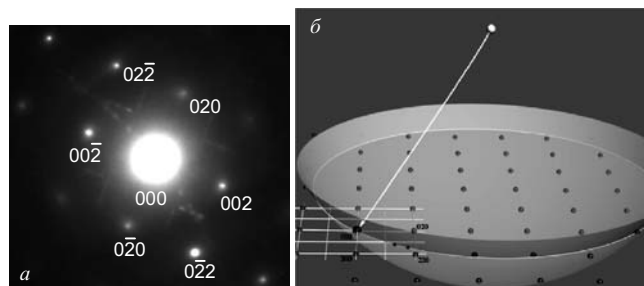


Рис. 2. Картина микродифракции (а) и соответствующая ей схема (б) образования сетки рефлексов от неравновесной фазы с промежуточной кристаллической структурой при отклонении ориентировки образца от оси зоны  $\langle 100 \rangle_{Al}$

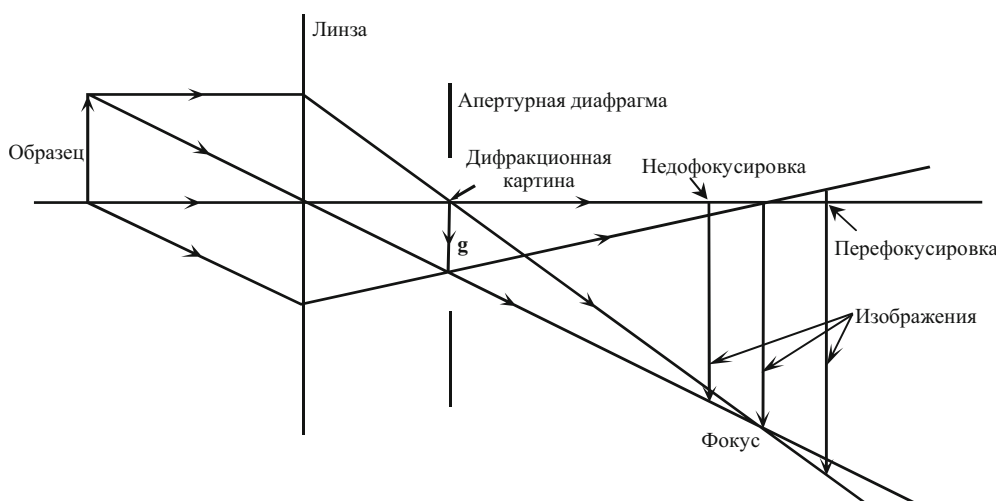


Рис. 3. Схема получения темнопольных изображений в режимах пере- и недофокусировки

сфера Эвальда, соответствующая длине волны электронов при используемом напряжении, пересекает растянутые узлы обратной решетки какой-либо неравновесной фазы, на картине микродифракции появляется соответствующая сетка рефлексов (рис. 2).

Чтобы идентифицировать наблюдаемые рефлексы, т.е. приписать их к определенным фазам, использовали дефокусировку, позволяющую по взаимному смещению изображений частиц при изменении фокусного расстояния судить о принадлежности рефлексов к той или иной фазе [13, 14]. Метод основан на получении темнопольных изображений в пере- и недофокусированном положениях (рис. 3). Частицам с разной кристаллической структурой на картинах микродифракции соответствуют рефлексы с различными векторами  $g$ . В апертурную диафрагму попадают несколько рефлексов от разных фаз. При дефокусировке (переходе к недо- или перефокусированному изображению) рефлексы, принадлежащие одной фазе, смещаются в одном направлении, а рефлексы, принадлежащие фазе с отличающейся кристаллической структурой (с измененной обратной решеткой), — в другом.

Рефлексы идентифицировали в следующей последовательности: 1) проводили многократные съемки картин микродифракции от неравновесных фаз при небольших отклонениях под разными углами от симметричного положения оси зоны  $\langle 100 \rangle_{Al}$ ; 2) наблюдавшиеся на картинах микродифракции рефлексы с помощью дефокусировки темнопольных изображений разделяли по принадлежности к отдельным фазам. Получили четыре системы рефлексов, т.е. в исследуемых фольгах имелись четыре фазы ( $Q'_{1-4}$ ) с отличной от равновесной  $Q$ -фазы кристаллической структуры. Положение рефлексов фаз показано на рис. 4.

