

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»  
Министерства науки и высшего образования РФ

На правах рукописи



БОБРУК Елена Владимировна

**НАНОМАСШТАБНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГРАНИЦ ЗЕРЕН И  
МЕХАНИЗМЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ**

Специальность 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Научный консультант:  
доктор физико-математических наук  
Н.А. Еникеев

Уфа – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>6</b>
Список терминов и условных обозначений: .....	19
<b>ГЛАВА 1 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МОДЕЛЬНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Al-Zn В ПРОЦЕССЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ.....</b>	<b>22</b>
1.1 Влияние содержания Zn в наноструктурированных сплавах системы Al-Zn на распад твердого раствора в результате ИПД.....	25
1.2 Анализ фазового превращения в наноструктурированном сплаве Al-30Zn в результате деформационного или термического воздействия .....	37
1.2.1 Влияние температуры деформации на распад твердого раствора .....	37
1.2.2 Влияние комбинированного деформационного воздействия на распад твердого раствора .....	42
1.2.3 Влияние in-situ отжигов на распад твердого раствора .....	43
1.3 Механические свойства наноструктурированных сплавов системы Al-Zn..	50
1.3.1 Механические свойства при комнатной температуре.....	50
1.3.2 Механические свойства при повышенной температуре .....	54
1.3.3 Испытания на сжатие микростолбиков.....	55
1.4 Механизм низкотемпературной сверхпластической деформации наноструктурированного сплава Al-30Zn.....	57
1.4.1 In-situ исследование сверхпластического поведения .....	57
1.4.2 Расчеты в рамках теории функционала плотности границ зерен .....	70
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1 .....	75
<b>ГЛАВА 2 ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДОПОЛНЯЮЩИХ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ Zn и Mg НА ПРОЯВЛЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Zn-Mg .....</b>	<b>79</b>

2.1 Эволюция микроструктуры в процессе интенсивной пластической деформации высокопрочного Al-Zn-Mg-Zr сплава .....	81
2.2 Термическая стабильность наноструктурированного сплава Al-Zn-Mg-Zr .	91
2.3 Механические свойства наноструктурированных сплавов Al-Zn-Mg .....	97
2.4 Механизм низкотемпературной сверхпластичности в наноструктурированных сплавах Al-Zn-Mg.....	100
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2 .....	106
<b>ГЛАВА 3 ЭФФЕКТ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ТЕРМИЧЕСКИ НЕУПРОЧНЯЕМОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Mg-Mn.....</b>	<b>109</b>
3.1 Влияние интенсивной пластической деформации на формирование наноструктурированного состояния сплава Al-Mg-Mn .....	110
3.2 Влияние теплой прокатки на эволюцию структуры сплава Al-Mg-Mn в наноструктурированном состоянии .....	117
3.3 Эффект высокоскоростной низкотемпературной сверхпластичности наноструктурированного сплава Al-Mg-Mn.....	120
3.4 Механизм низкотемпературной сверхпластичности наноструктурированного сплава Al-Mg-Mn.....	125
3.5 Роль сегрегаций атомов Mg и дисперсных частиц вторичной фазы в реализации низкотемпературной сверхпластичности наноструктурированного сплава Al-Mg-Mn.....	129
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3 .....	131
<b>ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ СЕГРЕГАЦИЙ АТОМОВ Mg, Cu И НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НА РЕАЛИЗАЦИЮ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ В СПЛАВАХ СИСТЕМ Al-Mg-Si И Al-Cu-Mg ....</b>	<b>133</b>
4.1 Особенности фазовых превращений в наноструктурированных сплавах системы Al-Mg-Si в процессе низкотемпературной деформационно-термической обработки .....	135
4.2 Термическая стабильность и деформационное поведение наноструктурированных сплавов системы Al-Mg-Si .....	144

4.3 Анализ механизма низкотемпературной сверхпластичности наноструктурированного сплава Al-Mg-Si.....	148
4.4 Влияние низкотемпературной деформации на механические свойства наноструктурированного сплава Al-Mg-Si.....	154
4.5 Фазовые превращения в модельном наноструктурированном сплаве Al-Cu в результате низкотемпературной деформации.....	156
4.6 Особенности структуры и реализация низкотемпературной сверхпластичности высокопрочного сплава Al–Cu–Mg.....	169
4.6.1 Микроструктура и термическая стабильность высокопрочного наноструктурированного сплава Al–Cu–Mg .....	169
4.6.2 Эффект низкотемпературной сверхпластичности наноструктурированного сплава Al–Cu–Mg .....	174
4.6.3 Структура и свойства наноструктурированного сплава Al–Cu–Mg после низкотемпературной деформации .....	176
ВЫВОДЫ ПО 4 ГЛАВЕ .....	178
<b>ГЛАВА 5 ИННОВАЦИОННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ .....</b>	<b>181</b>
5.1Обобщающий анализ влияния структурно-фазовых состояний и наличия сегрегаций на эффект НТСП в сплавах систем Al-Zn, Al-Zn-Mg-Zr, Al-Zn-Mg, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Si, Al-Cu, Al-Cu-Mg.....	181
5.2Реализация сверхпластичности в условиях многоосной низкотемпературной деформации.....	186
5.2.1Моделирование течения материала в процессе низкотемпературного многоосного деформирования .....	186
5.2.2 Механическое поведение наноструктурированных Al сплавов в процессе низкотемпературного многоосного деформирования.....	190
5.3 Формирование металломатричного композита с наноструктурированной матрицей и непрерывным высокопрочным волокном .....	195
ВЫВОДЫ ПО 5 ГЛАВЕ .....	206

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ .....	208
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	211
Приложение 1 .....	236
Приложение 2 .....	237
Приложение 3 .....	238
Приложение 4 .....	239
Приложение 5 .....	240
Приложение 6 .....	241

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования.**

Эффект сверхпластичности (СП) в промышленных алюминиевых (Al) сплавах используется при производстве изделий сложной формы, предназначенных для применения в воздушном, наземном и водном транспорте, в том числе, в качестве силового сотового заполнителя из Al фольги или матрицы металломатричного композита (ММК), применяемых в авиастроении. Использование СП не только повышает эффективность производства, но и дает возможность изготавливать детали сложной геометрии, которые трудно получить другими способами обработки.

В то же время высокие температуры (выше  $0.6T_{пл}$ ) и низкие скорости деформации (менее  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ) являются препятствием для широкого применения технологических процессов, в которых используется эффект СП. Обеспечение высокоскоростной СП Al сплавов благоприятно для повышения производительности и снижения порообразования, например, при пневмоформовке. Низкотемпературная СП (НТСП) тоже может способствовать снижению порообразования, сохранению прочностных свойств после СП деформации, и, например, уменьшению реакции между матрицей и наполнителем при получении ММК.

За последние 30 лет сделан значительный прорыв в области получения наноструктурированных (НС) состояний в Al сплавах методами интенсивной пластической деформации (ИПД). Помимо значительного повышения механической прочности удалось заметно улучшить пластичность, усталостную прочность, износстойкость, вязкость разрушения, сопротивление ползучести и электропроводность в ряде НС Al сплавах. Кроме того, в этих материалах наблюдают реализацию НТСП при повышенных скоростях деформации. Многими учеными отмечены необычные свойства границ зерен (ГЗ) в НС металлах, полученных ИПД. Наряду со структурой ГЗ на развитие зернограницых процессов заметное влияние оказывают тип и концентрация

легирующих элементов в сегрегациях, образовавшихся на ГЗ, что является важным в проявлении СП поведения при пониженных температурах.

Реализация низкотемпературной и высокоскоростной СП в Al сплавах в НС состоянии открывает возможности для новых инновационных применений в области обработки труднодеформируемых материалов и их формообразования, а также создания перспективных технологий получения конструкционных материалов с повышенными свойствами относительно аналогов, производимых с использованием традиционных серийных технологий и обработок. В рамках диссертационной работы предлагается решение важной научной проблемы по расширению диапазона температурно-скоростных условий реализации СП в НС Al сплавах с сохранением высокой прочности после формообразующей операции, что имеет важное хозяйственное значение и способствует научно-техническим решениям на предприятиях Al промышленности России для получения листового полуфабриката с повышенной прочностью в интервале температур от комнатной до 300 °C. В работе приведены примеры перспективных направлений применения НТСП Al сплавов.

**Степень разработанности проблемы.** Важное открытие «Явление образования в поликристаллах неравновесных границ зерен при поглощении ими решеточных дислокаций», сделанное О.А. Кайбышевым и Р.З. Валиевым в 1987 г., стало началом научной школы, развивающей направление, связанное с исследованием физической теории СП в Институте проблем сверхпластичности металлов, г. Уфа. Значимый прогресс в этой области достигнут благодаря работам российских ученых В.В. Астанина, А.П. Жиляева, А.И. Пшеничнюка. В Институте разработаны ресурсосберегающие технологии, основанные на эффекте СП, изготовления изделий из материалов конструкционного и функционального назначения с повышенными свойствами. Сегодня исследования СП Al сплавов ведутся рядом ведущих отечественных и зарубежных исследовательских центров, и университетов. Большой вклад в развитие этого в РФ внесли группой ученых из НИТУ МИСиС, г. Москва под руководством А.В. Михайловой продолжая классические работы В.К. Портного, И.И. Новикова, установлены особенности

гетерогенных структур Al сплавов, которые позволяют реализовать повышенные скорости СП деформации. Коллективом под руководством Р.О. Кайбышева из НИУ «БелГУ», г. Белгород разработаны технологии получения СП листовых заготовок с субмикрокристаллической структурой; группой ученых из ИФПМ СО РАН, г. Томск под руководством Е.В. Найденкина установлены закономерности и физические механизмы развития СП и разрушения поликристаллических и НС металлов, в том числе исследованием особенностей диффузии и закономерностей развития диффузионно-контролируемых процессов в этих материалах. Группами ученых из университета Лобачевского, г. Нижний Новгород под руководством В.Н. Перевезенцева и В.Н. Чувильдеева проанализирована роль неравновесного состояния границ зерен в реализации структурной СП ультрамелкозернистых Al сплавов. Группами ученых под руководством М.Ю. Гуткина и И.А. Овидько из Института проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург разработаны теоретические модели, описывающие физические механизмы упрочнения и разупрочнения в НС материалах при СП деформации. Установив температурно-скоростные диапазоны проявления СП в мелкозернистых легких сплавах, большой вклад в развитие СП материалов вносят и зарубежные коллеги, в том числе под руководством K. Edalati и Z. Horita из университета Кюсю (Япония) и под руководством T. G. Langdon и M. Kawasaki из Университета Южной Калифорнии (США) и Университета Саутгемптона, (Великобритания).

Несмотря на большое количество работ, посвященных анализу природы структурно-фазовых превращений в НС Al сплавах, проявляющих способность к СП, остаётся открытым вопрос о расширении температурно-скоростного диапазона проявления СП за счет управления структурными особенностями материала наnanoуровне. Детальное изучение на атомном уровне структурно-фазовых превращений с образованием наноразмерных частиц вторичных фаз и сегрегаций атомов легирующих элементов в НС сплавах Al, установление их влияния на механизмы протекания СП для сохранения высокопрочного состояния и снижения температурного интервала проявления СП, является актуальной и важной задачей

для развития физического материаловедения. В связи с вышеизложенным сформулированы цель и задачи работы.

**Цель работы:** установить закономерности структурно-фазовых превращений с образованием наноразмерных частиц вторичных фаз и зернограничных сегрегаций атомов легирующих элементов в наноструктурированных сплавах систем легирования Al-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Si, Al-Cu, Al-Cu-Mg для расширения температурно-скоростного диапазона протекания сверхпластичности; установить особенности механизмов реализации сверхпластичности при понижении температуры и повышении скорости деформации.

Для достижения цели диссертационной работы решались следующие задачи:

1. Исследовать структурно-фазовые превращения в модельных Al-Zn сплавах в результате ИПД и в ходе последующих деформационного и термического воздействий, в том числе при помощи прецизионных электронно-микроскопических *in-situ* экспериментов и численного моделирования на атомном уровне. Установить влияние наномасштабных особенностей тонкой структуры Al-Zn сплавов на деформационные механизмы СП.

2. Исследовать формирование тонкой структуры в высокопрочных НС сплавах системы Al-Zn-Mg в результате деформационного и термического воздействий, связанные с процессом распада пересыщенного твердого раствора с образованием наночастиц и конкурирующего с ним перераспределением атомов легирующих элементов в Al матрице и в области ГЗ. Установить особенности НТСП с учетом влияния обнаруженных наноразмерных параметров структуры в сплавах системы Al-Zn-Mg и определить условие сохранения высокопрочного состояния материала после НТСП.

3. Исследовать процессы формирования НС состояний в сплаве системы Al-Mg-Mn в результате ИПД и последующей изотермической прокатки. Разработать подходы для получения листового фольгового материала, способного проявлять высокоскоростную НТСП.

4. Исследовать формирование тонкой структуры в НС сплавах, не содержащих Zn, систем Al-Mg-Si, Al-Cu и Al-Cu-Mg в процессе ИПД, с акцентом на процессы, связанные с образованием наноразмерных частиц вторичной фазы и сегрегаций атомов Mg и Cu. Установить влияние наномасштабных особенностей тонкой структуры сплавов систем Al-Mg-Si и Al-Cu-Mg на деформационные механизмы, обеспечивающие реализацию СП.

5. Обобщить результаты исследований и составить карту температурно-скоростных условий протекания СП в НС сплавах систем Al-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si и Al-Mg-Mn. На основе конечно-элементного моделирования установить режимы формирования ММК и изделий сложной формы в условиях многоосного нагружения из НС Al сплавов в режиме НТСП. Экспериментально продемонстрировать возможность изготовления бездефектных изделий из промышленных НС Al сплавов по установленным режимам.

**Научная новизна.** Впервые проведен комплекс работ по установлению закономерностей фазовых превращений на наномасштабном уровне, способствующих проявлению эффекта НТСП, в модельных сплавах систем Al-Zn, Al-Zn-Mg-Zr и Al-Cu, высокопрочных сплавах систем Al-Zn-Mg-Cu и Al-Cu-Mg, термически упрочняемых сплавах системы Al-Mg-Si и термически неупрочняемом сплаве системы Al-Mg-Mn:

1. Выявлены закономерности ранее не наблюдавшегося изменения фазового состава в НС сплавах системы Al-Zn вследствие ИПД, а именно, распад пересыщенного твёрдого раствора с образованием наноразмерной второй фазы в теле и в тройных стыках Al зерен, сопровождающегося распределением атомов легирующего элемента Zn в область ГЗ в процессе деформационно-термической обработки, что приводит к снижению температуры НТСП за счет стимуляции зернограничного проскальзывания (ЗГП).

2. Установлены особенности формирования НС состояния, сопровождающегося распадом пересыщенного твердого раствора с образованием сегрегаций атомов Zn, Mg, Cu и регламентированным распределением вторичной фазы для достижения высокопрочного состояния в сплавах систем Al-Zn-Mg, Al-

Mg-Si и Al-Cu-Mg конструкционного назначения в сочетании с эффектом НТСП при температурах 170-270 °С. При этом серийно производимые аналоги в мелкозернистом состоянии проявляют СП при температурах 380-520 °С.

3. Установлены ключевые факторы формирования НС состояний сплава системы Al-Mg-Mn, сопровождающегося распадом пересыщенного твердого раствора с образованием вторичной фазы  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  и сегрегацией атомов Mg на ГЗ для достижения высокоскоростной НТСП, которая осуществляется путем кооперативного ЗГП и внутризеренного дислокационного скольжения, затрудненного внутризеренными наночастицами. Формирование НС состояния в сплаве системы Al-Mg-Mn позволило снизить диапазон температур проявления СП до 250-300 °С в отличие от мелкозернистых серийных аналогов (450-520 °С).

4. Впервые установлено влияние наночастиц вторичных фаз и сегрегаций атомов легирующих элементов на реализацию НТСП в сплавах систем Al-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si и Al-Mg-Mn с УМЗ структурой. Во всех случаях наночастицы вторичных фаз способствуют проявлению НТСП, но в различных температурно-скоростных условиях и по трем разным сценариям. Легирование цинком Al сплавов с ультрамелкими зернами приводит к образованию зернограничных прослоек атомов Zn шириной 2-3 нм, которые облегчают развитие полос сдвига по механизму ЗГП, аккомодации которых способствуют развороту Al зерен. С увеличением содержания Zn (до 30 %) в НС сплавах Al-Zn температура реализации СП снижается вплоть до КТ. Присутствие других легирующих элементов, таких как Mg, приводит к образованию неоднородных зернограничных сегрегаций, а также наночастиц вторичной фазы в теле зёрен, первые из которых ограничивают рост зёрен, вторые – повышают напряжения, необходимые для действия ВДС, обеспечивая, таким образом, преимущественный вклад ЗГП в деформацию, для аккомодации которого, в свою очередь, необходимо усиление диффузионных процессов. Соответственно, температура проявления СП, в этом случае, сдвигается в область более высоких значений (~170-200 °С). В термически неупрочняемом НС сплаве Al-Mg-Mn наблюдается проявление высокоскоростной НТСП (скорость деформации до  $10^{-2}$  с<sup>-1</sup>) при температуре

300 °C, которая осуществляется путем сочетания кооперативного ЗГП и ВДС, затрудненного внутризеренными наночастицами. В данном случае, ВДС способно обеспечить аккомодацию кооперативного ЗГП в тройных стыках, что маловероятно для механизма миграции ГЗ из-за формирования неоднородных ЗГ сегрегаций и указанного сочетания скорости деформации и температуры.

Составлена карта температурно-скоростных условий проявления НТСП с учетом наномасштабных особенностей тонкой структуры в сплавах систем Al-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si и Al-Mg-Mn в НС состоянии и феноменологическое описание действия различных факторов, обуславливающих реализацию ЗГП/КЗГП в разных температурно-скоростных интервалах.

5. На основе моделирования методом конечных элементов и физического эксперимента в температурно-скоростных условиях протекания НТСП продемонстрирована возможность изготовления бездефектных ММК из НС матрицы сплава Al-Mg-Mn, армированной непрерывным волокном, и изделий сложной формы из НС сплавов систем Al-Zn-Mg, Al-30Zn в условиях НТСП при многоосном нагружении с сохранением УМЗ структуры и прочностных свойств в конечном изделии.

#### **Теоретическая значимость:**

1. Теоретически обоснованы подходы к получению специальных микроструктур с выделениями наноразмерных частиц вторичных фаз и ГЗ, содержащих сегрегации в НС сплавах Al для эффективного управления механизмами деформации и обеспечения уровня пластичности, достаточного для осуществления формообразующей операции в условиях НТСП, после реализации которой сохраняется высокопрочное состояние.

2. Расширены знания об особенностях механизмов НТСП в НС сплавах систем Al-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Si, Al-Cu-Mg с наномасштабными параметрами, которые способствуют протеканию ЗГП, поддерживаемое ВДС и вращением зерен.

3. Составлена карта температурно-скоростных условий реализации НТСП НС сплавов систем Al-Zn-Mg, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Si, Al-Cu-Mg, предназначенных

для применения в перспективных конструкциях наземного и воздушного транспорта.

**Практическая значимость:**

1. Предложен способ получения НС листового полуфабриката в виде фольги из сплава системы Al-Mg-Mn с размером зерен 200 нм, который демонстрирует НТСП при температурах 250-300 °C.

2. Предложен способ формирования НС состояния в высокопрочном сплаве системы Al-Cu-Mn, который обеспечивает проявление эффекта НТСП при температуре 270 °C (заявка: RU 2024133203C1 от 06.11.2024).

3. Предложен способ получения алюмо-матричного композиционного материала, состоящего из НС матрицы из сплава Al-Mg-Mn, армированной непрерывным высокопрочным волокном, в условиях НТСП (патент RU 2819775 C1 от 24.05.2024).

4. Предложен способ получения деталей сложной формы из НС сплава Al-Zn-Mg (патент RU 2739926C1 от 29.12.2020).

**Актуальность работы** подтверждается поддержкой работ по теме исследования рядом грантов: Правительства РФ №14.B25.31.0017 «Механика перспективных массивных наноматериалов для инновационных инженерных приложений»; гранта Президента РФ № СП-2212.2013.1; ФЦП №14.586.21. 0061; ФЦП №13.2251.21.0196; РНФ №22-29-00866 «Создание высокопрочных металломатричных композитов на основеnanoструктурных алюминиевых сплавов, армированных непрерывными волокнами»; РНФ №24-19-00819 «Исследование и разработка сверхпластичной ультрамелкозернистой металлической матрицы из легких сплавов для создания высокопрочных композитов, армированных непрерывными волокнами»; а также государственным заданием № FEUE-2023-0006 «Исследование физико-химических и механических процессов при формообразовании и упрочнении деталей для авиакосмической и транспортной техники».

**Предмет исследования:** управление формированием УМЗ структуры наноструктурированных состояний с особыми ГЗ, содержащими сегрегации

атомов легирующих элементов, и с регламентированным распределением наноразмерных частиц вторичных фаз в Al сплавах, обеспечивающих эффект НТСП в результате деформационно-термической обработки, включающей ИПД. **В качестве объектов исследования** выбраны модельные сплавы Al-Zn, Al-Zn-Mg-Zr и Al-Cu, термически упрочняемые сплавы основных систем легирования, таких как, Al-Zn-Mg-Cu, Al-Cu-Mg и Al-Mg-Si, а также термически неупрочняемый сплав системы Al-Mg-Mn. **В качестве основных методов обработки объектов исследования** использовали ИПД методами КВД и РКУП, позволяющими достичь высоких степеней деформации сдвигом в условиях высокого приложенного давления. Для получения Al фольги использовалась изотермическая прокатка. Многоосную деформацию осуществляли по методу Эриксена, ММК формировали прессованием в вакуумном контейнере по схеме «фольга-волокно-фольга».

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты моделирования и экспериментальных *in-situ* наблюдений, позволяющие выявить ранее неустановленное влияние цинковых прослоек на основной механизм СП деформации – зернограничное проскальзывание, приводящее к возникновению низкотемпературной сверхпластичности НС сплава системы Al-Zn, связанное с непрерывной миграцией атомов Zn в процессе деформации в область границ зёрен, в том числе из частиц Zn, находящихся в тройных стыках. Встречный эффект заключается в усилении диффузионных потоков под влиянием ЗГП, что выражается в образовании приграничных зон, обедненных Zn. Закономерности изменения структурно-фазового состояния в НС сплавах системы Al-Zn и феномен динамического перераспределения атомов легирующего элемента Zn, сопровождающие проявление сверхпластичности при пониженной температуре вплоть до комнатной.

2. Микромеханизмы эволюции исходной наноструктуры в процессе низкотемпературной сверхпластической (НТСП) деформации, связанные с образованием мелкодисперсных частиц и зернограничных сегрегаций атомов легирующих элементов, обеспечивающих стабильность ультрамелкого размера зёрен, и сохранит высокопрочное состояние в НС промышленных сплавах систем

Al-Zn-Mg-Cu, Al-Mg-Si и Al-Cu-Mg после деформации в условиях низкотемпературной сверхпластичности.

3. Особенности структурно-фазового состояния в термически неупрочняемом НС сплаве системы Al-Mg-Mn, позволяющие реализовать высокоскоростную сверхпластичность при температуре 300 °C за счёт блокирования внутризеренного дислокационного скольжения частицами вторичной фазы  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  и сегрегациями атомов Mg в теле зерен, что способствовало развитию альтернативного механизма сдвиговой деформации - кооперативного зернограничного проскальзывания.

4. Феноменологическое описание особенностей протекания НТСП в зависимости от типа и конфигурации наномаштабных сегрегаций атомов легирующих элементов и вторичных фаз внутри и на границах алюминиевых зерен. Карта температурно-скоростных условий протекания низкотемпературной сверхпластичности в зависимости от химического состава НС сплавов систем Al-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Si, Al-Cu-Mg.

5. Численные модели для установления режимов получения пилотных образцов сложной формы из НС сплава системы Al-Zn-Mg-Cu после многоосной деформации и бездефектных образцов металломатричного композита из НС сплава системы Al-Mg-Mn и непрерывного высокопрочного волокна в условиях низкотемпературной сверхпластической деформации. Результаты исследований, демонстрирующие возможность формовки в условиях низкотемпературной сверхпластичности высокопрочных изделий сложной формы и металломатричного композита на основе высокопрочных Al сплавов, превосходящих по комбинации свойств промышленные композиты.

**Степень достоверности** результатов исследований в рамках диссертационной работы, обеспечивалась применением современных методик исследования на поверенном оборудовании, в том числе на уникальных научных установках, экспериментами «*in-situ*», моделирования на атомном уровне основанного на теории функционала электронной плотности, моделированием методом конечного элемента. Достоверность результатов исследования

подтверждена сходимостью полученных данных с результатами мировых исследований, представленных в литературе. Результаты проведённых исследований проходили рецензирование в высокорейтинговых мировых и отечественных научных журналах и апробированы на ведущих международных и отечественных конференциях.

**Апробация результатов.** Основные результаты, представленные в диссертации, докладывались и обсуждались на отечественных и международных конференциях: международных симпозиумах «Bulk nanostructured materials: from fundamentals to innovations», г. Уфа, 2009, 2011, 2013, 2015, 2019 гг.; X международная научно-техническая уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых, г. Екатеринбург, 2009 г.; Открытая школа – конференция стран СНГ. Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы, г. Уфа, 2010, 2022, 2024 гг.; Международная конференция «Высокие давления», Фундаментальные и прикладные аспекты, г. Судак, 2010, 2012 гг.; Международная научная школа для молодежи «Материаловедение и металлофизика легких сплавов», г. Екатеринбург, 2010, 2014 гг.; XIX Петербургские чтения по проблемам прочности, г. Санкт – Петербург, 2010 г.; Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Наноматериалы и нанотехнологии в металлургии и материаловедении», г. Белгород, 2011 г.; «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» XXI уральская школа металловедов-термистов, г. Магнитогорск, 2012 г.; VI-я евразийская научно-практическая конференция. Прочность неоднородных структур, г. Москва, 2012 г.; Atomic transport and grain boundary segregation in bulk nanostructure materials, г. Munster, Germany, 2012 г.; International conference on materials for energy, г. Karlsruhe, Germany, 2013 г.; Всероссийская молодежная школа-конференция «Современные проблемы металловедении», г. Пицунда, 2013 г.; Международная школа с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение», г. Тольятти, 2013 г.; Международный семинар «Механика, физика и химия объемных наноматериалов - 2013», г. Санкт-Петербург, Россия, 2013 г.; Международной конференции «Nanomaterials by Severe Plastic

Deformation» - nanoSPD-6, г. Метц, Франция, 2014 г.; Международная конференция «Advanced materials week-2015», г. Санкт –Петербург, 2015 г.; Научно-методический семинар «Анализ структуры и свойств наноматериалов», г. Санкт-Петербург, 2014 г.; Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», г. Санкт-Петербург, 2015 г.; Байкальский материаловедческий форум, г. Улан-Удэ, 2015, 2018, 2022, 2025 гг.; Международная конференция «Boundary segregation and diffusion», г. Москва, 2015 г.; Всероссийский научный форум «Наука будущего – наука молодых», г. Казань, 2016 г.; Европейский симпозиум «Euromat» - г. Салоники, Греция, 2017 г.; Международная конференция «Superplasticity in advanced materials», г. Санкт-Петербург, 2018 г.; Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики, г. Уфа, 2019 г.; Международная конференция «Физика и технология перспективных материалов-2023» 2023 г.; Международная конференция «Кайбышевские чтения», г. Уфа, 2023 г.; Всероссийская конференция по наноматериалам, г. Москва, 2023 г.

**Вклад автора.** Автор непосредственно осуществлял постановку общей цели исследований, организации и выполнении экспериментальных работ, составляющих основу диссертации. Автор проводил анализ экспериментальных и теоретических данных, обобщение, написание научных статей по теме исследования. Автор разработал основную идею исследования, сформулировал цели и задачи, выдвинул научные положения, обосновал выводы данной работы. Полученные результаты и выводы основываются на многочисленных собственных экспериментах, которые проводились на современном оборудовании. Под руководством автора в рамках РНФ проектов совместно с научной группой на основе моделирования методом конечных элементов (МКЭ) изготовлены ММК с НС матрицей. В рамках совместных работ расчёты по моделированию структурно-фазовых превращений на атомном уровне и эксперимент «*in-situ*», высокоразрешающая микроскопия НС сплава Al-30Zn выполнены Сиднейском университете (Австралия). В рамках совместных проектов пространственная атомная томография выполнена в Руанском

университете (Франция), часть термических исследований, а также наноиндентирование и сжатие микростолбиков проведены в Университете имени Лоранда Этвёша (Венгрия).

**Публикации.** Результаты исследований по теме диссертационной работы представлены соискателем в 54 научных публикациях в журналах, входящих в список журналов, рекомендованных ВАК РФ и/или международных научометрических базах Web of Science и/или Scopus, получено 4 патента на изобретение.

**Структура и объём.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, списка литературы, включающего 222 наименований, изложена на 242 страницах, содержит 123 рисунка и 16 таблиц.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность своим первым научным наставникам Р.З. Валиеву и М.Ю. Мурашкину, научному консультанту Н.А. Еникееву за оказанную поддержку и конструктивные советы в проведении исследований и практической реализации результатов. Автор выражает признательность за многолетнюю поддержку В.В. Астанину, а также коллегам из НИИ ФПМ, кафедры МиФМ и ЦКП «Нанотех» УУНиТ, коллегам из лаборатории механики перспективных массивных наноматериалов СПбГУ, соавторам публикаций, в сотрудничестве с которыми создан задел для последующей постановки и реализации основных идей диссертации.

## **Список терминов и условных обозначений**

Согласно определениям [1] «Наноструктурированные (НС) материалы – это материалы, в которых один или несколько размеров структурных элементов находятся в диапазоне от 1 до 100 нм. Эти материалы обладают уникальными свойствами, отличными от свойств их макроскопических аналогов, благодаря наличию наноразмерных структур» и «Ультрамелкозернистая структура (УМЗ) – это структура материала, в которой размер зерна составляет менее 1 мкм» в диссертационной работе используются следующие термины: УМЗ структура, НС состояние или НС сплав / материал.

Согласно работам О. А. Кайбышева, А. И. Пшеничнюка, В. В. Астанина, А. П. Жиляева, В.Н. Перевезенцева и В.Н. Чувильдеева:

- кооперативное зернограничное проскальзывание (КЗГП) – явление, при котором происходит согласованное смещение соседних зерен в поликристаллическом материале вдоль их границ при деформации. В отличие от обычного зернограничного проскальзывания, где смещение зерен происходит независимо, КЗГП характеризуется координацией этого смещения, что приводит к макроскопическому течению материала;

- зернограничное проскальзывание (ЗГП) – процесс, при котором соседние зерна в поликристаллическом материале скользят друг относительно друга вдоль их общей границы. КЗГП – более сложный процесс, при котором зернограничное проскальзывание происходит согласованно, то есть смещение соседних зерен скоординировано и направлено в одну сторону.

- разница между ЗГП и КЗГП заключается в координации смещения зерен. В случае ЗГП смещение зерен происходит независимо, а при КЗГП – согласованно.

ВРПЭМ – высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия.

ВУГЗ – высокоугловая граница зерна.

ГЗ – граница зерен.

ГЦК – гранецентрированная кубическая (решетка).

ГПУ – гексагональная плотноупакованная (решетка)

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия.

ЗГП – зернограничное проскальзывание.

Зоны ГП - зоны Гинье-Престона.

ИС – искусственное старение.

ИПД – интенсивная пластическая деформация.

КВД – кручение под квазигидростатическим давлением.

КТ – комнатная температура.

КВД<sub>кт</sub> – КВД при КТ

КЗГП – кооперативное зернограничное проскальзывание

МУГЗ – малоугловая граница зерна.

НС – наноструктурированное.

НТСП – низкотемпературная сверхпластичность.

ОКР – область когерентного рассеяния.

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия.

РКУП – равноканальное угловое прессование.

РКУП-ПК – РКУП в параллельных каналах.

РКУП-Конформ – РКУП по схеме Конформ.

РСА – рентгеноструктурный анализ.

РФА – рентгенофазовый анализ.

СП – сверхпластичность.

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.

СПЭМ – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия.

Т<sub>пл</sub> – температура плавления (в Кельвинах).

ТФП – теория функционала плотности.

Т1 (Т6 международная классификация) – стандартная упрочняющая термическая ТО

– термическая обработка.

ТМО – термомеханическая обработка.

УМЗ структура – ультрамелкозернистая структура.

П – прокатка.

$\sigma_v$  – временное сопротивление.

$\sigma_{0.2}$  – условный предел текучести.

$\delta$  – относительное удлинение после разрыва.

$m$  – коэффициент скоростной чувствительности.

$HV$  – микротвердость по Виккерсу.

$\rho_d$  – плотность решеточных дислокаций.

$a$  [ $\text{\AA}$ ] – параметр кристаллической решетки.

$d$  [нм] – средний размер зерна.

$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ , % – среднеквадратичная микродеформация кристаллической решетки.

$e$  – истинная эквивалентная деформация.

$F_{max}$  – максимальная нагрузка при двухосном растяжении/деформации.

*In-situ* – эксперимент в колоне микроскопа.

STEM-HAADF – высокоугловая кольцевая темнопольная СПЭМ.

# ГЛАВА 1 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МОДЕЛЬНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Al-Zn В ПРОЦЕССЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕФОРМАЦИОННО- ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

В первой главе рассмотрены закономерности распада твердого раствора с образованием частиц фазы Zn в теле, тройных стыках и по границам зерен НС сплавов системы Al-Zn с разным содержанием Zn (2, 5, 10 и 30 вес.%) в процессе деформационно-термической обработки, включающей ИПД и кратковременные *in-situ* отжиги, изменение механического поведения при пониженных температурах, а также определены особенности механизма СП при КТ, в том числе с помощью *in-situ* эксперимента, на примере модельного НС сплава Al-30Zn.

Все результаты первой главы отражены в оригинальных публикациях в соавторстве [2-12].

Растворенные атомы влияют на формирование структуры Al сплавов во время деформации из-за их взаимодействия с кристаллическими дефектами. Например, присутствие легирующих элементов Mg или Cu в твердом растворе приводит к повышенному деформационному упрочнению вследствие подавления динамического возврата по сравнению с чистым Al и увеличения скорости размножения дислокаций [13-18]. Эти эффекты становятся более выраженным при достижении больших деформаций при ИПД методом КВД или РКУП. В случае обработки термически упрочняемых Al сплавов, для их наноструктурирования обычно сначала выполняется обработка на твердый раствор, затем следует деформационное воздействие и, наконец, финальная термическая обработка – искусственное старение. Процессы, происходящие на последнем этапе, могут зависеть от дефектов, образовавшихся во время деформации, поскольку они действуют как центры гетерогенного зародышеобразования, а также потому что растворенные атомы могут

сегрегировать вдоль дефектов, таких как дислокации или ГЗ. В последнее время особое внимание уделяется УМЗ структуре, полученной в процессе обработки ИПД, с регламентированным распределением упрочняющих частиц с целью повышения предела текучести, а также пластичности. Однако для достижения рационального сочетания характеристик прочности и пластичности основными задачами являются предотвращение роста зерен во время старения и гетерогенного выделения частиц вторичных фаз по ГЗ, а также перераспределение атомов легирующих элементов в алюминиевом твердом растворе в результате пластической деформации. Действительно, показано, что значительное перераспределение атомов легирующих элементов в результате ИПД может происходить даже при КТ. Например, группа под руководством профессора Б. Страумала продемонстрировала, что в результате КВД твердые растворы в бинарных сплавах Al-Zn распадаются на две составляющие  $\alpha(\text{Al})+\beta(\text{Zn})$ , которые достигают равновесного состояния при КТ [16,19]. Также ими было обнаружено, что полный распад твердого раствора в процессе КВД при КТ менее выражен в сплавах Al-Mg из-за высокого барьера зародышеобразования фаз  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ . В более сложной системе Al-Mg-Si группа под руководством профессора G. Sha проанализировала распад пересыщенного твердого раствора сплава в результате КВД при КТ, который сопровождается образованием сегрегацией атомов Si и Mg по границам зерен, а также зарождением кластеров с соотношением  $\text{Mg/Si}=0,85$  [20]. Группа под руководством G. Sha установила, что при увеличении степени деформации в процессе РКУП при 200 °C усиливаются процессы, связанные с образованием сегрегаций атомов Mg и Cu на границах Al зерен в сплаве Al-Zn-Mg-Cu [21]. В бинарном сплаве Al-3Cu (вес.%) инициированное ИПД зарождение частиц  $\theta$ -фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$  вдоль ГЗ при КТ наблюдалось группой исследователей группой под руководством профессора M. Hohenwarter [22]. Однако группа под руководством Y. Huang не наблюдала выделений в сплаве Al-4Cu (вес.%) непосредственно после ИПД методом РКУП при КТ. Они были обнаружены только после дополнительного естественного старения в течение 9 месяцев после деформации [23]. Таким образом существует большое количество разрозненных

данных, свидетельствующих о сложности происходящих процессов распада твердого раствора и перераспределения легирующих элементов в НС алюминиевых сплавах в результате ИПД. Скорость распада твердых растворов в результате деформации, зависит от концентрации растворенного вещества и температуры деформации и, таким образом, может быть связана с движущей силой зародышеобразования частиц вторичных фаз и сегрегаций на ГЗ из-за значительно возросшей подвижности атомов легирующих элементов в результате ИПД. Это объясняется усилением диффузационной активности, обусловленной увеличенной концентрацией вакансий, внесённых ИПД. Однако на момент постановки задач исследований не было изучено влияние распада твердого раствора с образованием вторых/вторичных фаз и сегрегаций атомов легирующих элементов на СП поведение НС сплавов систем Al-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Mg, Al-Mg-Si и Al-Cu, что и является темой данной работы.

Для понимания базовых процессов распада твердого раствора с образованием частиц и сегрегаций атомов легирующих элементов на первом этапе исследования проводили на бинарной системе – модельных НС сплавах системы Al-Zn с минимальным количеством факторов, влияющих на реализацию СП.

Сплавы системы Al–Zn интересны как модельные материалы для анализа распада твердого раствора с образованием частиц фазы Zn при обработке ИПД, т.к. имеют необычную фазовую диаграмму (Рисунок 1.1). Во-первых, в сплавах Al-Zn отсутствуют упорядоченные интерметаллидные соединения; во-вторых, неупорядоченный ГЦК твердый раствор замещения Zn в Al стабилен до 70 ат.% Zn при высоких температурах; в-третьих, при понижении температуры твердый раствор спинодально распадается на два неупорядоченных твердых раствора:  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  с концентрациями 16 и 58 ат. % Zn, соответственно. При температурах ниже 275 °C раствор  $\alpha_2$  становится нестабильным, растворимость Zn в фазе  $\alpha_1$  уменьшается, и появляется широкая двухфазная область между фазой  $\alpha_1$  и фазой Zn с ГПУ решеткой (Рисунок 1.1) [22,23]. Если концентрация Zn значительно ниже 10 ат. %, сначала образуются зоны Гинье-Престона (ГП), затем метастабильная  $\alpha'$ -фаза с ГЦК решеткой и фаза Zn с ГПУ решеткой.

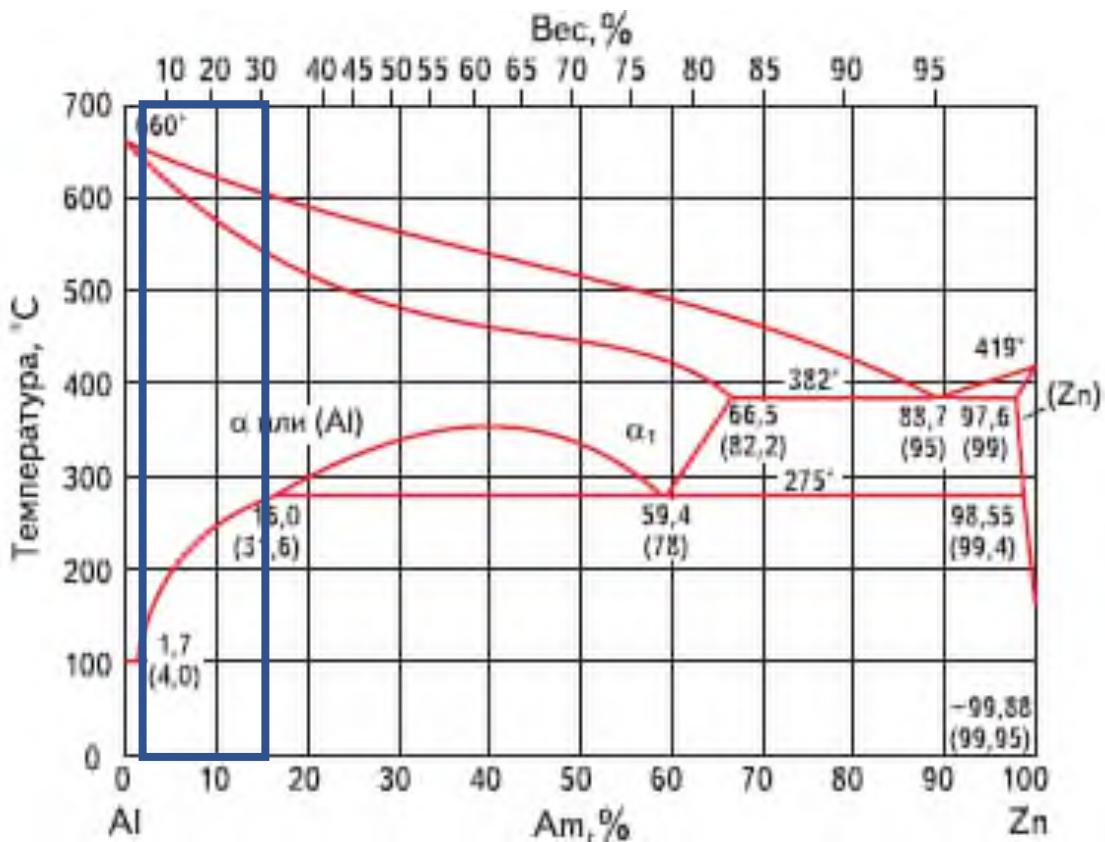


Рисунок 1.1 – Диаграмма системы Al-Zn с областью исследуемых сплавов [23]

Задачей первой главы является систематическое исследование структурно-фазовых превращений в модельных сплавах Al-Zn в результате ИПД и в ходе последующих деформационного и термического воздействий, выполненных в том числе при помощи прецизионных электронно-микроскопических *in-situ* экспериментов и численного моделирования на атомном уровне; исследование наномасштабных особенностей тонкой структуры сплавов Al-Zn на деформационные механизмы СП при пониженных температурах.

## 1.1 Влияние содержания Zn в наноструктурированных сплавах системы Al-Zn на распад твердого раствора в результате ИПД

Материалами исследований являются модельные бинарные сплавы Al-2Zn, Al-5Zn, Al-10Zn и Al-30Zn (вес. %), полученные методами полунепрерывного литья. Для растворения Zn в матрице Al исходные заготовки подвергали

обработке на твердый раствор в течение 1 часа при температуре 500 °C с последующей закалкой в воде, затем образцы сплавов системы Al-Zn диаметром 20 мм и толщиной 1,4 мм были подвергнуты 10 оборотам КВД со скоростью 1 об/мин при КТ под приложенным давлением 6 ГПа (далее КВД<sub>кт</sub>) для формирования УМЗ структуры [3,4]. Описание метода КВД представлено в работе [13]. Обработка методом КВД<sub>кт</sub> применена по описанному режиму ко всем исследуемым материалам в данной диссертационной работе.

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) подготовлены с использованием стандартных методов электрополировки и исследованы с помощью микроскопа ARM200F JEOL, работающего при 200 кВ. Изображения записаны в сканирующем режиме (СПЭМ) с размером зонда 0,2 нм и углом конвергенции 34 мрад. Для исследования использовали режимы светлого поля и HAADF с углами сбора в диапазоне 80–300 мрад. Для количественной оценки локальных концентраций Zn проведена энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) с использованием детектора JEOL JED2300. Исследование структуры с помощью атомно-зондовой томографии (АПТ) проводили в условиях сверхвысокого вакуума с использованием энерго-компенсированного атомного зонда, оснащенного усовершенствованным детектором линии задержки (ADLD) [25]. Образцы испаряли при температуре 30 К с использованием электрических импульсов (частота испарения импульсов 30 кГц и доля импульсов 20 %).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV с Cu K<sub>α1</sub> излучением ( $\lambda = 0.154060$  нм) при напряжении 45 кВ и силе тока 40 мА. Рентгеновские пики снимали с шагом 0.01° и временем выдержки 2 сек. Качественный и количественный фазовый анализ, оценка параметров решетки, количественная оценка размера области когерентного рассеяния (ОКР), значений упругих искажений кристаллической решетки  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  выполняли с использованием программного обеспечения MAUD [26].

Исследования показали, что в результате КВД<sub>кт</sub> в исследуемых бинарных сплавах формируется однородная УМЗ структура (Рисунок 1.2). Формирование

УМЗ структуры сопровождается распадом твердого раствора (Рисунок 1.3), приводящего к зарождению частиц фазы Zn как в теле, так и по границам зерен Al [2-8].

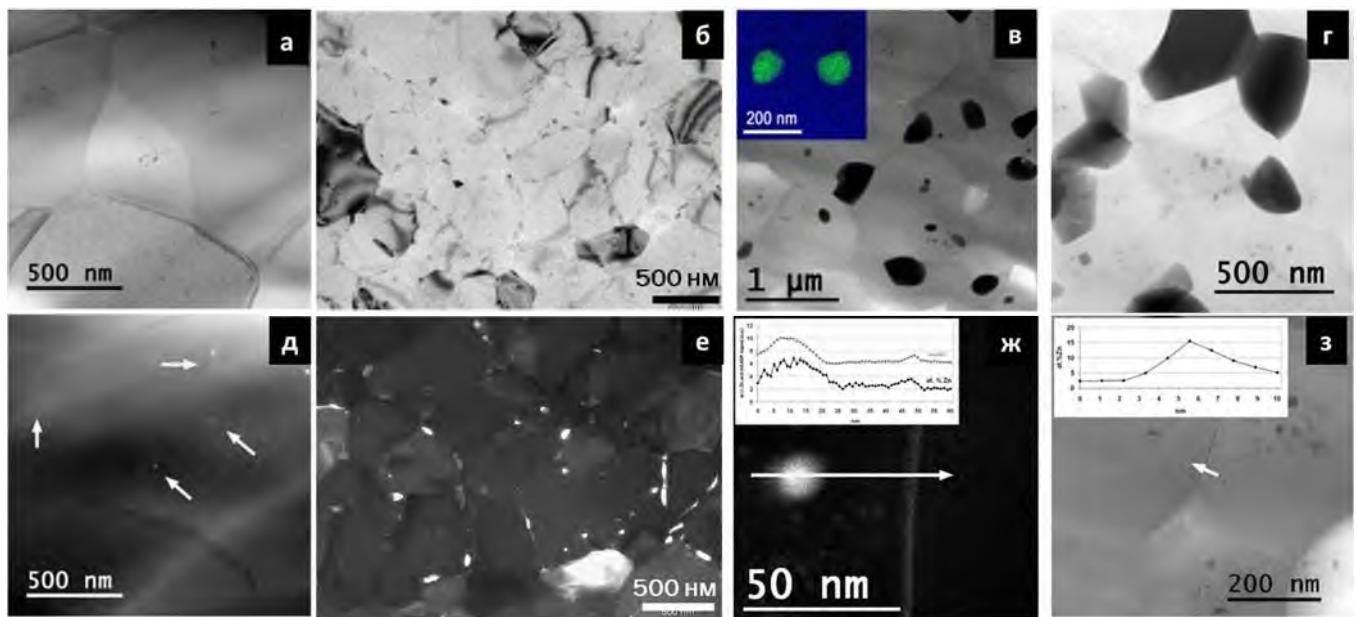


Рисунок 1.2 – УМЗ структура сплавов Al–2Zn (а, д), Al–5Zn (б, е) Al–10Zn (в, ж) Al–30Zn (г, з), сформированная в результате КВДкт, СПЭМ изображение: (а-г, з) светлопольное; (д-ж) темнотпольное; ЭДС анализ изменения концентрации цинка через границу, вдоль обозначенной линии (ж, з) [2]

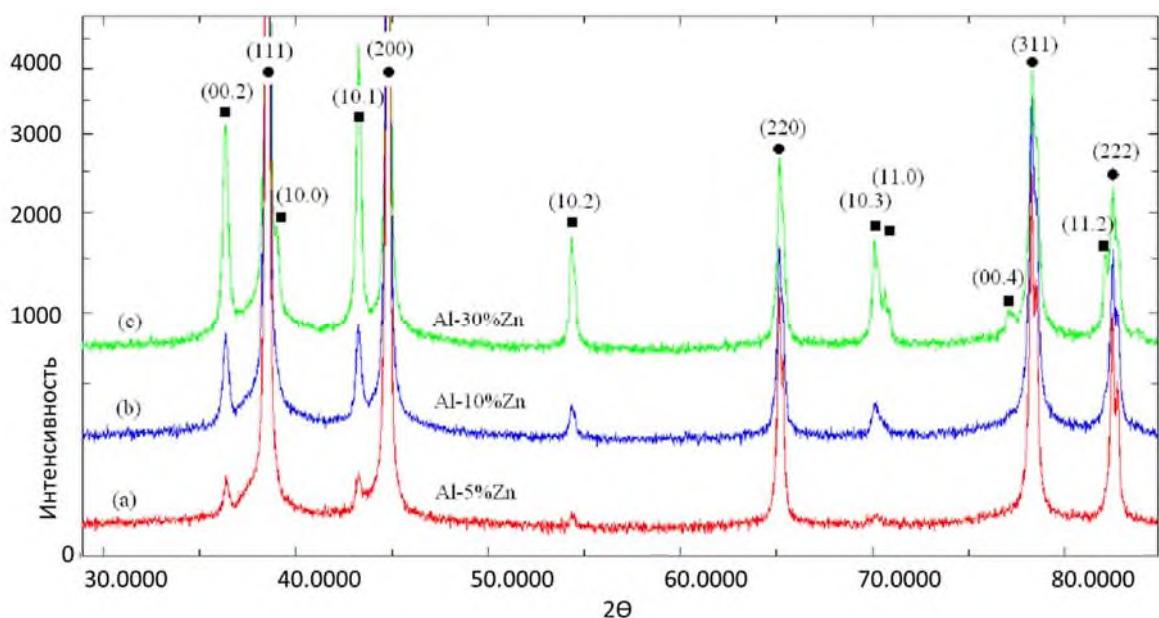


Рисунок 1.3 – Рентгенограммы, полученные с образцов НС сплавов Al-5Zn, Al-10Zn Al-30Zn (● – Al; ■ – Zn) [3]

На рисунке 1.2 а,д представлена структура сплава Al–2Zn после КВД<sub>кт</sub>. Концентрация Zn в этом сплаве близка к пределу растворимости при КТ, которая составляет величину <0,5 вес.% [2], однако в результате КВД<sub>кт</sub> внутри зерен образовалось небольшое количество наноразмерных выделений частиц фазы Zn размером до 5 нм. Большинство этих выделений демонстрируют типичную морфологию полукогерентных метастабильных частиц  $\alpha'$ -фазы Zn с ГЦК решеткой (Рисунок 1.2 а,д) [2-8,23].