Предположили, что неравновесные фазы  $Q$ -типа, подобно равновесной  $Q$ -фазе, гексагональные и отличаются друг от друга величиной периодов решетки  $a$  и  $c$ . Для каждой из них в нескольких плоскостях обратной решетки измеряли длины радиус-векторов, определяли соответствующие межплоскостные расстояния и рассчитывали периоды решетки  $a$  и  $c$ . Полученные результаты представлены в таблице.

Темнопольные изображения частиц  $Q'_{1-4}$ -фаз показаны на рис. 5. С их помощью определяли морфологию частиц, ОС с матрицей и ориентацию плоскости рейки (см. таблицу).

Таким образом, методами просвечивающей электронной микроскопии с применением дефокусировки темнопольного изображения

темнопольного изображения

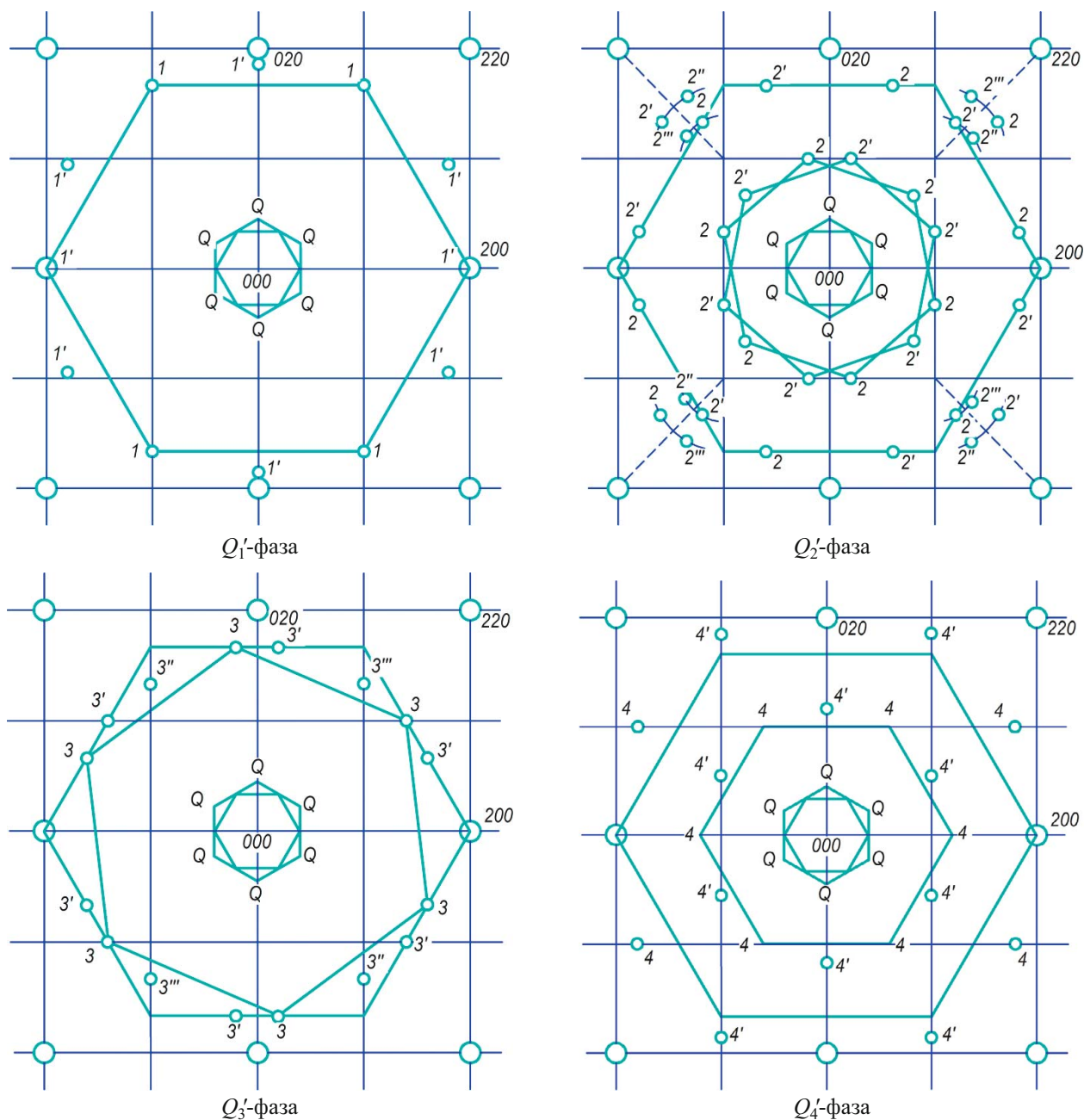


Рис. 4. Схемы расположения рефлексов от фаз Q-типа в обратном пространстве

и анализа картин микродифракции исследовали кристаллическую структуру и морфологию модификаций фаз Q-типа, выделяющихся при старении сплава 6013 системы Al – Mg – Si – Cu по режиму 230 °С, 32 ч. Обнаруженные четыре фазы имеют кристаллическую промежуточную (между структурами пересыщенного твердого раствора и Q-фазы (Al<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>6</sub>)) структу-