На рисунке 1.2б,е представлена УМЗ структура сплава Al–5Zn, образованная в результате КВД<sub>кт</sub> [2]. Средний размер зерна матрицы Al после КВД<sub>кт</sub> составляет  $500\pm25$  нм, а размер частиц фазы Zn –  $30\pm7$  нм. Крупные частицы фазы Zn размером более 100 нм образовывались в тройных стыках зерен, на ГЗ обнаружены сегрегации атомов Zn [2]. В УМЗ структуре сплава Al–10Zn размер зерен Al составляет  $435\pm25$  нм, размер частиц фазы Zn в матрице Al –  $20\pm5$  нм [2]. Крупные частицы фазы Zn размером до 200 нм образуются в тройных стыках зерен Al, на ГЗ обнаружены сегрегации атомов Zn, доля таких границ составляет около 20-30 % (Рисунок 1.2в,ж).

В структуре сплава Al–30Zn размер зерен Al составляет  $350\pm30$  нм, размер частиц фазы Zn в матрице Al составляет  $10\pm4$  нм. Распад твердого раствора произошел с образованием частиц фазы Zn размером более 100 нм в тройных стыках зерен Al и сегрегации атомов Zn на ГЗ (Рисунок 1.2г,з) [2].

С помощью РСА определена объемная доля выделившихся частиц фазы Zn до и после КВД<sub>кт</sub> (Таблица 1.1). Обработка КВД<sub>кт</sub> сплава Al–5Zn приводит к увеличению объемной доли частиц фазы Zn ( $V_{Zn}$ ) от 0 до  $0,78\pm0,05$  %. Увеличение концентрации Zn до 10 и 30 вес.% в сплавах Al–Zn приводит к увеличению объемной доли частиц фазы Zn до  $3,16\pm0,07$  % и  $16,4\pm0,3$  % соответственно [3]. Значения ОКР уменьшаются с повышением содержания Zn в сплаве (Таблица 1.1).

Увеличение концентрации атомов Zn в твердом растворе способствует увеличению плотности дислокаций (Таблица 1.1) [3,4].

Таблица 1.1 – Параметры структуры НС сплавов Al-2Zn, Al-5Zn, Al-10Zn, Al-30Zn [3]

Сплав	$V_{\text{Zn}}, \%$ до/после КВД <sub>КТ</sub>	$a_{\text{Al}}, \text{\AA}$ до/после КВД <sub>КТ</sub>	ОКР, нм	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2},$ [%]	$\rho,$ [ $\text{м}^{-2}$ ]
Al-2Zn	-	-	496±7		
Al-5Zn	0 / 0.78±0.05	4.0504±0.0003/ 4.0499±0.0002	246±7	0.028 ±0.00025	$1.3 \cdot 10^{13}$
Al-10Zn	0 / 3.16±0.07	4.0489±0.0003/ 4.0493±0.0001	186±5	0.0446±0.00024	$2.9 \cdot 10^{13}$
Al-30Zn	0 / 16.4±0.03	4.0439±0.0003/ 4.0488±0.0001	159±4	0.0580±0.00028	$4.4 \cdot 10^{13}$

Распад твердого раствора подтверждается также некоторым изменением параметра решетки Al  $a_{\text{Al}}$ . В сплавах Al-10Zn и Al-30Zn термическая обработка на твердый раствор приводит к уменьшению  $a_{\text{Al}}$  по сравнению с чистым Al из-за меньшего атомного радиуса Zn (138 нм) по сравнению с Al (143 нм) [27]. Известно, что растворение одного атомного процента Zn в Al приводит к уменьшению параметра решетки на 0,00075 Å [27]. КВД<sub>КТ</sub> сплава Al-30Zn приводит к изменению параметра решетки с 4,0439±0,0003 до 4,0488±0,0005 Å, тогда как в сплаве Al-5Zn незначительно снижается – с 4,0504±0,0003 до 4,0499±0,0002, а в Al-10Zn с 4,0489±0,0003 до 4,0488±0,0001 Å [3,4].

В НС сплаве Al-5Zn в результате КВД<sub>КТ</sub> произошел полный распад твердого раствора, тогда как в других сплавах некоторое количество Zn все еще остается в нем. Образование сегрегаций атомов Zn на ГЗ связано со специфической структурой ГЗ, возникающей в результате ИПД [28-30]. Высокая подвижность атомов Zn по ГЗ приводит к быстрому росту частиц фазы Zn, расположенных в тройных стыках [2].

Микроструктуры также исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра Perkin-Elmer DSC2 в диапазоне температур от 300 до 650 K при скорости нагрева от 10 до 40 K/мин [4,7,11,12].

На рисунке 1.4 показаны ДСК термограммы, полученные на образцах сплава системы Al-Zn с содержанием Zn 2, 5, 10 и 30 вес.%, обработанных КВД<sub>КТ</sub> [4,7,11,12].

Анализ ДСК кривых образцов в НС состоянии сплавов Al-Zn с различным содержанием Zn (Рисунок 1.4а) показал значительную разницу между образцами сплава Al-30Zn и тремя другими сплавами с более низкой концентрацией Zn. Двухпиковая термограмма наблюдается только для НС сплава Al-30Zn, пики соответствуют  $T=525$  К и 555 К. Пик при 525 К соответствует растворению Zn в Al, что аналогично отожженному состоянию (Рисунок 1.4б). Другой эндотермический пик при 555 К указывает на растворение обогащенных атомами Zn граничных слоев.

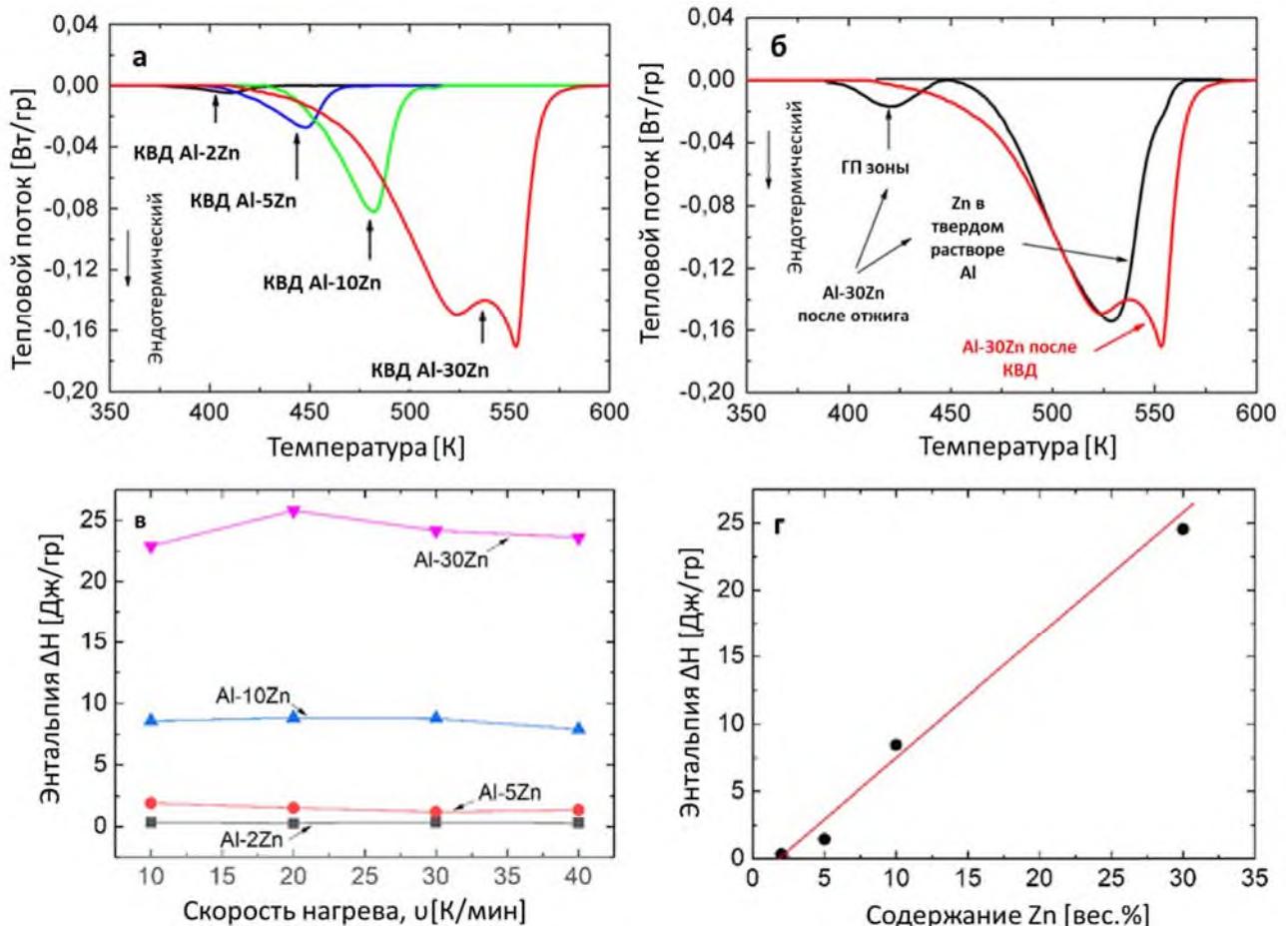


Рисунок 1.4 – Термограммы образцов (КВД<sub>КТ</sub>) НС сплавов Al-Zn с содержанием Zn 2, 5, 10 и 30 вес.% (а); термограммы, полученные на образцах НС сплава Al-30Zn и в отожженном состоянии (б); зависимость энталпии  $\Delta H$  от скорости нагрева (в); зависимость энталпии  $\Delta H$  от содержания Zn (г) [11]

Термограмма отожжённого состояния имеет хорошо выраженные эндотермические пики, соответствующие растворению частиц фазы Zn [23].

Во всех случаях на термограммах установлен только эндотермический процесс, свидетельствующий о растворении Zn. Кроме того, удельная энталпия растворения,  $\Delta H$ , растет с увеличением содержания Zn (Рисунок 1.4в, г). Значение  $\Delta H$ , полученное для сплава Al-2Zn, пренебрежимо мало. Значение  $\Delta H$  не зависит от скорости нагрева при одной концентрации Zn, но оно линейно увеличивается с повышением содержания Zn в сплаве [11]. Очевидно, что величина  $\Delta H$  связана с количеством выделений Zn на единицу массы, образовавшихся в данном сплаве при распаде твердого раствора в результате КВДкт.

При анализе процесса растворения использована теория Аврами-Джонсона-Меля [31] для определения доли растворенного объема  $Y$  и скорости растворения  $dY/dt$ , а также энергии активации  $Q_{\text{акт}}$  для процесса растворения. В целом, реакция в широком диапазоне температур при проведении ДСК неизотермических превращений показывает развитие кинетики выделения и растворения фазы, где тепловой эффект  $Q(T)$ , определяемый разницей между начальной температурой пика  $T_i$  и температурой  $T$ , задан выражением:

$$Q(T) = \frac{EA(T)}{mv} \quad (1.1)$$

где  $m$  и  $v$  представляют собой массу образца и скорость нагрева, соответственно.  $E$  - калибровочная константа [32].  $A(T)$  характеризует площадь пика (Рисунок 1.4а) в диапазоне температур от начальной температуры  $T_i$  до фактической температуры  $T$ , полученную путем интегрирования теплового потока  $q$  по температуре:

$$A(T) = \int_{T_i}^T q dT \quad (1.2)$$

Следует отметить, что в данном случае тепловой поток  $q$ , а затем  $A(T)$  и  $Q(T)$  характеризуют реакции растворения.  $T_f$  представляет собой конечную температуру пика:

$$Q(T_f) = \frac{EA(T_f)}{mV} \quad (1.3)$$

Если предположить, что  $Q_0$  – тепловой эффект на моль выделения, то тепловой эффект можно выразить как:

$$Q(T) = Q_0 \cdot n(T) \text{ и } Q(T_f) = Q_0 \cdot n(T_f), \quad (1.4)$$

где  $n(T)$  представляет собой число молей выделения, растворяющегося на единицу массы сплава до температуры,  $T$  в процессе ДСК.

Сложив (1.1), (1.3) и (1.4), получим объемную долю выделений фазы Zn:

$$Y(T) = \frac{n(T)}{n(T_f)} \quad (1.5)$$

Объемную долю выделений фазы Zn можно также определить по формуле:

$$Y(T) = \frac{A(T)}{A(T_f)}, \quad (1.6)$$

На рисунке 1.5 представлены графики  $Y-T$ , характеризующие растворение фазы Zn при различной скорости нагрева для исследованных сплавов системы Al-Zn [11]. Кривые  $Y-T$  характеризуются сигмоидальной формой и смещаются в сторону более высоких температур по мере увеличения скорости нагрева и концентрации растворенного вещества, аналогично соотношениям теплового потока и температуры ( $q-T$ ) [11].

ДСК анализ подтвердил результаты исследований с помощью ПЭМ. В случае низкого содержания Zn в сплавах Al-2Zn и Al-5Zn в результате КВД<sub>кт</sub> твердый раствор распадается и образуются выделения полукогерентной метастабильной  $\alpha'$ -фазы Zn внутри зерен, сегрегации атомов Zn на ГЗ в этом состоянии не обнаружены.

При более высокой концентрации Zn в НС сплавах Al-10Zn и Al-30Zn твердый раствор распадается с образованием сегрегаций атомов Zn на ГЗ, частиц  $\alpha'$ -фазы Zn внутри зерен и крупных частиц фазы Zn в тройных стыках [2,11].

С учетом известной объемной доли частиц,  $Y(T)$ , скорость растворения  $dY/dt$  также может быть экспериментально рассчитана с использованием скорости нагрева  $v$ , следующим образом:

$$\frac{dY}{dt} = \frac{dY}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}, \quad (1.7)$$

$$\frac{dY}{dt} = \frac{dY}{dT} \cdot v. \quad (1.8)$$

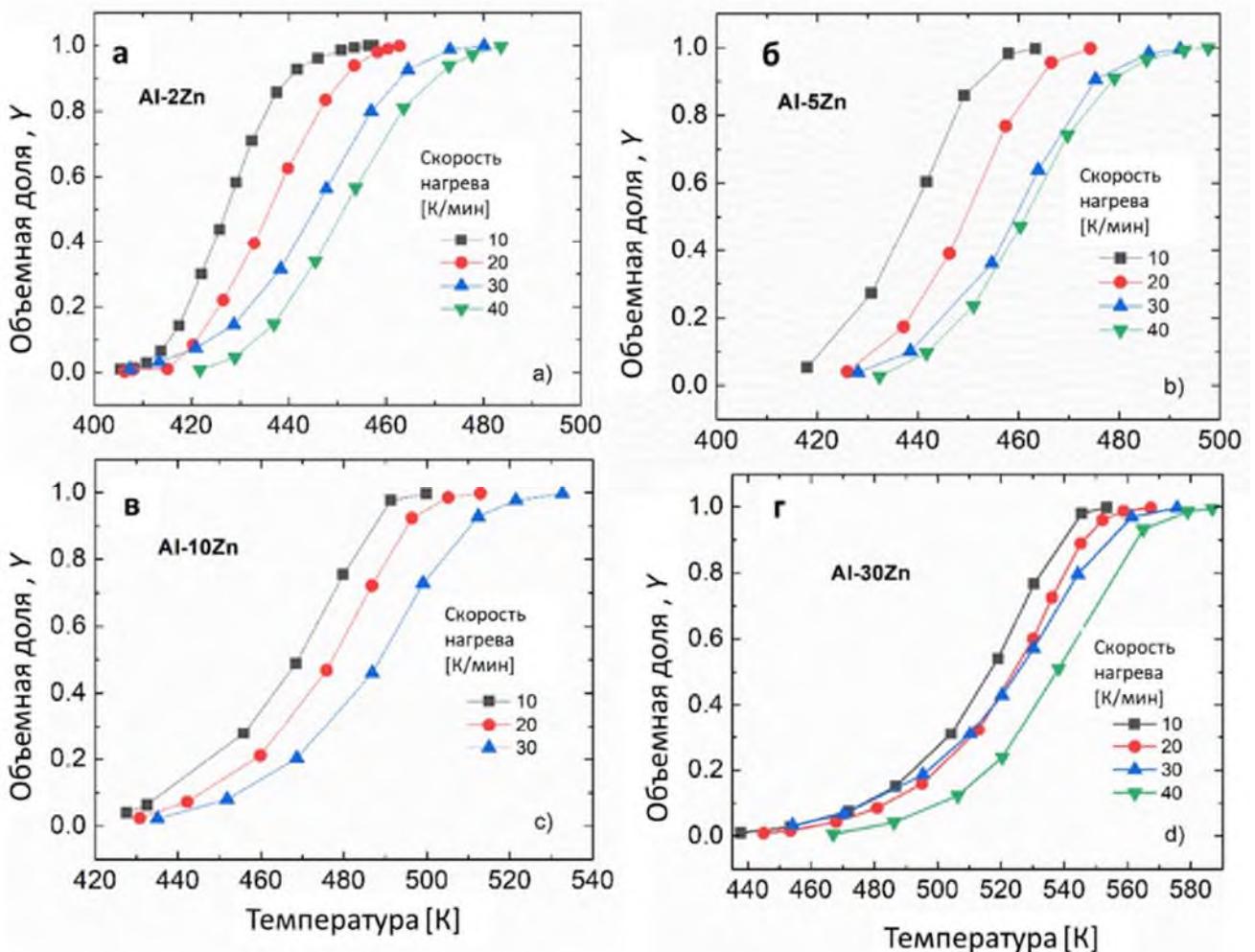


Рисунок 1.5 – Графики  $Y-T$ , характеризующие растворение при разных скоростях нагрева для сплавов: Al-2Zn (а), Al-5Zn (б), Al-10Zn (в) и Al-30Zn (г) [11]

На рисунке 1.6 показана зависимость скорости растворения  $dY/dt$  от температуры  $T$  с разной скоростью нагрева. Очевидно, что каждая кривая  $dY/dt - T$  имеет максимум, который также смещается в сторону более высокой температуры по мере увеличения скорости нагрева и концентрации Zn аналогично соотношениям теплового потока и температуры ( $q-T$ ) (Рисунок 1.4) и вышеупомянутым кривым  $Y-T$  (Рисунок 1.5) [11].

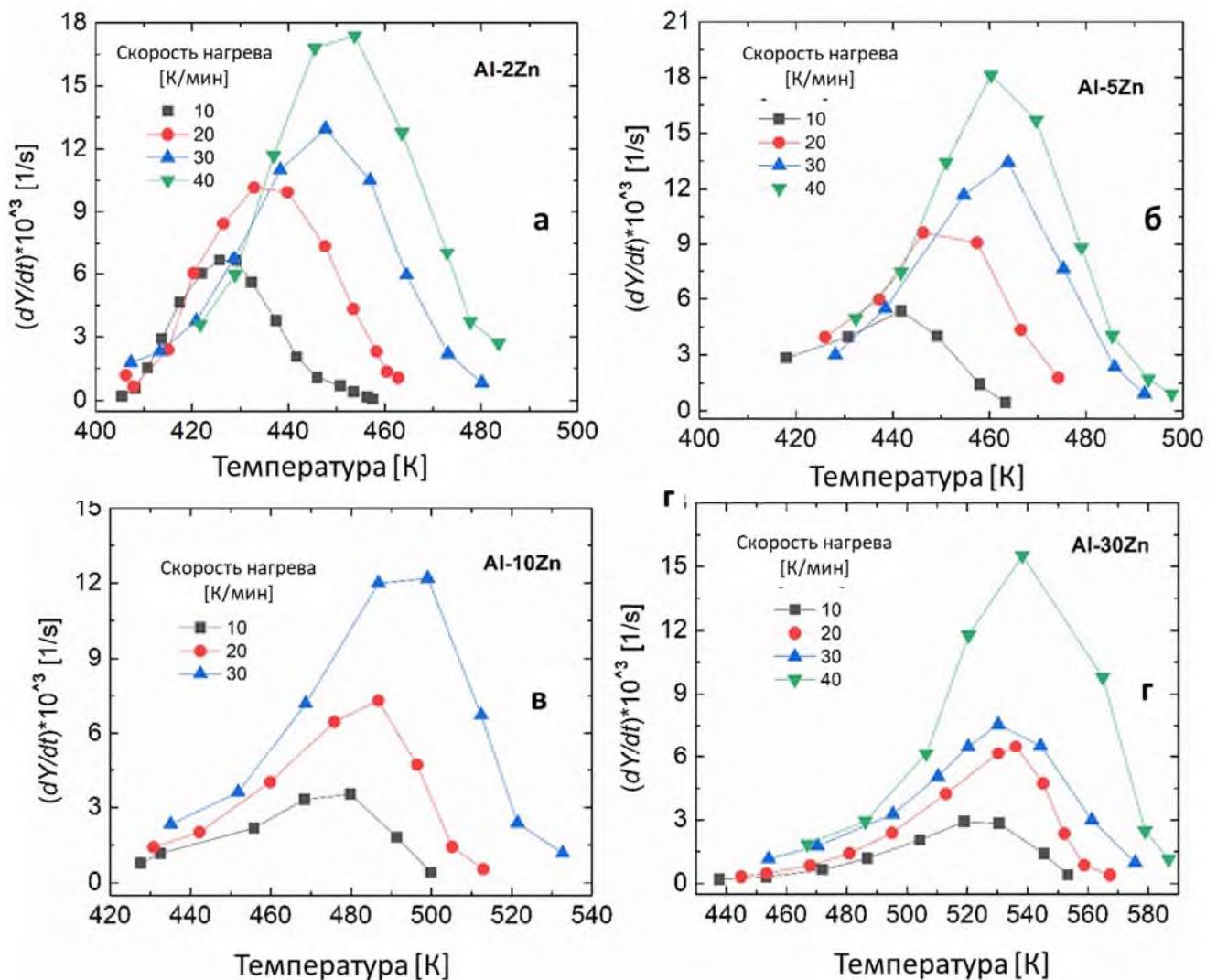


Рисунок 1.6 – Зависимости скорости растворения  $dY/dt-T$  от температуры, характеризующие растворение при различных скоростях нагрева для сплавов: Al-2Zn (а), Al-5Zn (б), Al-10Zn (в), Al-30Zn (г) [11]

Пик максимальной скорости растворения смещается с 427 до 454 К и с 520 до 538 К в сплавах Al-2Zn и Al-30Zn соответственно при увеличении скорости нагрева с 10 до 40 К/мин.

При заданной концентрации Zn пиковая температура эндотермического пика смещается в сторону более высоких температур с увеличением скорости нагрева, т.е. растворение является термически активированным процессом. Для определения энергии активации  $Q_{акт}$ , характеризующей процесс растворения, использовали обобщенное уравнение Киссинджера [31]:

$$\ln \left( \frac{v}{T_{\pi}^2} \right) = - \frac{Q_{\text{акт}}}{RT_p} + C \quad (1.9)$$

где  $v$  – скорость нагрева (в К/мин),  $T_{\pi}$  – пиковая температура эндотермического процесса для заданной концентрации Zn,  $C$  – постоянная материала, а  $R$  – универсальная газовая постоянная.

На рисунке 1.7 показаны линейные графики Киссинджера, полученные для сплавов с различными концентрациями Zn [11]. Из наклона этой аппроксимированной линии, согласно уравнению (1.8), определена  $Q_{\text{акт}}$ .

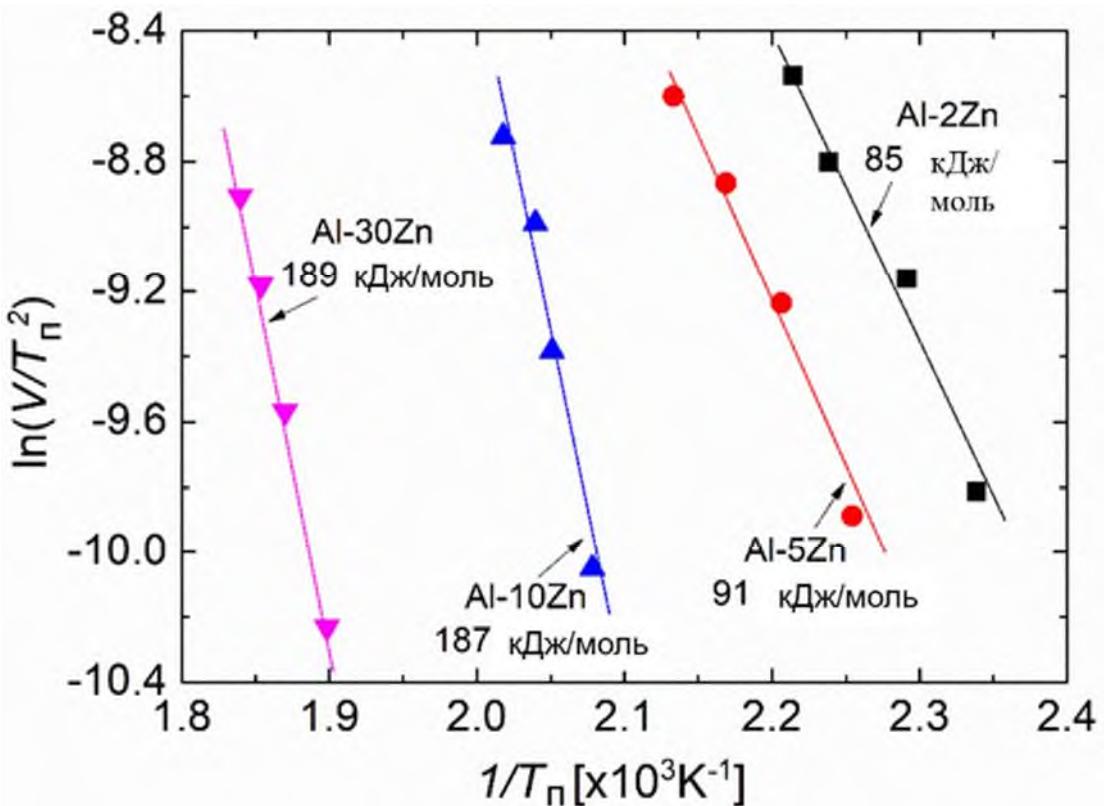


Рисунок 1.7 – Графики Киссинджера для НС сплавов системы Al-Zn [11]

Экспериментальные результаты показали, что значение удельной энтальпии  $\Delta H$  непрерывно увеличивается с содержанием Zn, энергия активации  $Q_{\text{акт}}$ , характеризующая процесс растворения, имеет разные значения для НС сплавов Al-Zn, для сплавов Al-2Zn и Al-5Zn энергия активации составляет около  $88 \pm 2,5$  кДж/моль, для сплавов Al-10Zn и Al-30Zn наблюдалось гораздо более высокое значение  $Q_{\text{акт}} \approx 187 \div 189$  кДж/моль.

В НС сплавах Al-Zn с концентрацией Zn 2 и 5 % процесс распада твердого раствора, инициированный ИПД, приводит к образованию частиц  $\alpha'$ -фазы Zn (ГЦК решетка) внутри зерен. Однако в НС сплавах Al-10Zn и Al-30Zn, помимо частиц  $\alpha'$ -фазы Zn образуются крупные частицы фазы Zn (ГПУ решетка) внутри зерен и в тройных стыках, а также сегрегации атомов Zn на ГЗ [11]. Линейная зависимость  $\Delta H$  теплоты растворения, от концентрации Zn предполагает, что теплота растворения практически одинакова для частиц  $\alpha'$ -фазы Zn (ГЦК) и для фазы Zn (ГПУ). С другой стороны, значительная разница в  $Q_{\text{акт}}$  в сплавах с низкой и высокой концентрацией Zn соответственно указывает на то, скорость растворения  $\alpha'$ -фазы Zn (ГЦК) сильно отличается от скорости растворения крупных равновесных частиц фазы Zn (ГПУ), наблюдавшихся только в сплавах с более высокой концентрацией Zn [11]. Следовательно, растворение частиц  $\alpha'$ -фазы Zn, образующихся внутри зерен, менее чувствительно к скорости нагрева (а также к температуре), чем крупные равновесные частицы фазы Zn (ГПУ), образующиеся на ГЗ и в тройных стыках.  $Q_{\text{акт}}$ , полученная для сплавов Al-2Zn и Al-5Zn, определяется растворением частиц  $\alpha'$ -фазы Zn (внутри зерен), тогда как для двух сплавов с более высокой концентрацией в основном растворением частиц фазы Zn (ГПУ) на ГЗ и тройных стыках [11]. Высокая  $Q_{\text{акт}}$ , характеризующая процесс растворения сплавов Al-10Zn и Al-30Zn с высоким содержанием Zn, безусловно, является следствием интенсивного распада твердого раствора в результате КВД<sub>кт</sub>. По результатам данных исследований предложена схема эволюции структуры и распада твердого раствора в результате КВД<sub>кт</sub> НС сплавов с высоким и низким содержанием Zn в твердом растворе (Рисунок 1.8) [11].

Далее оценено влияние температуры ИПД и кратковременных отжигов на непрерывный распад твердого раствора. Для расширения набора НС состояний, сплавы системы Al-Zn деформировали разными методами ИПД, такими как КВД при 150 °C, комбинированная обработка, состоящая из двух этапов КВД, и РКУП-ПК.

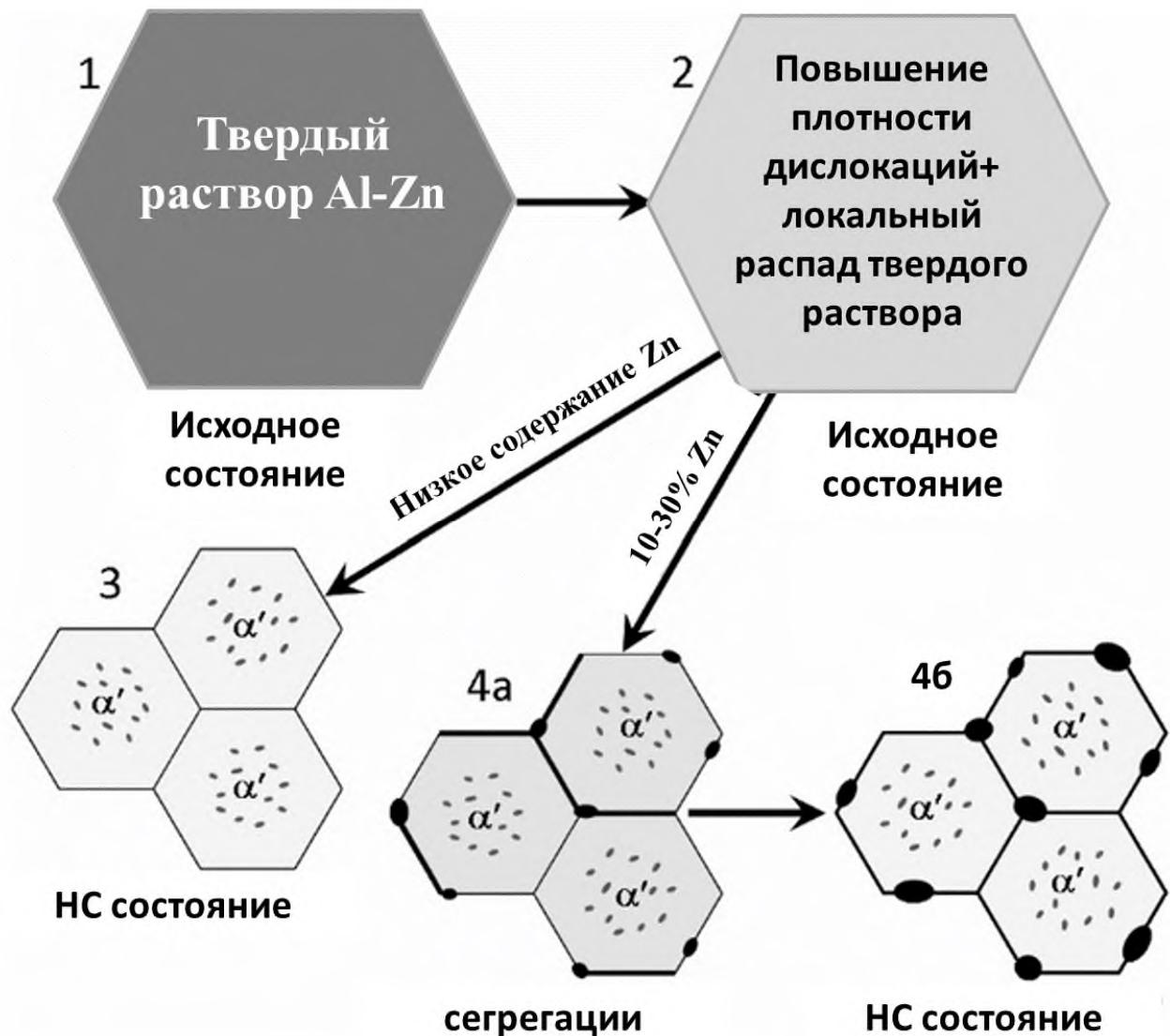


Рисунок 1.8 – Схема эволюции структуры и распада твердого раствора в сплавах Al-Zn в результате КВД<sub>кт</sub>: 1) исходный твердый раствор, 2) начальный этап пластической деформации, 3) НС состояние, частицы  $\alpha'$ -фазы (ГЦК) в сплавах с низким содержанием Zn, 4а) сегрегации на Г3 в сплавах с высоким содержанием Zn и 4б) стабильное состояние, частицы  $\alpha'$ -фазы Zn (ГЦК) + крупные равновесные частицы фазы Zn (ГПУ) в сплавах с высоким содержанием Zn [11]

## 1.2 Анализ фазового превращения в наноструктурированном сплаве Al-30Zn в результате деформационного или термического воздействия

### 1.2.1 Влияние температуры деформации на распад твердого раствора

В результате повышения температуры обработки КВД до 150 °С (далее КВД<sub>150</sub>) сплава Al-30Zn (Рисунок 1.9) сформированная структура выглядит совсем иначе по сравнению со структурой, полученной после КВД<sub>КТ</sub> (Рисунок 1.2г) [1]. Крупные частицы Zn присутствуют в тройных стыках и вдоль ГЗ, но таких частиц меньше (Рисунок 1.9а), при этом количество внутризеренных частиц намного больше, чем в структуре НС сплава Al-30Zn после КВД<sub>КТ</sub> (Рисунок 1.9б, в).

Наблюдаются частицы как  $\alpha'$ -фазы Zn с ГЦК решеткой в теле зерен, так и иглообразные частицы фазы Zn с ГПУ решеткой, которые преимущественно расположены вблизи ГЗ (Рисунок 1.9б, г). (Рисунок 1.9б, г).

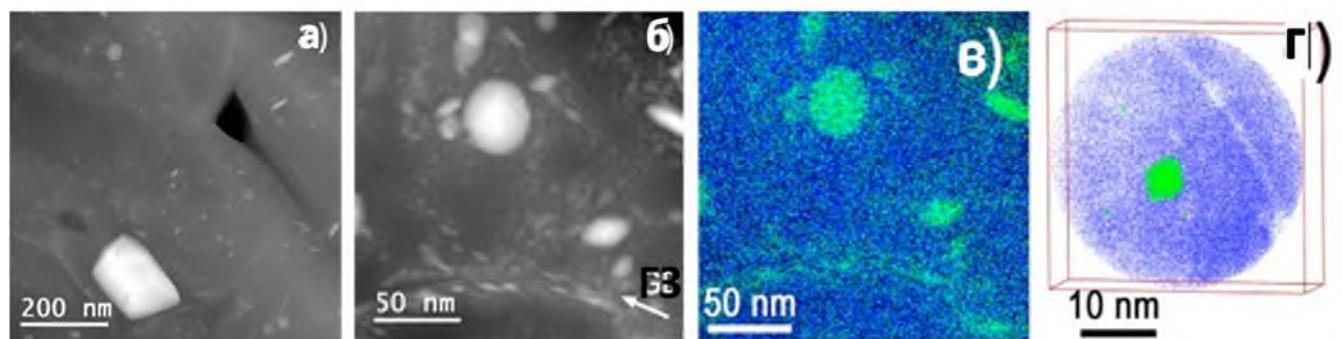


Рисунок 1.9 – Микроструктура сплава Al–30Zn после КВД<sub>150</sub>, СПЭМ: частицы фазы Zn (яркие) размером до 150 нм в тройных стыках, и размером до 3 нм внутри зерна (а); наноразмерные частицы фазы Zn вдоль ГЗ (стрелка) (б); карта ЭДС (Al - синий и Zn - зеленый) (в); изображение АПТ, показывающее наноразмерные частицы  $\alpha'$ -фазы Zn (отфильтрованное изображение показывает атомы Al и атомы Zn, с концентрацией, превышающей 20 ат.%) (г) [2]

Содержание Zn в матрице ГЦК Al оценивали как с помощью ЭДС анализа на ПЭМ ( $5\pm0,5$  ат.%), так и с помощью АПТ ( $6\pm0,5$  ат.%) [2]. Выделение цинка в виде частиц более выражено в материале, обработанном КВД<sub>150</sub>, чем после КВД<sub>КТ</sub> ( $2,5\pm0,5$  ат.%), [23]. Таким образом, в результате ИПД при температуре 150 °С полностью прошел распад твердого раствора. Следует отметить, что средний размер зерен больше, чем в материале, обработанном при КТ (около 500 нм против 360 нм). Процессы возврата должны быть более активными при повышении температуры до 150 °С, чем при КТ, но высокая плотность

наноразмерных частиц фазы Zn более эффективна для закрепления ГЗ и подавления роста зерен [2].

Известно, что деформация при относительно низких температурах (КТ) приводит к образованию частиц меньшего размера, поскольку подвижность атомов ниже. В данном случае для зародышеобразования и роста частиц фазы Zn в результате ИПД, ситуация обратная: количество частиц меньшего размера наблюдается в сплаве Al-30Zn, обработанном КВД при 150 °C (Рисунок 1.9), по сравнению с КТ (Рисунок 1.2) [2]. Однако следует отметить, что в сплавах системы Al-Zn при концентрации Zn более 10 % твердый раствор распадается по механизму прерывистого распада, а кинетика контролируется скоростью потока, вдоль которого атомы растворенного Zn легко перераспределяются с образованием двухфазной структуры α-фаза (Al) и β-фаза Zn [33]. Кинетика такого распада зависит как от состава, так и от температуры, а также на нее может влиять исходная структура после деформационного воздействия. Процессы ИПД обеспечивают непрерывный поток атомов Zn к ГЗ, обуславливающий образование сегрегаций атомов Zn на ГЗ и быстрому росту частиц фазы Zn в тройных стыках. Однако при температуре выше комнатной этому процессу приходится конкурировать с классическим распадом твердого раствора. Важно отметить, что во время пластической деформации при температуре 150 °C ГЗ также мигрируют, как установлено в работе [34].

Оценка средней скорости миграции ГЗ  $U_{ГЗ}$  в результате обработки КВД<sub>КТ</sub> в сплаве Al-30Zn (Рисунок 1.10) проведена согласно [35]:

$$U_{ГЗ} = d A (f-1)^{1/2}/f^{3/2} \quad (1.10)$$

где  $d$  – размер зерен,  $f$  – соотношение сторон формы зерна,  $A$  – скорость сдвиговой деформации ( $A \sim 0.5 \text{ c}^{-1}$  для данного состояния).

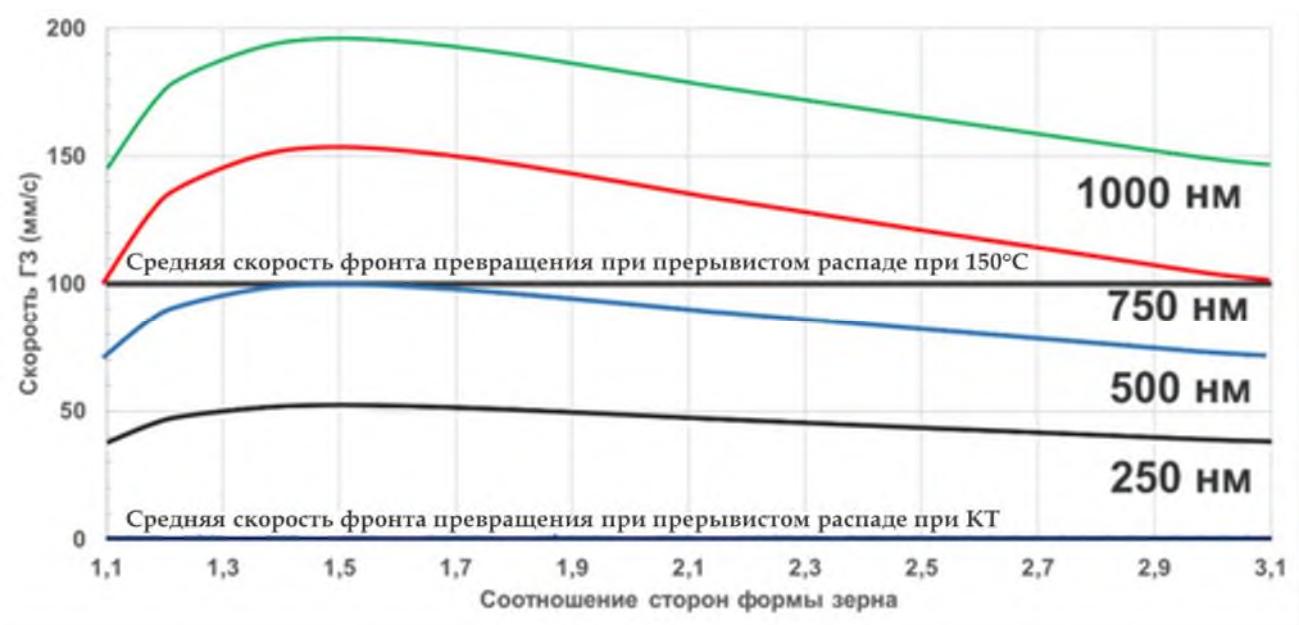


Рисунок 1.10 – Расчетная средняя скорость ГЗ в процессе КВД в зависимости от размера и соотношения сторон формы зерна по сравнению со средней скоростью фронта превращения при прерывистом распаде при КТ и 150 °C в сплаве Al-30Zn [2]

Скорость ГЗ в процессе ИПД сравнивается со скоростью фронта прерывистого распада твердого раствора на рисунке 1.10 для нескольких размеров зерен и соотношения сторон формы зерна: при КТ миграция ГЗ значительно быстрее, что делает невозможным любой прерывистый распад. Однако при температуре 150 °C скорость фронта прерывистого распада очень близка к средней скорости ГЗ, что приводит к конкуренции между двумя механизмами распада твердого раствора. Различия между распадом твердого раствора при КТ и при 150 °C в сплаве Al-30Zn схематически представлены и обобщены на рисунке 1.11. Стадии соответствуют возрастающему уровню деформации [2]. На первой стадии деформации начинает формироваться УМЗ структура, но распад твердого раствора еще не начался. Четвертая стадия соответствует конечной структуре.

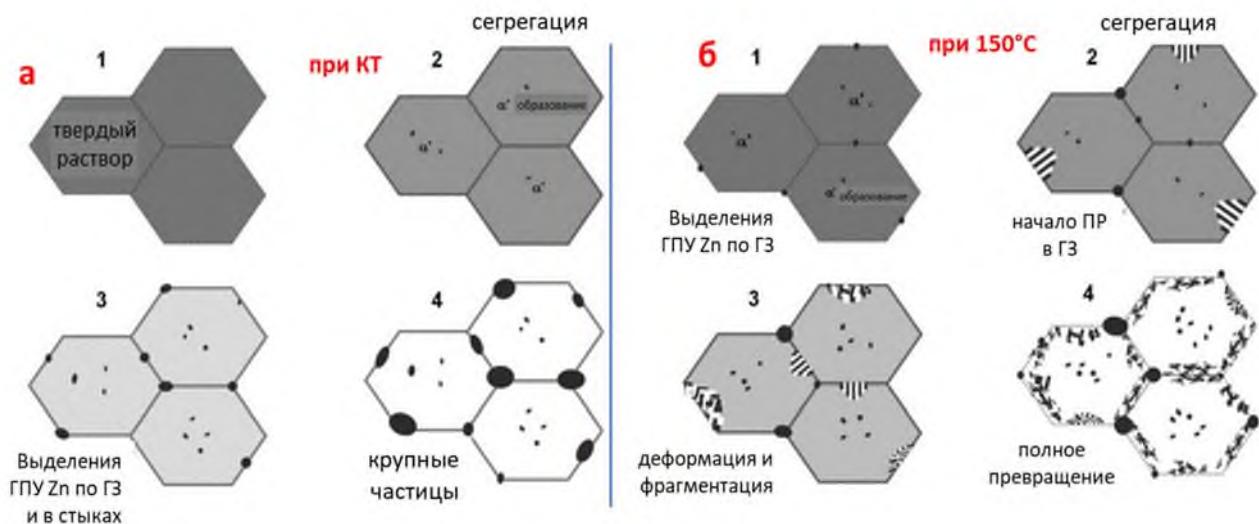


Рисунок 1.11 – Схема формирования УМЗ структуры в сплаве Al-30Zn в результате: КВД<sub>КТ</sub> (а); КВД<sub>150</sub> (б) на различных стадиях деформации [2]

В процессе деформации при 150 °C в сплаве Al-30Zn прерывистый распад твердого раствора начинается вдоль некоторых ГЗ (стадия 2, рисунок 1.11б), затем в ходе непрерывного процесса деформации полученная ламеллярная структура фрагментируется, в то время как прерывистый распад начинается вдоль других ГЗ (стадия 3, рисунок 1.11б) [2]. По окончанию деформации происходит полный распад твердого раствора (стадия 4), и вблизи ГЗ наблюдается высокая плотность фрагментированных пластин Zn.

По результатам исследования, установлено, что:

- быстрый и полный распад твердого раствора в сплаве Al-Zn в результате ИПД обусловлен главным образом деформацией и не является результатом повышения локальной температуры во время процесса ИПД.

- распад твердого раствора происходит за счет зарождения полукогерентных метастабильных частиц а'-фазы Zn (ГЦК) внутри зерен и сегрегации атомов Zn на ГЗ, где они способствуют быстрому росту частиц фазы Zn в тройных стыках [2].

- количество частиц фазы Zn с меньшим размером, выделившихся из твердого раствора в процессе КВД при 150 °C по сравнению частицами после КВД<sub>КТ</sub>, объясняется конкуренцией между классическим процессом прерывистого

распада и распадом, инициированным ИПД, наблюдаемым при более низкой температуре.

### 1.2.2 Влияние комбинированного деформационного воздействия на распад твердого раствора

Далее в сплаве Al-30Zn сформировано еще одно НС состояние в процессе комбинированной обработки, включающей деформация КВД<sub>кт</sub> + КВД при 50 °C, 1 оборот. Применение такой обработки позволило сформировать УМЗ структуру со средним размером зерен  $310\pm15$  нм и регламентированным распределением частиц фазы Zn внутри зерен до 2-5 нм. Но в отличие от структуры после КВД<sub>кт</sub> в структуре после комбинированной обработки обнаружены приграничные зоны, свободные от выделений, что связано с перераспределением Zn на границу зерна в результате последующей деформации при 50 °C, 1 оборот (Рисунок 1.12) [8]. Обе УМЗ структуры (после КВД<sub>кт</sub> и после комбинированной обработки) анализировали методом РСА (Таблица 1.2, Рисунок 1.2г, 1.12).

Таблица 1.2 Параметры структуры НС сплава Al-30Zn [8]

Параметр	КВД <sub>кт</sub> , 10 оборотов	КВД <sub>кт</sub> , 10 оборотов + КВД <sub>50</sub> , 1 оборот
Размер Al зерен, нм	$410\pm10$	$350\pm7$
Размер Zn частиц внутри Al зерен, нм	20-30	5-10 нм
Размер Zn частиц в тройных стыках Al зерен, нм	100-300	100-230 нм
Параметр решетки, Å	$4.0454\pm0.0001$	$4.0469\pm0.0001$
Плотность дислокаций, $1/\text{м}^2$	$2.0\times10^{13}$	$1.5\times10^{13}$

Параметр решетки Al увеличивается в результате последующей деформационной обработки при температуре 50 °C, что указывает на продолжающийся распад твердого раствора, также отмечено снижение плотности дислокаций в результате дополнительной деформации.