ру и частично когерентны с матрицей (периоды гексагональной решетки: Q<sub>1</sub>' — a<sub>1</sub> = 0,237 нм, c<sub>1</sub> = 0,405 нм; Q<sub>2</sub>' — a<sub>2</sub> = 0,453 нм, c<sub>2</sub> = 0,405 нм; Q<sub>3</sub>' — a<sub>3</sub> = 0,276 нм, c<sub>3</sub> = 0,405 нм; Q<sub>4</sub>' — a<sub>4</sub> = 0,384 нм, c<sub>4</sub> = 0,405 нм). Частицы фаз (Q<sub>1</sub>' в форме стержней и Q<sub>2-4</sub>' в форме реек) вытянуты вдоль направления <100><sub>Al</sub> с габитусом {320}<sub>Al</sub>.

Характеристики неравновесных фаз Q-типа

Фаза	a, нм	c, нм	Форма частиц	ОС	Габитус
Q <sub>1</sub> '	0,237	0,405	стержни	[100] <sub>Al</sub>   [0001] <sub>Q</sub>	—
Q <sub>2</sub> '	0,453	0,405	рееки	—<<	{320} <sub>Al</sub>
Q <sub>3</sub> '	0,276	0,405	—<<	—<<	—<<
Q <sub>4</sub> '	0,384	0,405	—<<	—<<	—<<