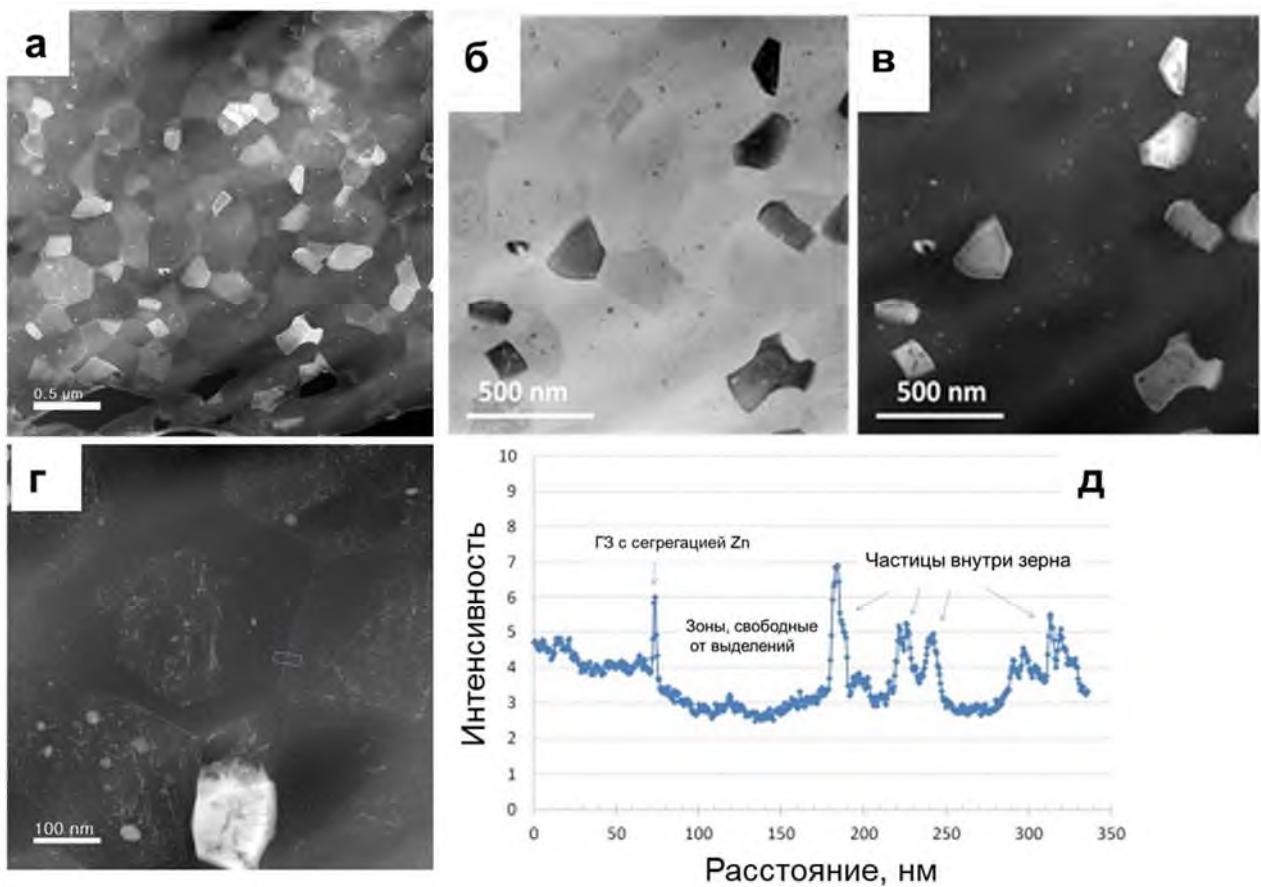


Рисунок 1.12 – Микроструктура сплава Al–30Zn после КВД<sub>КТ</sub> + КВД<sub>50</sub>, 1 оборот: темнопольное изображение (а, в, г); светлопольное изображение (б); профили линий (интенсивность Zn) с места, обозначенного на (г), СПЭМ [8]

### 1.2.3 Влияние *in-situ* отжигов на распад твердого раствора

Для получения НС состояния в сплавах Al-10Zn и Al-30Zn исходные заготовки обработаны при КТ методом РКУП-ПК со скоростью 6 мм/с, 6 проходов. Угол пересечения параллельных каналов и соединяющего их канала составил 110 градусов [13,37]. Деформация, возникающая при каждом проходе РКУП-ПК, составляла 1,6, общая деформация в образцах составила 9,6.

Проведены *in-situ* исследования термической стабильности в результате кратковременных отжигов двух Al сплавов системы Al-Zn, содержащие 10 и 30 вес. % Zn, в наноструктурированном состоянии с помощью ПЭМ *in-situ* [5].

Эксперименты *in-situ* ПЭМ проводили на микроскопе ARM200F JEOL, работающем при 200 кВ, с двойным наклонным нагревательным держателем

(Gatan 652MA), на котором температуру образца сначала увеличивали от КТ до 100 °C, а затем с шагом 50 °C до 250 °C. При каждом изменении температуры значение стабилизировалось менее чем за одну минуту, а затем образцы выдерживали в течение 15 мин при постоянной температуре перед сканированием и снова увеличивали температуру [5]. Изображения получены с помощью СПЭМ с размером зонда 0,2 нм и углом конвергенции 34 мрад в режиме светлого поля и в режиме HAADF (углы от 80 до 300 мрад).

Рентгеновский дифракционный анализ проводили с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV с использованием излучения Cu K $\alpha$  при напряжении 40 кВ и токе 30 мА. Значения параметров решетки получены методом уточнения Ритвельда, реализованным в программном обеспечении «MAUD» [38].

В результате РКУП-ПК при КТ (далее РКУП-ПК<sub>КТ</sub>) в сплавах Al-10Zn и Al-30Zn сформировались схожие микроструктуры, как и в после КВД<sub>КТ</sub> [5]. Средний размер зерен Al составил 750±20 нм в сплаве Al-10Zn и 600±15 нм в Al-30Zn (Рисунок 1.13). Выделения фазы Zn обнаружены как на ГЗ, так и внутри зерен с характерным размером от 10 до 30 нм в сплаве Al-10Zn и более многочисленные, и более крупные – от 10 до 40 нм зафиксированы в сплаве Al-30Zn. Встречаются также немногочисленные более крупные выделения фазы Zn (более 50 нм), расположенные на ГЗ [5]. Анализ с помощью СПЭМ согласуется с измерениями параметров решетки (Таблица 1.3), показывающими значительное уменьшение количества Zn (C<sup>Zn</sup>) в твердом растворе в процессе обработки (с 10 до 6,0 вес. % в НС сплаве Al-10Zn и с 30 до 11,2 вес. % в НС сплаве Al-30Zn). Данные рентгенофазового анализа показывают, что объемная доля ( $V_{Zn}$ ) фазы Zn после РКУП-ПК<sub>КТ</sub> составляет около 2% и 9,5% в НС сплавах Al-10Zn и Al-30Zn, соответственно [5].

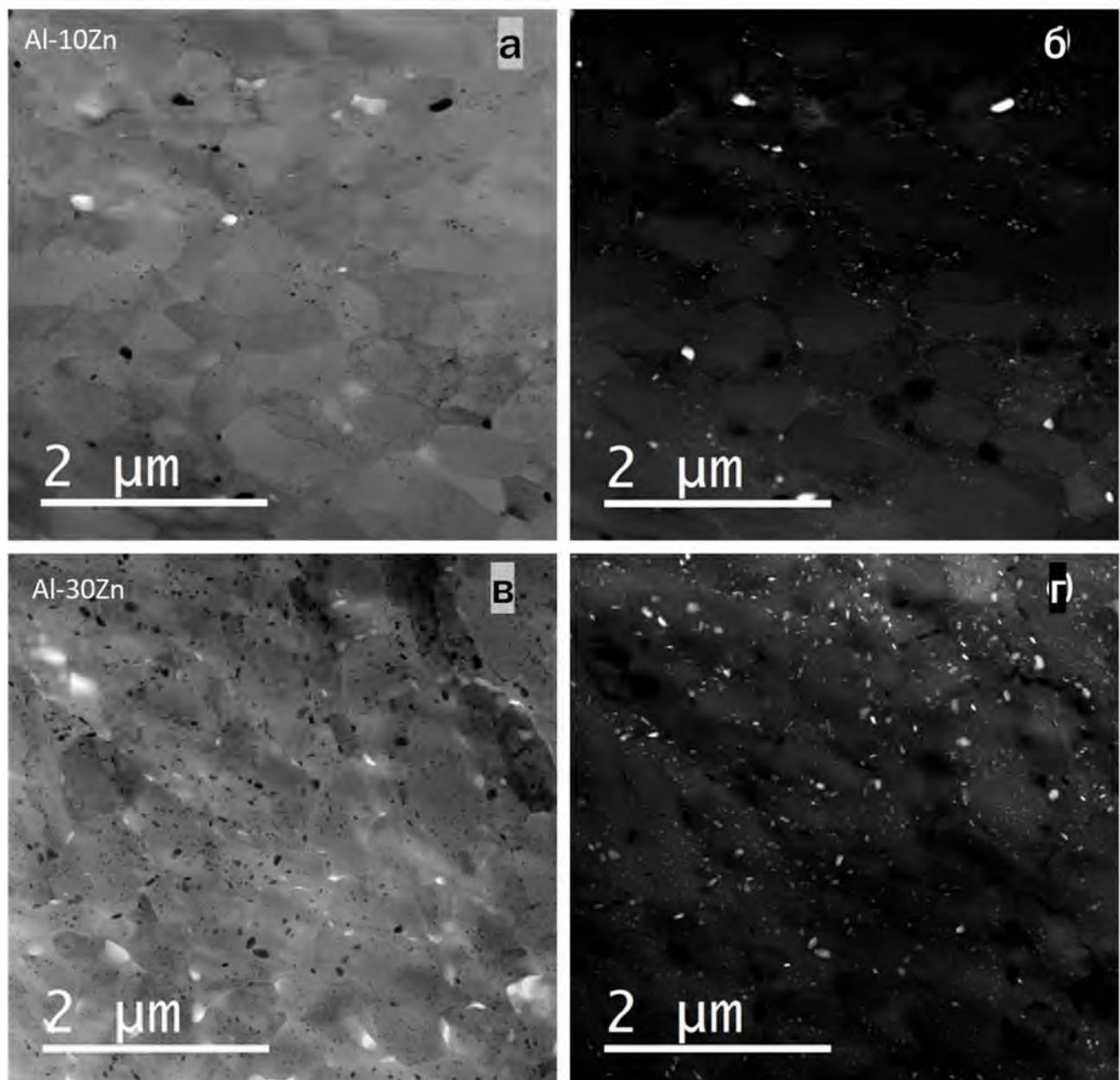


Рисунок 1.13 – Микроструктура сплавов Al-10Zn и Al-30Zn после обработки РКУП-ПК<sub>КТ</sub>: светлое (а, в) и темное (б, г) поле, СПЭМ [5]

Таблица 1.3 Параметры УМЗ структуры НС сплавов системы Al-Zn [5]

Сплав	Параметр решетки ( <i>a</i> ), нм	C <sup>Zn</sup> , вес. %	V <sub>Zn</sub> , %
Al-10Zn, РКУП-ПК <sub>КТ</sub>	$0.4048666 \pm 2 \times 10^{-6}$	$6.0 \pm 0.2$	2
Al-10Zn, РКУП-ПК <sub>КТ</sub> + отжиг	$0.4048698 \pm 2 \times 10^{-6}$	$5.9 \pm 0.2$	1.5
Al-30Zn, РКУП-ПК <sub>КТ</sub>	$0.4046689 \pm 6 \times 10^{-6}$	$11.2 \pm 0.7$	9.5
Al-30Zn, РКУП-ПК <sub>КТ</sub> + отжиг	$0.4045202 \pm 4 \times 10^{-5}$	$15.2 \pm 0.5$	7.5

Для обоих сплавов температура постепенно повышалась с шагом 50 °C. Эволюция структуры НС сплава Al-10Zn представлена на рисунке 1.14 и сплава Al-30Zn - рисунке 1.15, сканирование структуры производили в тех же местах, что и на рисунке 1.13.

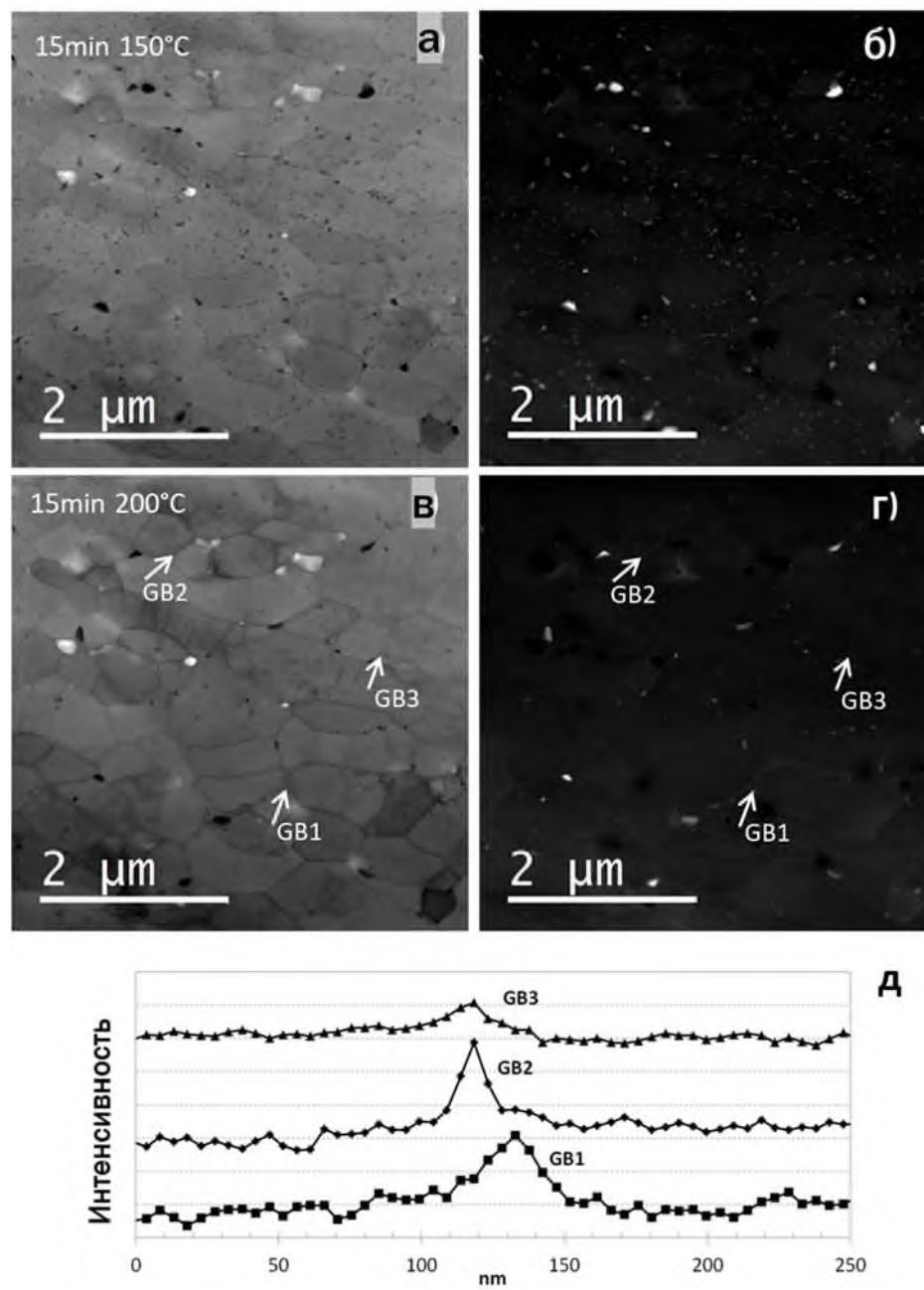


Рисунок 1.14 – Эволюция структуры НС сплава Al-10Zn (РКУП-ПК<sub>КТ</sub>) в результате in-situ отжигов в течение 15 минут при 150 °C и 15 минут при 200 °C, СПЭМ: светлое поле (а, в); темное поле (б, г); профили линий (д), рассчитанные по трем ГЗ, указанным стрелками, и показывающие сегрегации Zn на ГЗ при 200 °C [5]

Вплоть до 150 °С существенных изменений не наблюдалось. В сплаве Al-10Zn через 15 мин при 150 °С плотность частиц фазы Zn выросла, а частицы укрупнились (Рисунок 1.14а, б) [5]. Однако при дальнейшем повышении температуры до 200 °С большая часть частиц фазы Zn растворяется (Рисунок 1.14в, г), но вдоль ГЗ можно обнаружить значительное количество частиц и сегрегаций атомов Zn (Рисунок 1.14д). Важная особенность: в исследуемом диапазоне температур и времени размер зерна относительно стабилен, происходит процесс возврата [5].

Аналогичная схема нагрева применена к НС сплаву Al-30Zn (Рисунок 1.15). Объемная доля фазы Zn при отжиге при 200 °С осталась прежней, но частицы заметно выросли (Рисунок 1.15б). В процессе отжига 250 °С большая часть частиц растворилась, без значительного роста зерен (Рисунок 1.15г) [5].

Иная картина наблюдается при статическом отжиге при тех же температурно-временных условиях образцов НС сплавов Al-10Zn и Al-30Zn, обработанных методом РКУП-ПК<sub>кт</sub>, при 200 и 250 °С в течение 15 мин, соответственно. В результате статического отжига при 200 °С сплава Al-10Zn размер зерен Al незначительно изменился и составил 800 нм, и большая часть частиц фазы Zn растворилась (Рисунок 1.16а, б).

Данные РФА подтвердили значительное изменение параметра решетки, связанное с увеличением Zn в твердом растворе (таблица 1.3) [5]. Однако интересно отметить, что частицы фазы Zn присутствуют на ГЗ, при этом сегрегации или прослойки атомов Zn на ГЗ не обнаружены. Размер зерен составил 650 нм в НС сплаве Al-30Zn после отжига при температуре 250 °С (Рисунок 1.16г). Тем не менее данные РФА подтверждают значительное увеличение Zn в твердом растворе и уменьшение этой объемной доли по сравнению с деформированным состоянием [5].

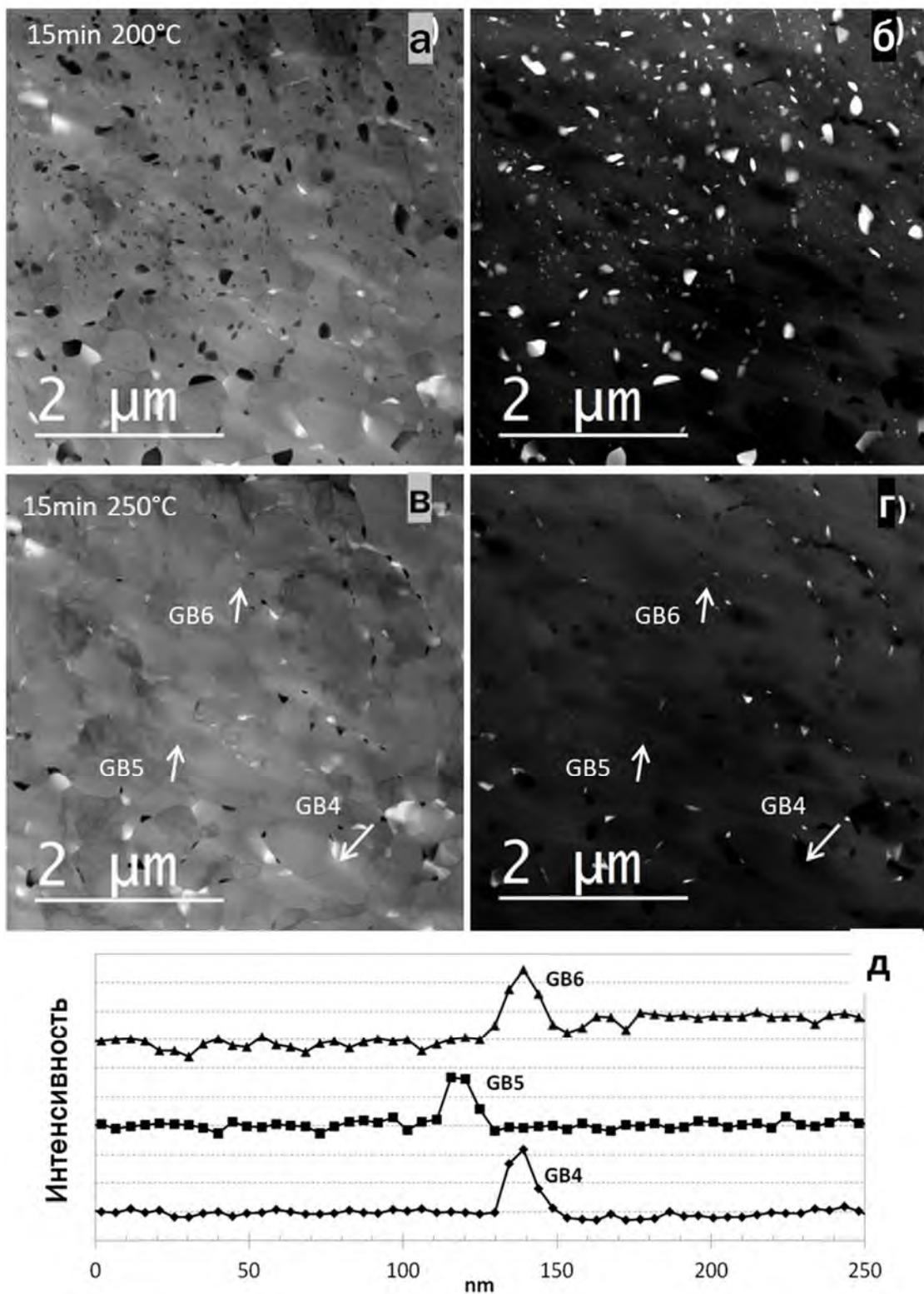


Рисунок 1.15 – Эволюция структуры НС сплава Al-30Zn в результате *in-situ* отжигов в течение 15 минут при 200 °C и 15 минут при 250 °C, СПЭМ: светлое поле (а, в); темное поле (б, г); профили линий (д), рассчитанные по трем ГЗ, указанным стрелками, и демонстрирующие наличие сегрегации Zn на ГЗ [5]

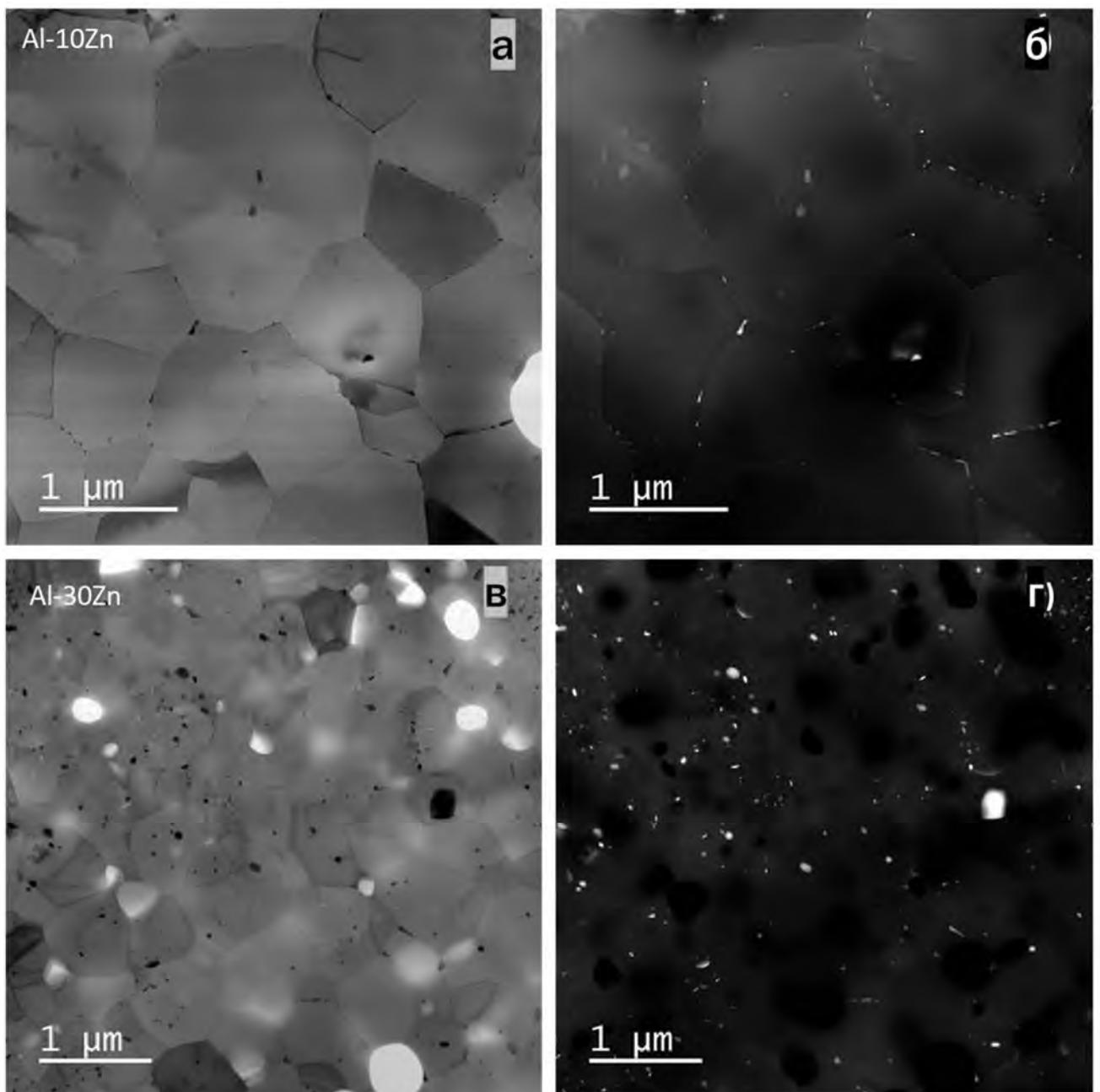


Рисунок 1.16 – Микроструктура сплава Al-10Zn после РКУП-ПК<sub>КТ<sup>+</sup></sub> отжиг 15 минут при 200 °C (а, б); микроструктура сплава Al-30Zn после РКУП-ПК<sub>КТ<sup>+</sup></sub> отжиг 15 минут при 250 °C (в, г), СПЭМ: светлое поле (а, в); темное поле (б, г)

[5]

Таким образом, установлено влияние параметров деформационного и термического воздействия на формирование УМЗ структуры и структурно-фазовые превращения в НС сплавах системы Al-Zn. Далее рассмотрено влияние этих НС состояний на механическое поведение.

### 1.3 Механические свойства наноструктурированных сплавов системы Al-Zn

#### 1.3.1 Механические свойства при комнатной температуре

Результаты измерения микротвердости в исходном состоянии после закалки и КВД<sub>КТ</sub> приведены на рисунке 1.17. Твердость сплавов системы Al-Zn после закалки увеличивается с увеличением концентрации Zn в твердом растворе. После КВД<sub>КТ</sub> твердость всех сплавов системы Al-Zn в НС состоянии практически одинакова, что можно объяснить и низким содержанием Zn в твердом растворе. В сплавах системы Al-Zn существует преобладающий эффект упрочнения твердого раствора по сравнению с эффектом упрочнения за счет измельчения зернистой структуры. Частицы фазы Zn не обеспечивают дополнительного существенного упрочнения, так как их размер и расстояние между частицами велики [4].

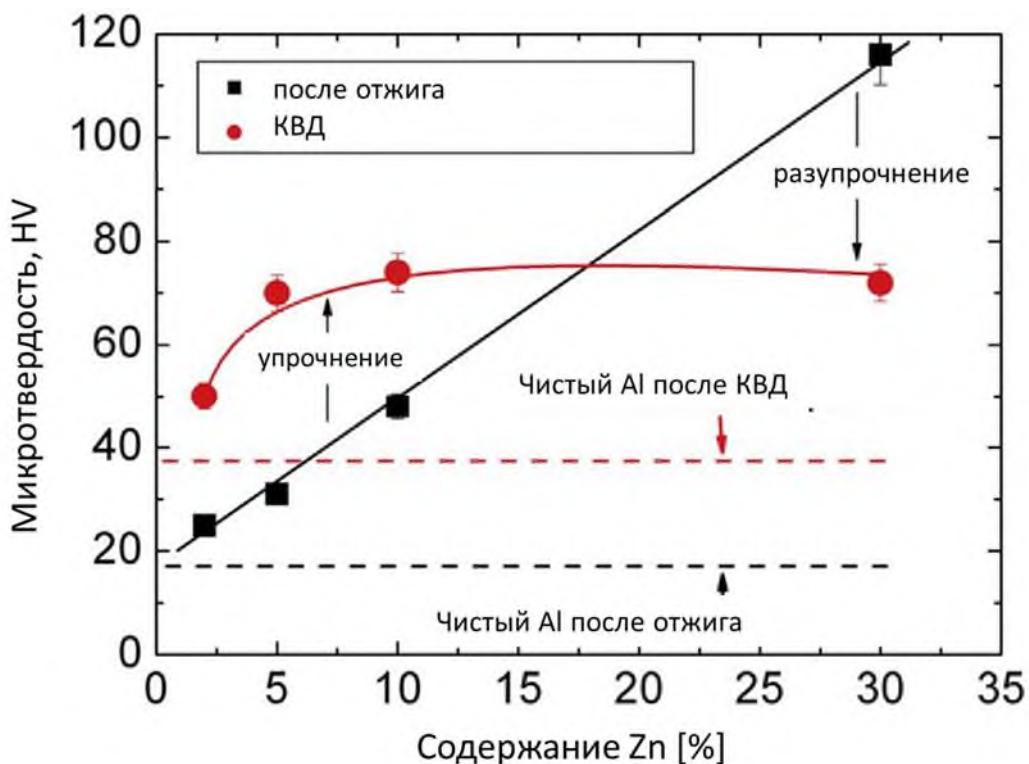


Рисунок 1.17 – Зависимость микротвердости от концентрации Zn в сплавах системы Al-Zn в отожжённом и НС состояниях [4]

Механические испытания образцов с рабочей частью  $4.0 \times 1.0 \times 0.8$  мм<sup>3</sup> проводились на Instron 8862 при КТ в диапазоне скоростей деформации от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup> для определения параметра скоростной чувствительности НС сплавов Al-5Zn, Al-10Zn, Al-30Zn, обработанных методами КВД<sub>КТ</sub>, 10 оборотов и РКУП-ПК<sub>КТ</sub> при КТ, 6 проходов. На рисунках 1.18-1.19 показаны зависимости напряжения течения ( $\sigma$ ) от скорости деформации ( $\dot{\varepsilon}$ ), коэффициента скоростной чувствительности ( $m$ ) и удлинения до разрушения ( $\delta$ ) [3,5,6].

Параметр скоростной чувствительности вычисляется по формуле:

$$m = \frac{\ln \Delta \sigma}{\ln \Delta \dot{\varepsilon}}, \quad (1.11)$$

где  $m$  - параметр скоростной чувствительности напряжения течения;  $\sigma$  - напряжение течения;  $\dot{\varepsilon}$  - скорость деформации [39].

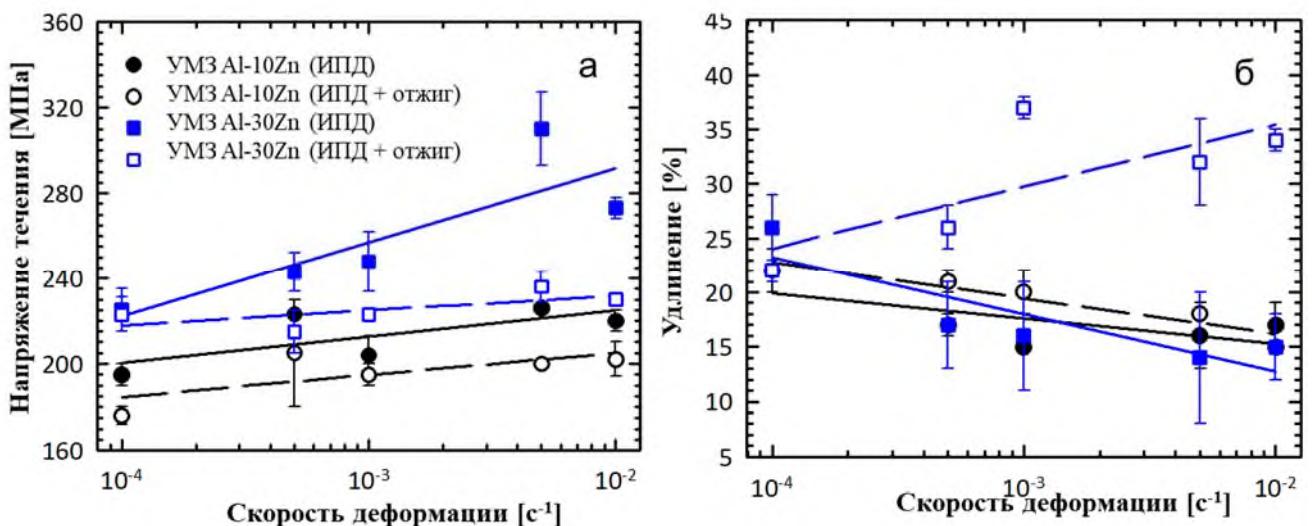


Рисунок 1.18 – Результаты механических испытаний при КТ НС сплавов Al-10Zn и Al-30Zn, обработанных РКУП-ПК<sub>КТ</sub>, 6 проходов и последующих кратковременных отжигов [5,6]

Из всего разнообразия исследуемых сплавов системы Al-Zn в НС состоянии, только НС сплав Al-30Zn, полученный в результате обработки КВД<sub>КТ</sub> демонстрирует эффект СП при КТ, т.е. НТСП, максимальные удлинения достигли значений 235 % при скорости деформации  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup>, при этом параметр скоростной чувствительности составляет 0,32 (Рисунок 1.19).

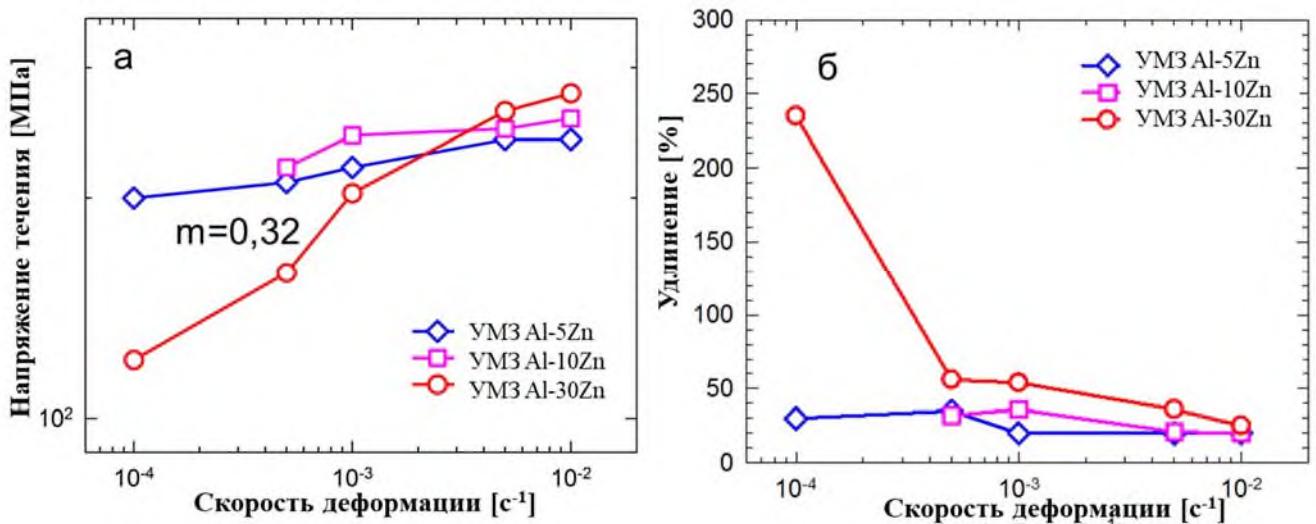


Рисунок 1.19 – Результаты механических испытаний при КТ НС сплавов Al-5Zn, Al-10Zn и Al-30Zn, обработанных КВД<sub>КТ</sub> [3,6]

Интересно, что дополнительная деформация при температуре 50 °C (комбинированная обработка КВД<sub>КТ</sub> + КВД<sub>50°C</sub>) сплава Al-30Zn в НС состоянии снимает эффект СП, образец демонстрирует максимальное удлинение до разрушения всего 65 % (Рисунок 1.20). Также стоит отметить, что напряжение течения становится значительно выше 150 МПа против 100 МПа.

Далее образцы НС сплава Al-30Zn, полученные КВД<sub>КТ</sub> (**I тип**) и НС сплава Al-30Zn, полученного комбинированной обработкой (КВД<sub>КТ</sub> + КВД<sub>50°C</sub> **II тип**), после механических испытаний при КТ и скорости деформации 10<sup>-4</sup> с<sup>-1</sup> проанализированы методом рентгеновской дифракции (Таблица 1.4) [8].

Параметр решетки Al в УМЗ структуре типа I увеличился с 4.0454 ± 0.0001 до 4.0473±0.0013 Å во время испытания на растяжение, что указывает на уменьшение количества Zn в твердом растворе, вызванное деформацией. Интересно, что для УМЗ структуры типа II (КВД<sub>КТ</sub>+КВД<sub>50°C</sub> ситуация обратная, и количество Zn в твердом растворе увеличивается во время испытания на растяжение, параметр решетки снижается с 4.0469 ± 0.0001 до 4.0459 ± 0.0016 Å, но все равно остается ниже уровня типа I (Таблица 1.4) [8].

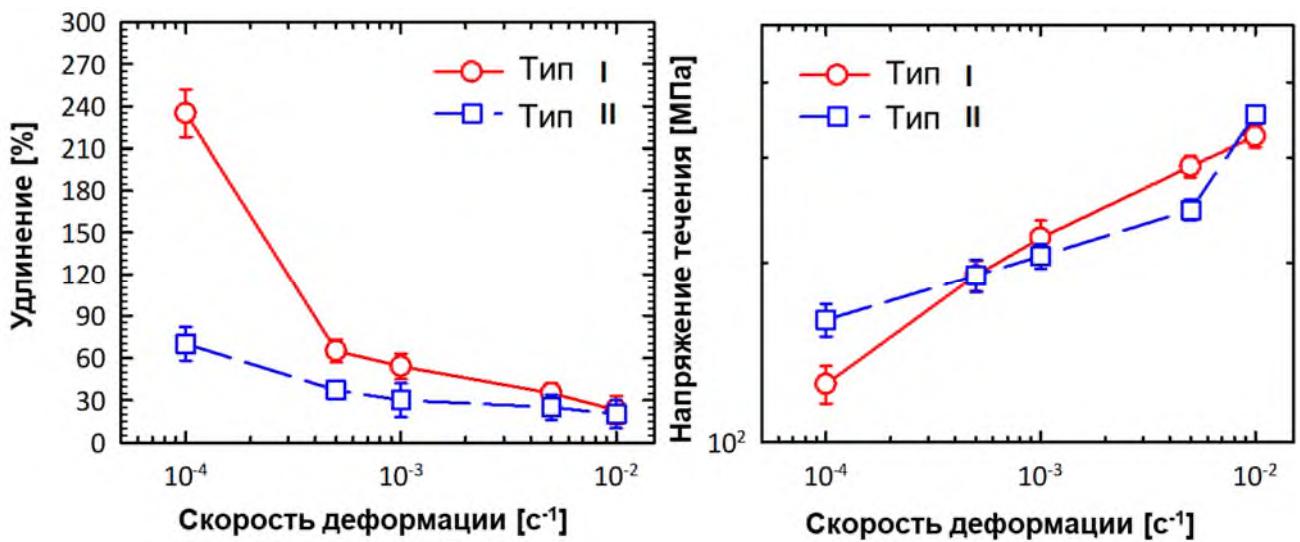


Рисунок 1.20 – Результаты механических испытаний при КТ сплава Al-30Zn в НС состоянии, полученного КВД<sub>КТ</sub>, 10 оборотов (I тип) и сплава Al-30Zn в НС состоянии, полученного КВД<sub>КТ</sub>, 10 оборотов + КВД при 50°C, 1 оборот (II тип)

[8]

Плотность дислокаций значительно возрастает с  $1.5 \times 10^{13}$  до  $3.8 \times 10^{13}$   $\text{м}^{-2}$  после деформации на растяжение в типе II, что может быть связано с наибольшей плотностью внутризеренных частиц фазы Zn, которые закрепляют дислокации [8]. В структуре II типа расстояние между частицами фазы Zn внутри зерна значительно меньше, что способствует большему торможению дислокаций частицами и обеспечивает раннее разрушение образца при испытаниях, что согласуется с оценками плотности дислокаций (Таблица 1.4). В состоянии сплава, проявившего эффект СП, плотность дислокаций не меняется.

Таблица 1.4 – РФА сплава Al-30Zn в НС состоянии до и после испытаний [8]

Al-30Zn сплав	Параметр	Механические испытания при КТ	
		до	после
КВД <sub>КТ</sub> , 10 оборотов (I тип)	Параметр решетки, Å	$4.0454 \pm 0.0001$	$4.0473 \pm 0.0013$
	Плотность дислокаций, $\text{м}^{-2}$	$2.0 \times 10^{13}$	$2.0 \times 10^{13}$
КВД <sub>КТ</sub> , 10 оборотов + КВД при 50 °C, 1 оборот (II тип)	Параметр решетки, Å	$4.0469 \pm 0.0001$	$4.0459 \pm 0.0016$
	Плотность дислокаций, $\text{м}^{-2}$	$1.5 \times 10^{13}$	$3.8 \times 10^{13}$

### 1.3.2 Механические свойства при повышенной температуре

Механические испытания проведены также при температуре 100 °C в диапазоне скоростей деформации от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup> для определения параметра скоростной чувствительности НС сплавов Al-10Zn, Al-30Zn, обработанных КВД<sub>кт</sub>, 10 оборотов (Рисунок 1.21) [3].

После КВД<sub>кт</sub> сплав Al-10Zn в НС состоянии демонстрирует повышенную пластичность при 100 °C с максимальным удлинением 165 %, при скорости деформации  $10^{-3}$  с<sup>-1</sup>,  $m=0,4$  [3]. Повышение температуры испытаний образцов НС сплава Al-30Zn до 100 °C приводит к незначительному увеличению максимального удлинения до 265 % при скорости деформации  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup>, параметр скоростной чувствительности  $m=0,45$ .

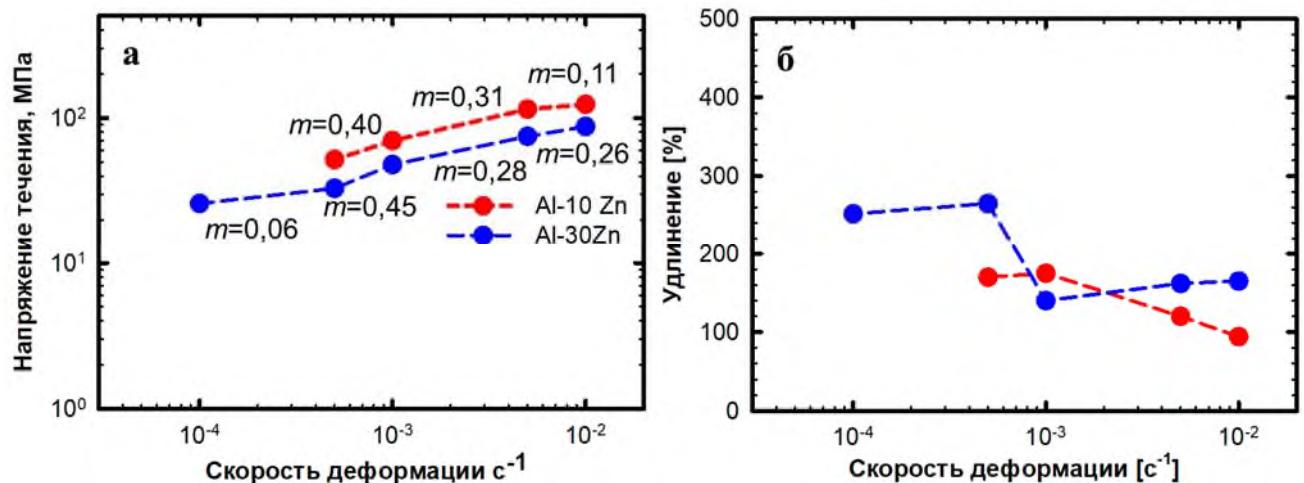


Рисунок 1.21 – Результаты механических испытаний при 100 °C сплавов Al-10Zn и Al-30Zn в НС состоянии, полученных КВД<sub>кт</sub>, 10 оборотов [3]

Таким образом, в результате исследования механического свойств НС сплава Al-30Zn, полученного КВД<sub>кт</sub>, установлено проявление эффекта НТСП при необычно низких температурах, вплоть до комнатной.

Механическое поведение НС сплавов Al-10Zn и Al-30Zn также проанализировано прецизионным испытанием на сжатие.

### 1.3.3 Испытания на сжатие микростолбиков

Испытания на сжатие микростолбиков сплавов Al-10Zn и Al-30Zn в НС состоянии проводили с использованием прибора *UMIS* с коническим алмазным индентором при различных скоростях сжатия в устройстве для индентирования в РЭМ для одновременного исследования морфологии поверхности [4]. Микростолбики диаметром  $\sim 3$  мкм и высотой  $\sim 10$  мкм подготовлены с использованием функций РЭМ и фокусированного ионного пучка в многофункциональном комплексе Quanta 3D, работающем при напряжении 30 кВ для различных токов ионов Ga<sup>+</sup>.

Исследование морфологии поверхности осажденных микростолбиков выявило существенные различия основных механизмов пластической деформации в образцах сплавов Al-10Zn и Al-30Zn в НС состоянии [4,7]. В случае НС сплава Al-10Zn вид деформационного рельефа свидетельствует о локализации деформации и образовании отдельных полос скольжения (Рисунок 1.22а), тогда как в образце НС сплава Al-30Zn этих эффектов не наблюдаются (Рисунок 1.22б). Кроме того, морфология поверхности сплава Al-30Zn демонстрирует сформированные полосы ЗГП. Действительно, на поверхности микростолбика после деформации наблюдается однородный рельеф, образованный ультрамелкими зёрнами (Рисунок 1.22в) [4,7].

При обсуждении деформационного поведения образцов из НС сплава Al-30Zn необходимо учитывать влияние ГЗ. Они могут выступать в качестве препятствий для движущихся дислокаций и в то же время ГЗ сами становятся источником дислокаций. В случае ГЗ, содержащих сегрегации атомов легирующих элементов, интенсифицируются процессы зернограничной диффузии, что приводит к возникновению проскальзывания по ГЗ [39-49]. В этом случае процесс деформации будет происходить в основном за счет ЗГП, которое считается основным механизмом СП деформации.

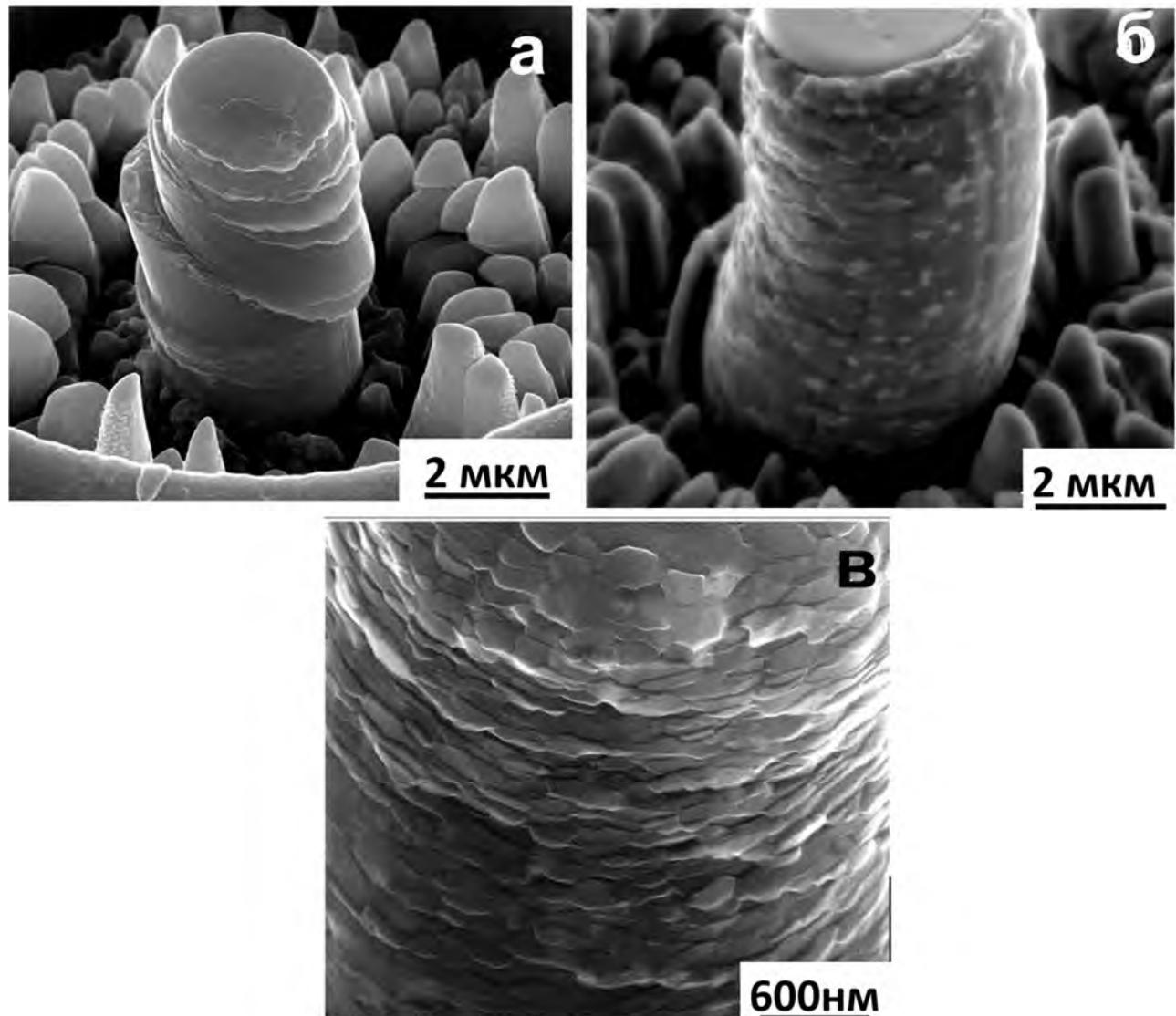


Рисунок 1.22 – Морфология поверхности осажденных микростолбиков в НС сплавах: (а) Al-10Zn; (б, в) Al-30Zn [4]

Интенсивное развитие ЗГП во время деформации образца вызывает образование пор вследствие смещения зерен. Аккомодационные механизмы способствуют подавлению порообразования, возникающего во время деформации. Среди аккомодационных механизмов можно выделить процессы ВДС, диффузионной ползучести, миграции ГЗ и поворота зерен в сочетании с ЗГП [39-49].