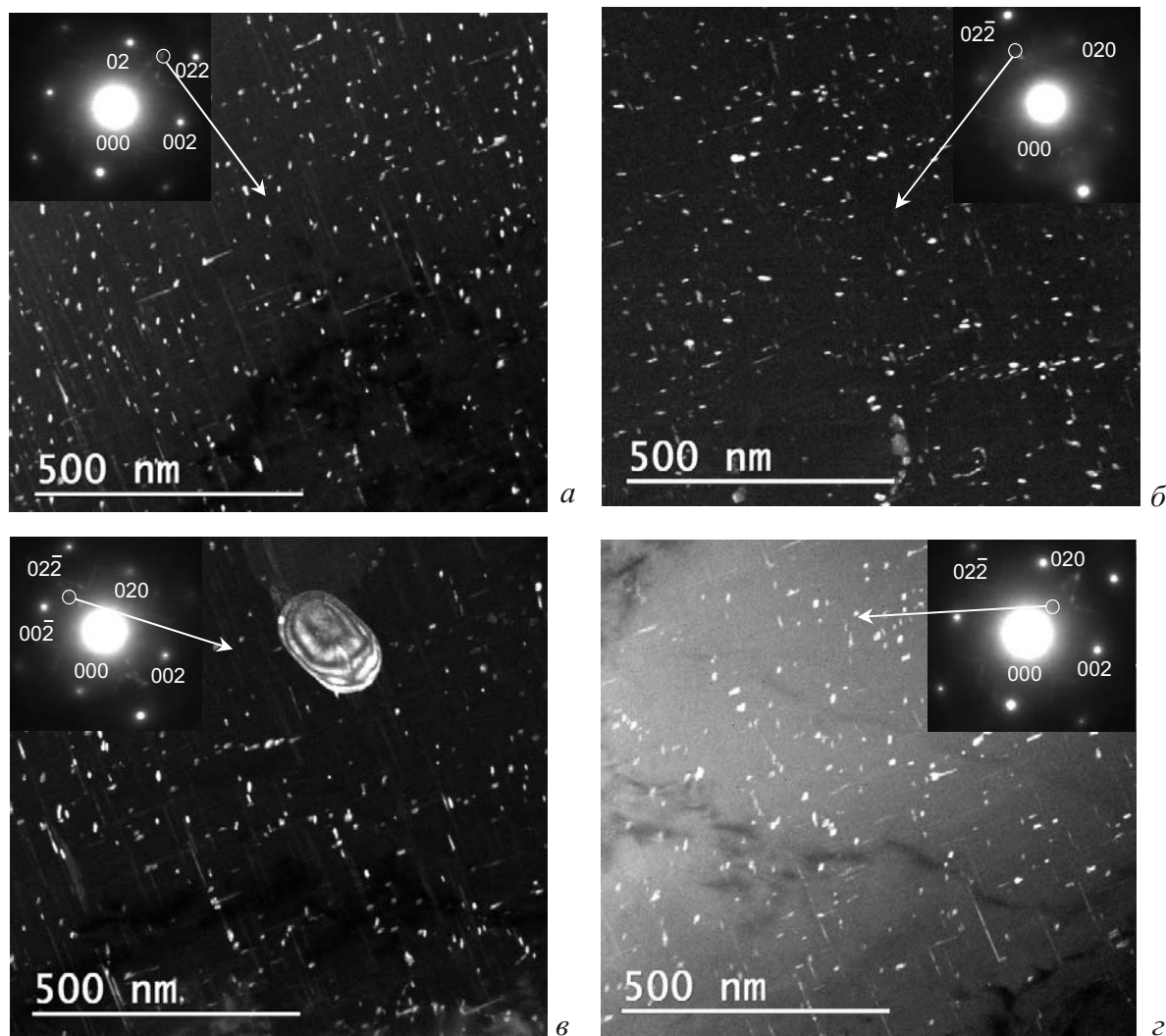


Рис. 5. Темнопольные изображения частиц  $Q'_{1-4}$ -фаз (а – г) в их рефлексах (ось зоны  $\langle 100 \rangle_{Al}$ )

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1(34). С. 3 – 33.
2. Каблов Е. Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информац. материалов. Изд. 3-е. — М.: ВИАМ, 2015. — 720 с.
3. Илларионов Э. И., Колобнев Н. И., Горбунов П. З., Каблов Е. Н. *Алюминиевые сплавы в авиакосмической технике*. — М.: Наука, 2001. — 192 с.
4. Колобнев Н. И., Хохлатова Л. Б., Овсянников Б. В., Попов В. И., Ивановский Н. И. Освоение производства полуфабрикатов из коррозионно-стойкого свариваемого сплава марки 1370 системы Al – Mg – Si – Cu / *Технология легких сплавов*. 2002. № 4. С. 44 – 47.
5. Масхидов В. В., Колобнев Н. И., Каримова С. А., Сбитнева С. В. Взаимосвязь структуры и коррозионной стойкости в сплаве 1370 системы Al – Mg – Si – Cu – Zn / *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 1(22). С. 8 – 13.
6. Rendigs K.-H. *Aluminium Structures Used in Aerospace-Status and Prospects* / Proc. 5th Int. Conf. On Aluminium Alloys. Grenoble, France. 1996. P. 11 – 24.
7. Мондольфо Л. Ф. *Структура и свойства алюминиевых сплавов*. — М.: Металлургия, 1979. — 639 с.
8. Kaneko R. S., Bakow L., Lee E. W. *Aluminium Alloy 6013 Sheet for New U.S. Navy Aircraft*. / JOM. 1990. Vol. 42. N 5. P. 16 – 18.

9. Колобнев Н. И., Масхидов В. В., Самохвалов С. В., Сбитнева С. В., Попов В. И., Курс М. Г. Влияние деформации после закалки и режимов старения на механические и коррозионные свойства сплава системы Al – Mg – Si – Cu – Zn / *Авиационные материалы и технологии*. 2011. № 1(18). С. 12 – 15.
10. Chakrabarti D. J., Peng Y., Laughlin D. E. *Precipitation in Al – Mg – Si Alloys with Cu Additions and the Role of the Q' and Related Phases* / Proc. of 8th Int. Conf. on Aluminum Alloys. 2002. P. 857 – 862.
11. Cayron C., Buffat P. A. *Structural phase transition in Al – Mg – Si – Cu and Al – Mg – Si alloys: ordering mechanisms and crystallographic structures* / Mater. Sci. Forum. 2000. Vol. 331 – 337. P. 1001 – 1006.
12. Чустов К. В. *Старение металлических сплавов*. — Киев: Академперіодика, 2003. — 567 с.
13. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. *Электронная микроскопия тонких кристаллов*. — М.: Мир, 1968. — 568 с.
14. Зайцев Д. В., Тренинков И. А., Алексеев А. А. Ультрадисперсные пластинчатые выделения в жаропрочных никелевых сплавах / *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1(34). С. 49 – 55.