СП течение мелкозернистых материалов обычно описывается реологическим уравнением [39-49]:

$$\dot{\varepsilon} = A \frac{D \cdot G \cdot b}{K \cdot T} \left( \frac{b}{d} \right)^p \left( \frac{\sigma}{G} \right)^n \quad (1.12)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $G$  – модуль сдвига,  $b$  – вектор Бюргерса,  $K$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $d$  – средний размер зерна,  $\sigma$  – напряжение течения,  $p$  – показатель степени, обычно равный 2,  $n$  – обратная величина скоростной чувствительности напряжения к скорости деформации  $m$ , а  $A$  – безразмерный коэффициент.

Данное уравнение показывает взаимосвязь между внешними условиями деформации и внутренним строением материалов. Из него следует, что уменьшение размера зерна должно приводить к увеличению скорости и к снижению температуры деформации, при которых реализуется СП.

В настоящем исследовании реализация СП при КТ НС сплава Al-30Zn связаны не только с УМЗ структурой, но и с зарождением частиц фазы Zn в тройных стыках Al зерен, а также с образованием сегрегаций атомов Zn на ГЗ, которые способствуют активизации ЗГП и повышению коэффициента скоростной чувствительности при КТ. Проявление СП поведения при КТ сплава Al-30Zn в НС состоянии является следствием высокой доли границ зерен, содержащих сегрегации атомов Zn, что приводит к интенсивному проскальзыванию по ГЗ, обеспечивающему СП течение.

Для установления природы СП течения НС сплава Al-30Zn важно исследовать и установить взаимосвязь действующих механизмов при низкотемпературной деформации (при КТ) на наномасштабном уровне.

## **1.4 Механизм низкотемпературной сверхпластической деформации наноструктурированного сплава Al-30Zn**

### **1.4.1 In-situ исследование сверхпластического поведения**

Прецизионные исследования образца НС сплава Al-30Zn проводили in-situ методом дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) и ex-situ методом

дифракции линий Кикучи на просвет (ДКП) на РЭМ Zeiss Ultra+, оснащенном детектором Oxford Instruments Symmetry [10]. Поверхность для ДОРЭ анализа и образец для ДКП анализа отполированы с помощью плазменного фокусированного ионного пучка Thermo Fisher Scientific Plasma Xe<sup>+</sup> при напряжении 30 кВ и токе 60 нА. Ускоряющее напряжение электронного пучка составляло 15 кВ в случае ДОРЭ и 30 кВ в случае ДКП. Шаг сканирования составлял 30 нм в случае ДОРЭ и 7 нм в случае ДКП. Данные, полученные методами ДОРЭ и ДКП, обработаны с помощью программного обеспечения Oxford Instruments HKL Technology CHANNEL 5.

In-situ эксперименты на растяжение проводили с помощью РЭМ Zeiss Ultra+ с модулем растяжения/сжатия Kammrath & Weiss. Для in-situ испытаний использовали образцы с размерами рабочей части  $0,7 \times 0,8 \times 1,5$  мм<sup>3</sup> [10].

Анализ методами СПЭМ и STEM-HAADF, а также картирование методом ЭДС проводили с использованием микроскопа FEI Themis Z, работающим при 300 кВ, с коррекцией aberrаций. Результаты экспериментов проанализированы с использованием ПО Thermo Scientific Velox. Распределение размеров зерен и соотношение площадей проанализированы с помощью ImageJ. Профили интенсивности STEM-HAADF изображений проанализированы с использованием программного пакета Digital Micrograph [10].

Испытание растяжением приостанавливали на 10 минут каждые 20 % деформации в режиме обратно рассеянных электронов и ДОРЭ. Типичная инженерная кривая «напряжение-деформация», полученная в результате in-situ испытания на растяжение, представлена в виде сплошной черной линии на рисунке 1.23а, кривая, полученная в результате статического испытания, представлена в виде красной пунктирной линии [10].

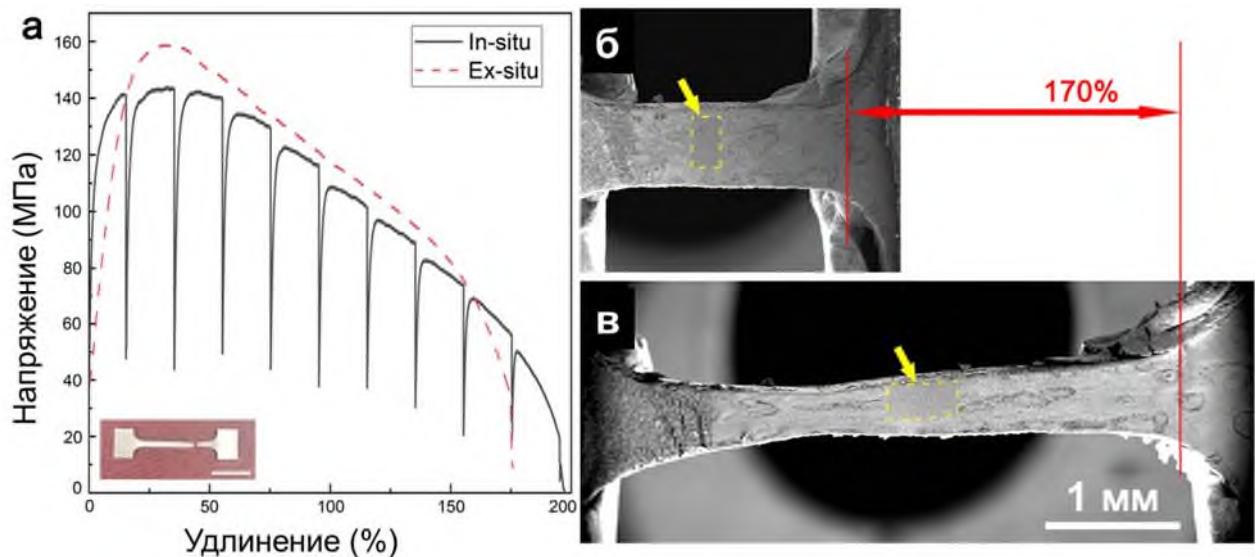


Рисунок 1.23 – Кривые растяжения, полученные в результате in-situ эксперимента (сплошная черная линия) и эксперимента ex-situ (пунктирная красная линия) (а). РЭМ изображения рабочей части образца до деформации растяжением (б) и после деформации растяжения 170 % (в). Прямоугольник – место картирования [10]

Поскольку in-situ испытание на растяжение приостанавливали каждые 10 % деформации для сканирования, кривая прерывалась циклами нагружения и снятия нагрузки. Стоит отметить, что длина рабочей части образца для эксперимента in-situ значительно отличается от длины образцов от образцов (5,7 мм) для статических испытаний на воздухе на разрывной машине Instron (ex-situ). Совпадшие кривые растяжения in-situ и ex-situ, представленные на рисунке 1.23а, указывают на то, что подтверждает корректность интерпретированных результатов эксперимента для in-situ испытаний на растяжение для исследования механизма СП. На рисунке 1.23б,в представлены изображения образцов после деформации растяжением 0 и 170 %, соответственно.

На рисунке 1.24 представлено зерно Al до деформации растяжением.

Рисунок 1.25 представляет серию ориентационных карт ДОРЭ НС сплава Al-30Zn на разных стадиях СП деформации, показывающих эволюцию кристаллографической ориентации зерен, соответствующих рабочей части

образца. Отслеживали зерна А, В и С, в которых зерно А и зерно С разделены небольшим зерном В. Начальные ориентации зерен А, В и С близки  $<101>$ ,  $<111>$  и  $<101>$ , соответственно. Исследование эволюции структуры свидетельствует о проскальзывании по Г3 и изменении взаимного положения зерен А, В и С. По мере продолжения деформации наблюдался процесс распада твердого раствора. расстояние между зернами А и С увеличивалось с деформацией [10].

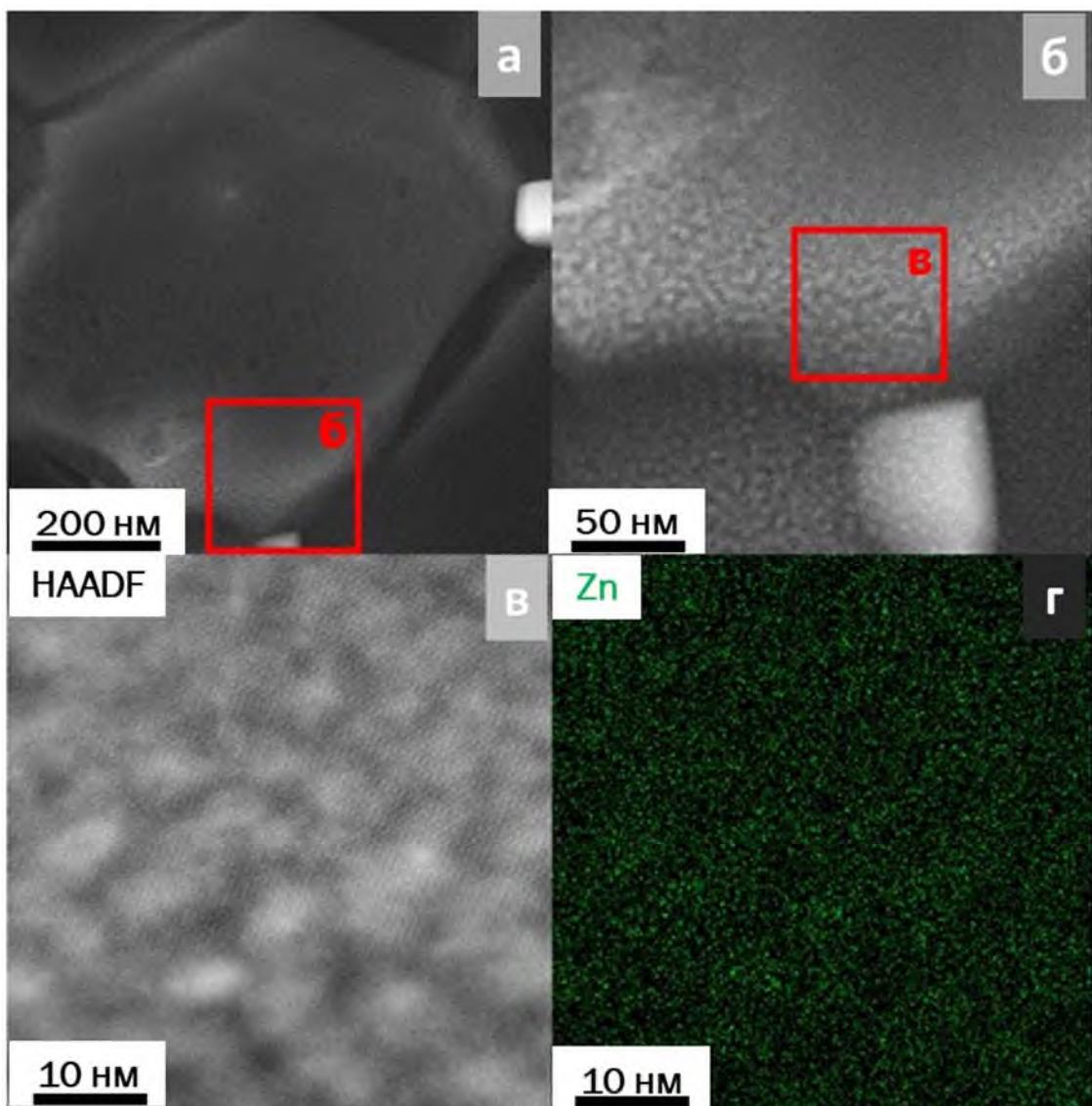


Рисунок 1.24 – Изображение в обратно рассеянных электронах зерна Al с равномерным распределением атомов Zn в НС сплаве Al-30Zn до деформации: зерно Al с выделенной областью для картирования (а); область для картирования (б): Al (в); Zn (г) [10]

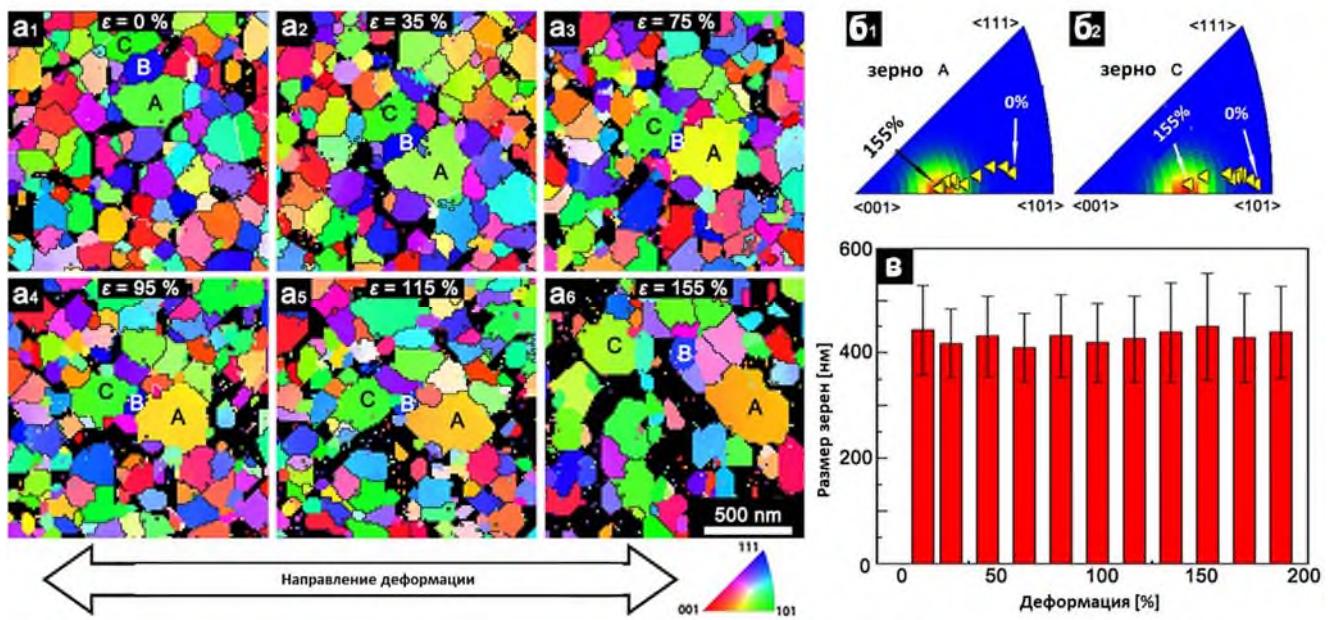


Рисунок 1.25 – Изображения обратной полюсной фигуры в направлении Z (ОПФ-Z): процесс проскальзывания по ГЗ при КТ ОПФ-Z (ДОРЭ) с указанием степени деформации. Отслеживаются три зерна, обозначенные буквами А, В и С  
 (а); Карты ОПФ-Z зерна А и зерна С во время деформации. Треугольники - изменение ориентации в процессе деформации от 0 % до 155 %. Изображения демонстрируют смену ориентации зерен в процессе разворота с  $<101>$  до  $<102>$   
 (б). Гистограмма распределения зерен (в) [10]

Расстояние между геометрическими центрами зерен А и С изначально составляло  $\sim 770$  нм и достигло  $\sim 1780$  нм при 155 % деформации. Зерна А, В, и С пространственно близки в начале и разделились в процессе деформации. Примечательно, что доля черных областей, которые не идентифицированы ДОРЭ, увеличивалась с деформацией. Эти области не индексировались, поскольку регистрация обратно отраженных электронов, используемых для картирования ДОРЭ, затруднена наличием несплошностей между зернами, что является следствием проскальзывания по ГЗ. Во время деформации также происходило вращение отдельных зерен, что приводило к изменению цвета (ориентации) отдельных зерен. В процессе деформации зерна сменили ориентацию с  $<101>$  на  $<102>$  [10]. В то время как морфология отдельных зерен изменилась в результате вращения, зерна остались равноосными, что кардинально отличается от

пластической деформации, обусловленной ВДС, которая обычно приводит к значительному удлинению зерен. Изменение среднего размера зерен Al в течение всего процесса деформации не установлено (Рисунок 1.25в). Все вышеупомянутые явления в процессе СП деформации приводят к выводу, что НТСП происходит посредством проскальзывания по ГЗ и вращения зерен, также, как и высокотемпературная СП деформация [39-50].

На рисунке 1.26 представлена эволюция структуры и распределения Zn на ГЗ и внутри зерен в процессе СП деформации. Поскольку атомные числа Zn и Al – 30 и 13, соответственно, обогащенные Zn области выглядят на изображениях в обратно рассеянных электронах светлее, чем обогащенные Al области. До деформации (рисунок 1.26а) частицы фазы Zn видны только в тройных стыках ГЗ и внутри зерен [10].

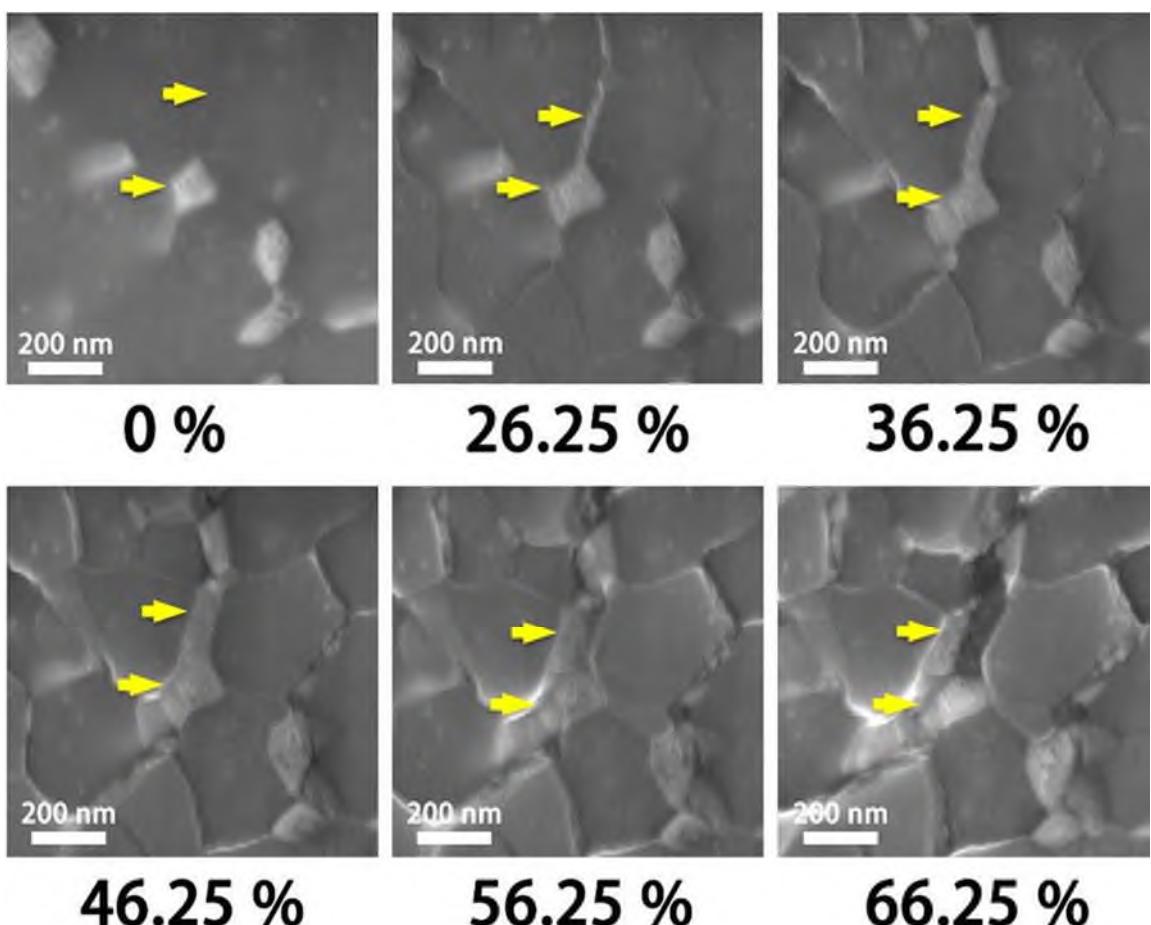


Рисунок 1.26 – In-situ изображения в обратно рассеянных электронах на разных этапах деформации растяжением при КТ. Желтыми стрелками отмечены положения ГЗ. Области со светлым контрастом обогащены Zn [10]

Отслеживаемая область ГЗ, отмеченная двумя стрелками, не демонстрировала четкого контраста до деформации растяжением. Однако, как показано на рисунке 1.26б, когда деформация достигла 25 % в процессе распада твердого раствора с увеличением плотности Zn на ГЗ, появились ярко выраженные светлые контрастные линии. Далее ширина светлой области увеличилась до 100 нм (Рисунок 1.26) [10].

Промежутки между соседними зернами, образовавшиеся в процессе пластической деформации, свидетельствуют, что ЗГП сопровождается обеднением твердого раствора в приграничной области. Отмеченный стрелками участок демонстрирует, что ЗГП происходило синхронно с выделением цинка на ГЗ [10].

Подобный процесс распада Zn на ГЗ при деформации от 0 до 50 % показан на изображениях в обратно рассеянных электронах на рисунке 1.27.

Графики вверху справа показывают распределение концентрации Zn вдоль одного зерна, в процессе деформации от 0 до 50 % происходит непрерывная сегрегация атомов Zn по границам зерна. Зоны с выделенной фазой Zn изначально не существуют, как показано на рисунке 1.27а. Минимумы интенсивности отмечены при деформации 10 %, и с увеличением деформации до 50 % их глубина увеличивается (Рисунок 1.27б–е). Результаты показывают, что атомы Zn сегрегировали на ГЗ и образовали частицы фазы Zn [10].

Эволюцию перераспределения Zn в процессе СП деформации изучали на наноуровне с помощью метода STEM-HAADF (Рисунок 1.28) [10]. При деформации 0 %, НС сплав Al-Zn демонстрировал микроструктуру с однородно распределенными частицами Zn и отсутствием особенностей перераспределения концентрации легирующего элемента у ГЗ (Рисунок 1.28а<sub>1</sub>). При деформации 50 % (Рисунок 1.28а<sub>2</sub>) количество частиц фазы Zn увеличилось, а средний размер – уменьшился. Стоит отметить, что вблизи ГЗ появились зоны, свободные от выделений, что согласуется с результатом на рисунке 1.27.