## REFERENCES

1. Kablov E. N. *Innovatsionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNTs RF po realizatsii «Strategicheskikh napravlenii razvitiya materialov i tekhnologii ikh pererabotki na period do 2030 goda»* [Innovative developments of FSUE “VIAM” SSC of RF on realization of “Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030”] / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2015. N 1(34). P. 3 – 33 [in Russian].

2. **Kablov E. N.** Tendentsii i orientiry innovatsionnogo razvitiya Rossii: sb. nauch.-informats. materialov [Trends and benchmarks of innovation development of Russia]. 3rd Edition. — Moscow: Izd. VIAM, 2015. — 720 p. [in Russian].
3. **Illarionov É. I., Kolobnev N. I., Gorbunov P. Z., Kablov E. N.** Alyuminiyevye splavy v aviakosmicheskoi tekhnike [Aluminium alloys in aerospace engineering]. — Moscow: Nauka, 2001. — 192 p. [in Russian].
4. **Kolobnev N. I., Khokhlatova L. B., Ovsyannikov B. V., Popov V. I., Ivanovskii N. I.** Osvoenie proizvodstva polufabrikatov iz korrozionno-stoikogo svarivaemogo splava marki 1370 sistemy Al–Mg–Si–Cu [Development of production of semi-finished products of corrosion-resistant alloy of the brand welded 1370 system Al–Mg–Si–Cu] / Tekhnol. Legk. Splavov. 2002. N 4. P. 44–47 [in Russian].
5. **Maskhidov V. V., Kolobnev N. I., Karimova S. A., Sbitneva S. V.** Vzaimosvyaz' struktury i korrozionnoi stoikosti v splave 1370 sistemy Al–Mg–Si–Cu–Zn [Interrelation between the structure and corrosion resistance in 1370 alloy of Al–Mg–Si–Cu–Zn system] / Aviats. Mater. Tekhnol. 2012. N 1(22). P. 8–13.
6. **Rendigs K.-H.** Aluminium Structures Used in Aerospace-Status and Prospects / Proc. 5th Int. Conf. On Aluminium Alloys. Grenoble. France. 1996. P. 11–24.
7. **Mondolfo L. F.** Struktura i svoystva alyuminiyevykh splavov [Structure and properties of aluminium alloys]. — Moscow: Metallurgiya, 1979. — 639 p. [in Russian].
8. **Kaneko R. S., Bakow L., Lee E. W.** Aluminium Alloy 6013 Sheet for New U.S. Navy Aircraft. / JOM. 1990. Vol. 42. N 5. P. 16–18.
9. **Kolobnev N. I., Maskhidov V. V., Samokhvalov S. V., Sbitneva S. V., Popov V. I., Kurs M. G.** Vliyaniye deformatsii posle zakalki i rezhimov stareniya na mekhanicheskie i korrozionnyye svoystva splava sistemy Al–Mg–Si–Cu–Zn [Effect of the deformation on Al–Mg–Si–Cu–Zn alloy mechanical and corrosion properties after hardening] / Aviats. Mater. Tekhnol. 2011. N 1(18). P. 12–15 [in Russian].
10. **Chakrabarti D. J., Peng Y., Laughlin D. E.** Precipitation in Al–Mg–Si Alloys with Cu Additions and the Role of the  $Q'$  and Related Phases / Proc. of 8th Int. Conf. on Aluminum Alloys. 2002. P. 857–862.
11. **Cayron C., Buffat P. A.** Structural phase transition in Al–Mg–Si–Cu and Al–Mg–Si alloys: ordering mechanisms and crystallographic structures / Mater. Sci. Forum. 2000. Vol. 331–337. P. 1001–1006.
12. **Chuistov K. V.** Starenie metallicheskiykh splavov [Aging metal alloys]. — Kiev: Akadempriodika, 2003. — 567 p. [in Russian].
13. **Hirsch P. B., Howie A., Nicholson R. R., Pashley D. W., Whelan M. J.** Electron Microscopy of Thin Crystals. — London: Butterworths, 1965.
14. **Zaitsev D. V., Treninkov I. A., Alekseev A. A.** Ul'tradispersnye plastinchatye vydeleniya v zharoprochnykh nikelovykh splavakh [Ultrafine lamellar precipitation in Ni-based superalloys] / Aviats. Mater. Tekhnol. 2015. N 1(34). P. 49–55 [in Russian].