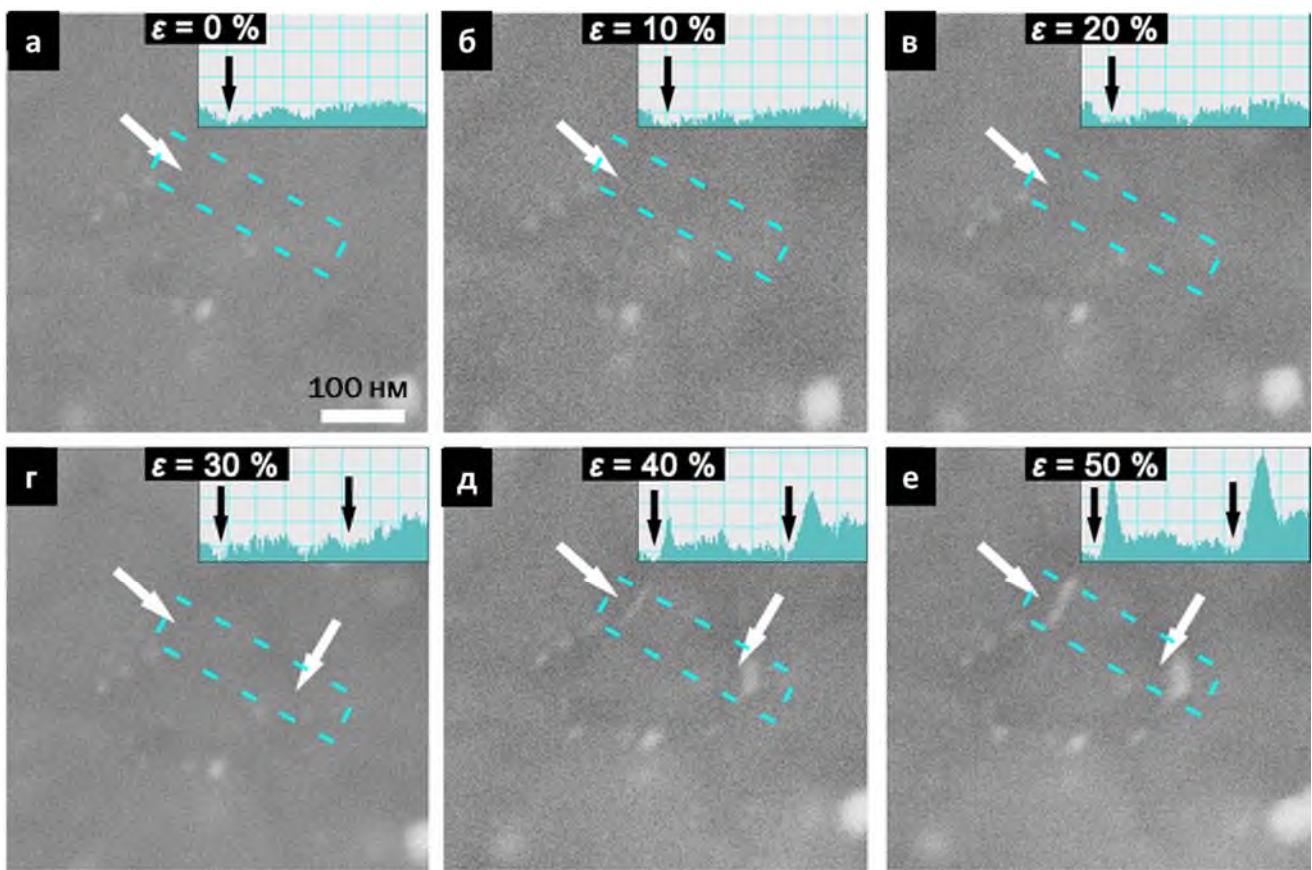


Рисунок 1.27 – Серия *in-situ* изображений в обратно рассеянных электронах, показывающих поверхность образца при деформации, составляющей: 0% (а), 10% (б), 20 % (в), 30 % (г), 40 % (д), 50 % (е), которые демонстрируют эволюцию локального контраста на ГЗ. На вставках в верхнем правом углу каждого изображения показаны профили интенсивности вдоль прямоугольной области, отмеченной голубыми пунктирными линиями. Белые и черные стрелки указывают на положения ГЗ [10]

При деформации  $>100\%$  темные контрастные области в Al зернах сместились от границ к центру отдельных зерен, что свидетельствует о миграции или перераспределении атомов Zn в процессе деформации растяжением [10].

При деформации 120 % мелкие частицы фазы Zn внутри зерен перераспределились в область ГЗ. Кроме того, средний размер частиц фазы Zn значительно увеличился - с 80 нм при деформации 50 % до 210 нм при деформации 120 %, что подразумевает интенсивное перераспределение атомов Zn в ходе деформации. Рост частиц фазы Zn вызван притоком атомов Zn из двух

возможных источников: твердого раствора Al–Zn и растворившихся мелких частиц фазы Zn [10].

Изменение среднего размера зерна Al и объемной доли частиц фазы Zn в процессе деформации представлено на рисунке 1.28в: на начальных стадиях деформации крупные частицы фазы Zn растворились в матрице Al, а также фрагментировались, о чем свидетельствует увеличенная объемная доля частиц фазы Zn. После 50 % деформации объемная доля частиц уменьшилась, что указывает на общую тенденцию к перераспределению атомов Zn из частиц в тройных стыках на ГЗ, заметно выстраивание частиц в ряды, размер частиц увеличился. Активная диффузия атомов Zn образовала метастабильный твёрдый раствор в матрице Al, что подтверждается рисунком 1.28а<sub>3</sub> [10].

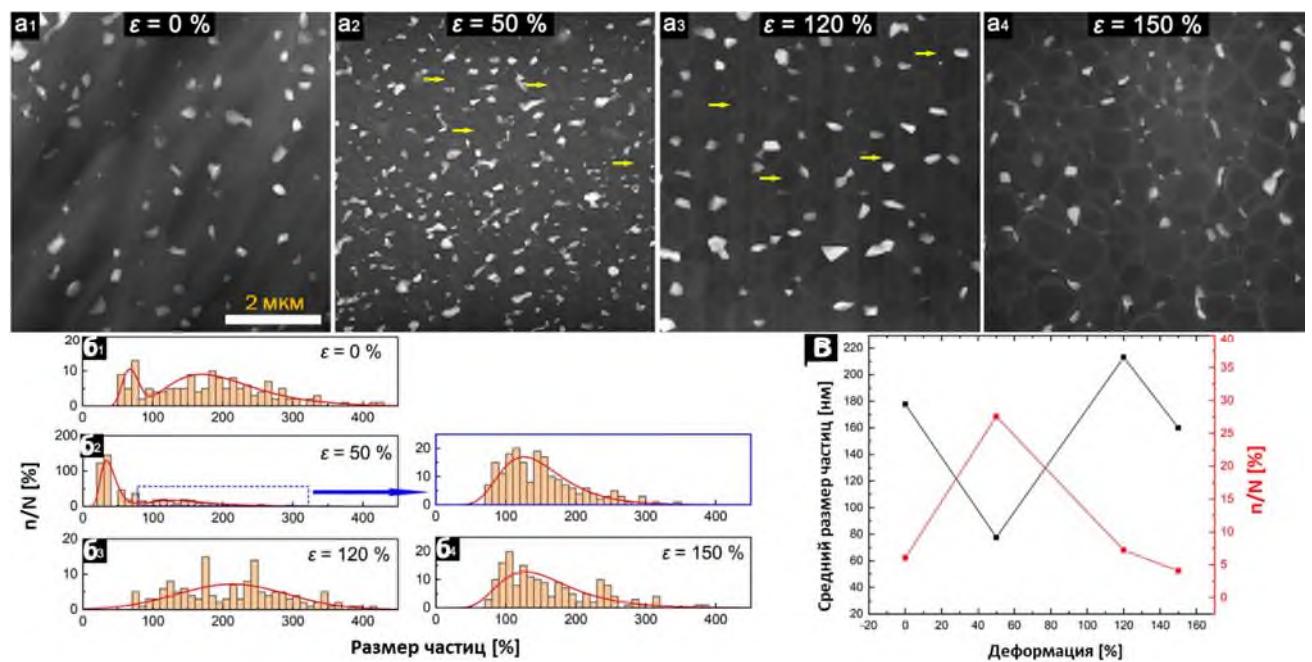


Рисунок 1.28 – STEM-HAADF (а<sub>1</sub>–а<sub>4</sub>); гистограмма распределения частиц фазы Zn по размеру с выделением области с размером частиц > 80 нм (б<sub>1</sub> – б<sub>4</sub>); зависимость среднего размера частиц и объемной доли частиц фазы Zn от степени деформации (в) [10]

ЭДС картирование подтвердило перераспределение атомов Zn в процессе деформации (Рисунок 1.29). При деформации 0 % наблюдаются только крупные

частицы фазы Zn в тройных стыках, после деформации 50 % появляются зоны, обедненные атомами цинка (Рисунок 1.29б,е). Деформация 120 % приводит к дальнейшему перераспределению атомов Zn от центра к ГЗ (Рисунок 1.29в,ж), в результате деформации 150 % образованы крупные частицы фазы Zn в тройных стыках.

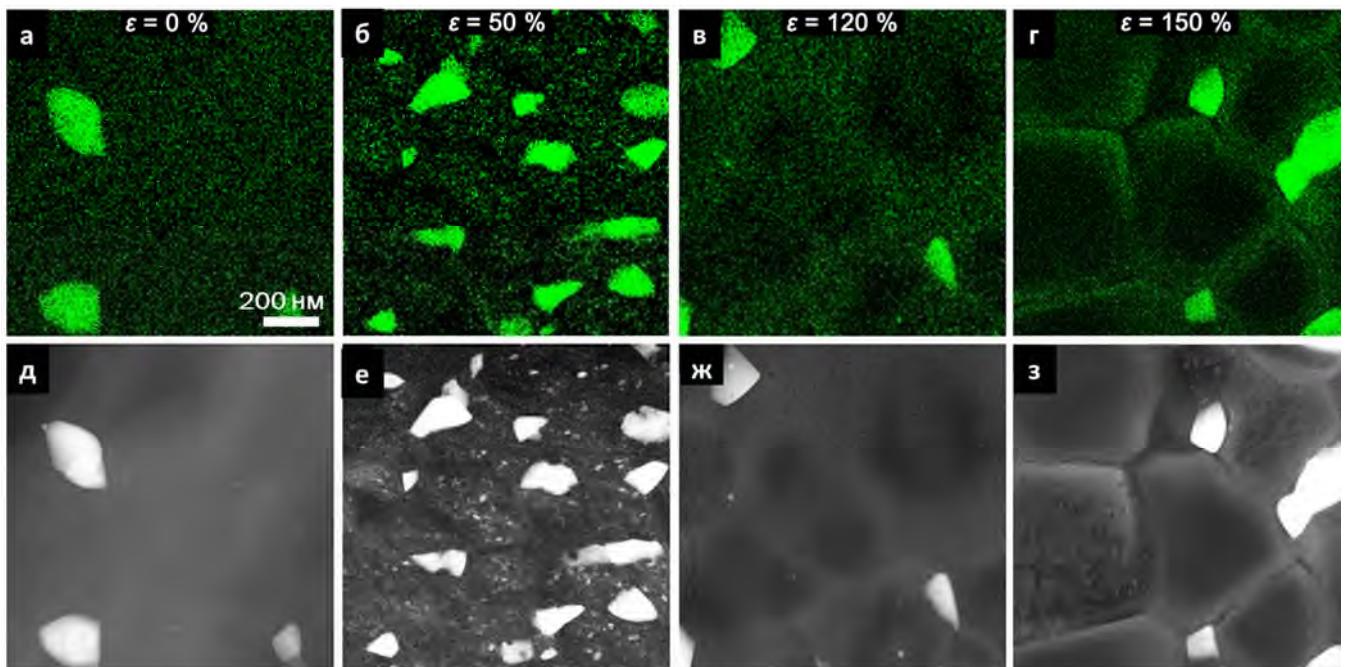


Рисунок 1.29 – ЭДС картирование на: 0% (а), 50% (б), 120% (в), 150% (г) и высокое разрешение на: 0% (д), 50% (е), 120% (ж), 150% (з). Зеленым и белым обозначено распределение частиц фазы Zn [10]

На рисунке 1.30 представлены результаты исследования перераспределения атомов Zn в процессе деформации, полученные методом СПЭМ и STEM-HAADF, также предложена феноменологическая схема перераспределения атомов Zn по результатам исследования. На схемах белые области обозначают обедненные области атомами Zn, синие области – частицы фазы Zn, а фиолетовые области – твердый раствор Al-Zn [10]

До деформации фаза Zn представлена тремя видами: (1) крупные частицы фазы Zn с ГПУ решеткой в тройных стыках зерен, (2) твердый раствор и (3) наноразмерные выделения частиц фазы Zn внутри зерен Al (Рисунок 1.30а<sub>1</sub>–а<sub>4</sub>).

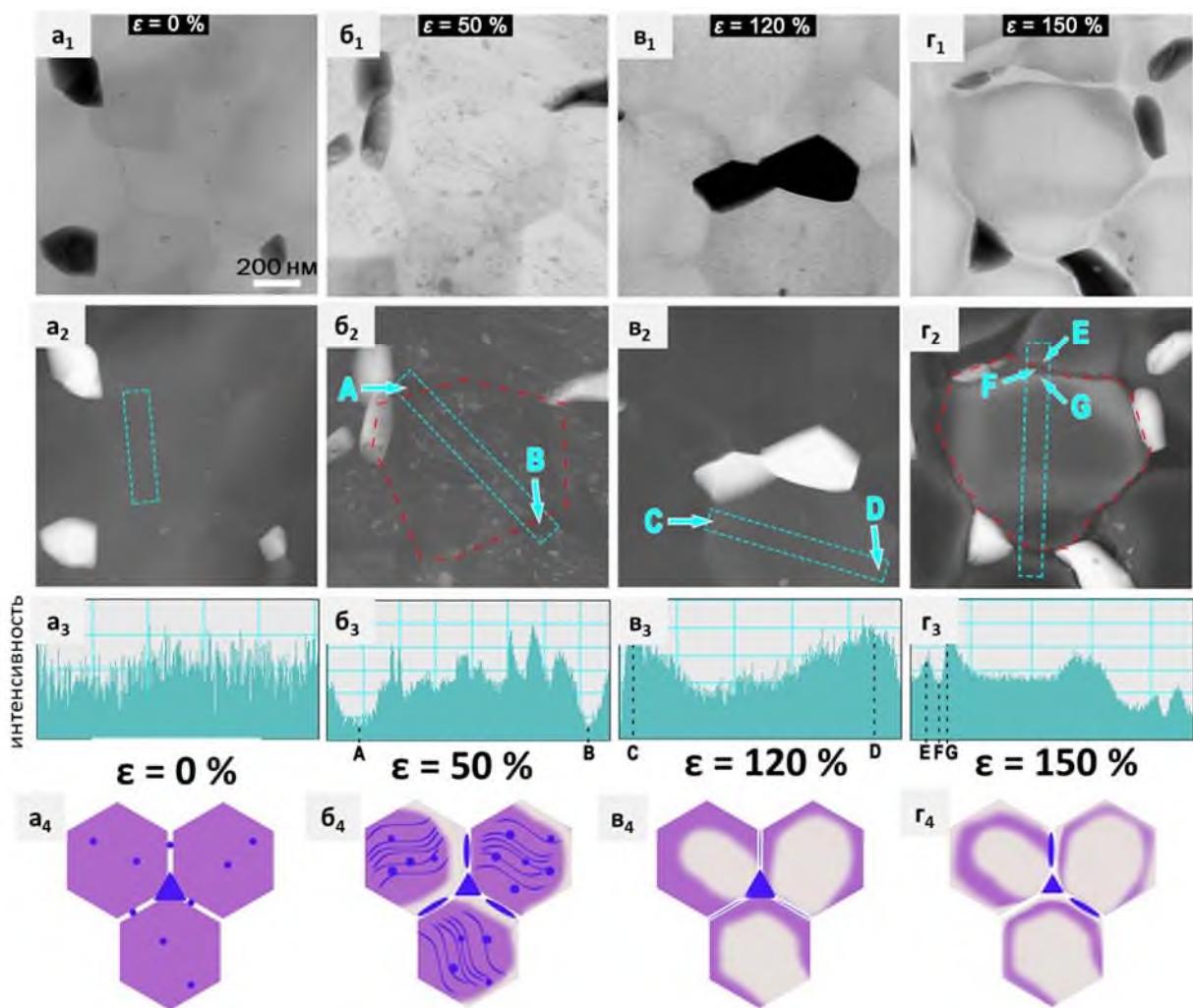


Рисунок 1.30 – Светлое поле, СПЭМ (первый ряд) и STEM-HAADF изображение (второй ряд), интенсивность атомов Zn (третий ряд) вдоль прямоугольной области, обозначенной на STEM-HAADF изображении, а также схема перераспределения фазы Zn (четвертый ряд) при деформации, составляющей: 0 % (а), 50 % (б), 120 % (в), 150 % (г). Буквы *A* – *G* обозначают положения зерна во втором и третьем рядах. Красные линии обозначают ГЗ. На схемах: синие, фиолетовые и белые области обозначают Zn, смешанные области Al/Zn и обедненные Zn области, соответственно [10]

Как показано на рисунке 1.30 $\delta_1$ – $\delta_4$ , в процессе деформации до 50 % произошло перераспределение фазы Zn, которое привело: (1) формированию зон, обедненных атомами Zn в приграничной области (интенсивность снижается в точках *A* и *B*), поддерживаемое диффузией атомов Zn, и (2) выделению наноразмерных частиц фазы Zn высокой плотности в зернах [10].

Множество светлых линий, соединяющих эти наноразмерные выделения частиц фазы Zn (Рисунок 1.30б<sub>2</sub>), указывает на предпочтительную сегрегацию атомов и выделения вдоль линий дислокаций, т.к. пластическая деформация до 50 % протекала за счет ВДС, и сопровождалась интенсивным упрочнением за счет наночастиц в зернах и твердого раствора. Затруднение дальнейшего ВДС запускает механизмы вращения зерен и ЗГП. Образующиеся сегрегации атомов Zn стимулируют ЗГП [10].

При деформации 120 % у областей близких к ГЗ областей появился светлый контраст, что указывает на обеднение этих областей атомами Zn (Рисунок 1.30в<sub>2,в<sub>3</sub></sub>). Видны очевидные пики в точках *C* и *D* и минимум, расположенный в центре профиля интенсивности. Данные явления являются свидетельством диффузии Zn в процессе деформации. Результаты продемонстрировали, что обеднение атомами Zn происходит последовательно от центра к границам, на что указывает распределение фазы Zn с минимумом в центральных областях зёрен [10].

На рисунке 1.30 (4 ряд) представлена схема эволюции фазы Zn в процессе деформации: атомы Zn вблизи ГЗ сегрегируют как из центра зерен матрицы, так и из тройных стыков за счет процесса диффузии; при 150 % деформации показана типичная «слоистая» структура, что подтверждается контрастом на рисунке 1.30в<sub>3</sub>, профилем интенсивности на рисунке 1.30г<sub>3</sub>. Можно сделать вывод о непрерывном процессе сегрегации атомов Zn [10].

Анализ кристаллографической ориентации Zn на ГЗ проводили с помощью ДКП. На рисунке 1.31а представлена ориентационная карта, которая отображает ориентацию фазы Zn после низкотемпературной деформации 150 %. Обнаружено, что фаза Zn выделяется как на границах Al–Al, так и в тройных стыках и имеет две преимущественные ориентации. Карты показаны на рисунке 1.31в<sub>3,г<sub>3</sub></sub>, 3D изображения, представляющие ориентацию фазы Zn с ГПУ решёткой на ГЗ, представлены на рисунке 1.31в<sub>4,г<sub>4</sub></sub>.

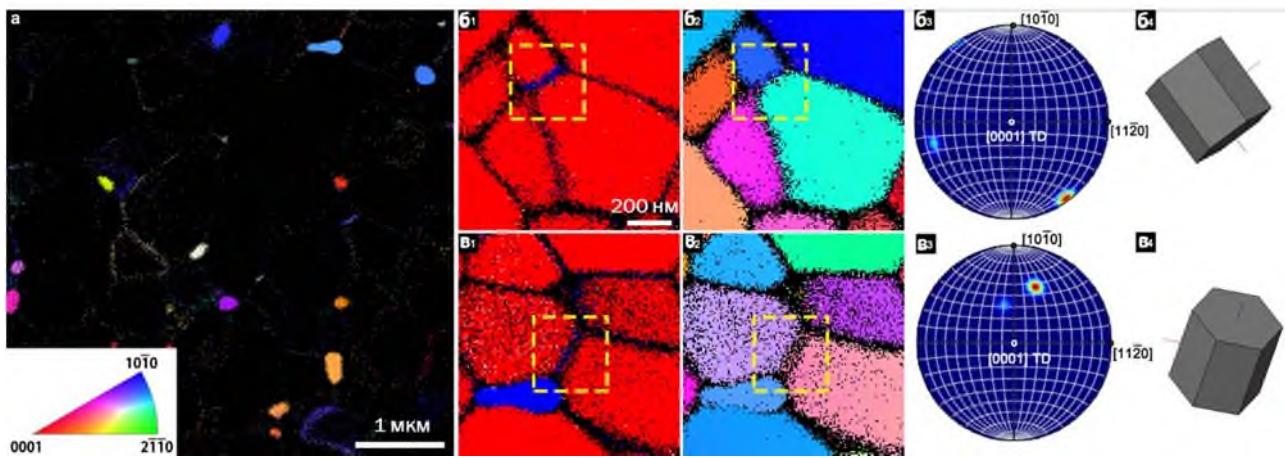


Рисунок 1.31 – Ориентационные карты фазы Zn в образце после деформации 150 % (а). Zn расположен на ГЗ с разной ориентацией (в, г). Типичная карта фаз ДКП (первый столбец) и карта обратной полюсной фигуры (второй столбец) ГЗ с сегрегацией атомов Zn в двух областях. Карты (третий столбец) и 3D-изображение (четвертый столбец) фазы Zn в желтых прямоугольниках, показанных в первом и втором столбцах. Al и фаза Zn представлены с использованием красного и синего цветов, соответственно, в первом столбце. Обнаружены два типа ориентации зерен Zn: (0001) параллельно ГЗ (б), и {10 $\bar{1}$ 0} параллельно ГЗ (в) [10]

Установлено, что базисная (0001) или призматическая {10 $\bar{1}$ 0} кристаллографические плоскости Zn на ГЗ выравниваются почти параллельно ГЗ. Оба соотношения ориентации предпочтительны для сдвига по ГЗ, поскольку сдвиг дислокаций вдоль обеих плоскостей легко активируется в ГПУ материалах. Статистический анализ 240 ГЗ показывает, что ~66 % ГЗ параллельны базисной плоскости сегрегированных прослоек Zn, в то время как ~30 % ГЗ выровнены с призматической плоскостью фазы Zn. Результаты свидетельствуют о том, что образование прослоек фазы Zn на ГЗ в значительной степени способствовала ЗГП, что привело к реализации НТСП в НС сплаве Al-30Zn при КТ. Нанослой Zn на ГЗ выравнивает свою базисную или призматическую плоскость скольжения [52] параллельно ГЗ, что снижает затраты энергии на аккомодацию деформации сдвигом по ГЗ, оказывая своего рода «смазывающий» эффект для зерен Al.

Основываясь на совокупности полученных экспериментальных результатов физического эксперимента, осуществлено компьютерное моделирование на основе теории функционала электронной плотности для установления сегрегации влияния прослойки атомов Zn на ГЗ на СП при КТ НС сплава Al-30Zn [9,10].

#### 1.4.2 Расчеты в рамках теории функционала плотности границ зерен

Расчеты теории функционала электронной плотности (ТФП) проводились с использованием обобщенного градиентного приближения и метода проекционных присоединенных волн, реализованных в коде VASP3 [53-56]. Сетка k-точек была построена по схеме Монкхорста-Пака размером  $12 \times 6 \times 1$  и  $18 \times 6 \times 1$  для 80-атомных и 44-атомных суперячеек ГЗ, соответственно. Для моделирования сегрегации атомов Zn разрешена полная атомная релаксация. Для моделирования проскальзывания по ГЗ атомы зафиксированы в направлении проскальзывания и свободно релаксировали в других направлениях. Оптимизация сил проведена с точностью до 0.01 эВ/Å. Прирост энергии от сегрегации атомов рассчитывался как:

$$E_{\text{сег}}^n = E_{\Gamma_3+n \text{ Zn}} - E_{\Gamma_3+(n-1) \text{ Zn}} - (E_{\text{общ+Zn}} - E_{\text{общ}}), \quad (1.13)$$

где  $E_{\Gamma_3+n \text{ Zn}}$  и  $E_{\Gamma_3+(n-1) \text{ Zn}}$  – общая энергия ГЗ содержащая  $n$  и  $n-1$  атомов Zn, соответственно,  $E_{\text{общ+Zn}}$  и  $E_{\text{общ}}$  – суммарная энергия 256-атомов суперячеек, содержащих 1 и 0 атомов Zn, соответственно.

Энергетический барьер для ЗГП  $E_{\text{ЗГП}}$  определяется как:

$$E_{\text{Г3}}^{\text{S}} = (E_{\epsilon, \text{Г3}} - E_{0, \text{Г3}})/S, \quad (1.14)$$

где  $E_{\epsilon, \text{Г3}}$  и  $E_{0, \text{Г3}}$  являются суммарными энергиями сдвинутых и не сдвинутых суперячеек ГЗ, соответственно, и  $S$  – расстояние скольжения, выраженное в процентах от параметра решетки суперячейки с решеткой совпадающих узлов (РСУ) [9,10].

Выбраны две модели наклона ГЗ,  $\Sigma 5(310)[001]$  (далее  $\Sigma 5$ ) и  $\Sigma 11(110)[113]$  (далее  $\Sigma 11$ ) РСУ ГЗ для компьютерного моделирования (Рисунок 1.32) [9,10].

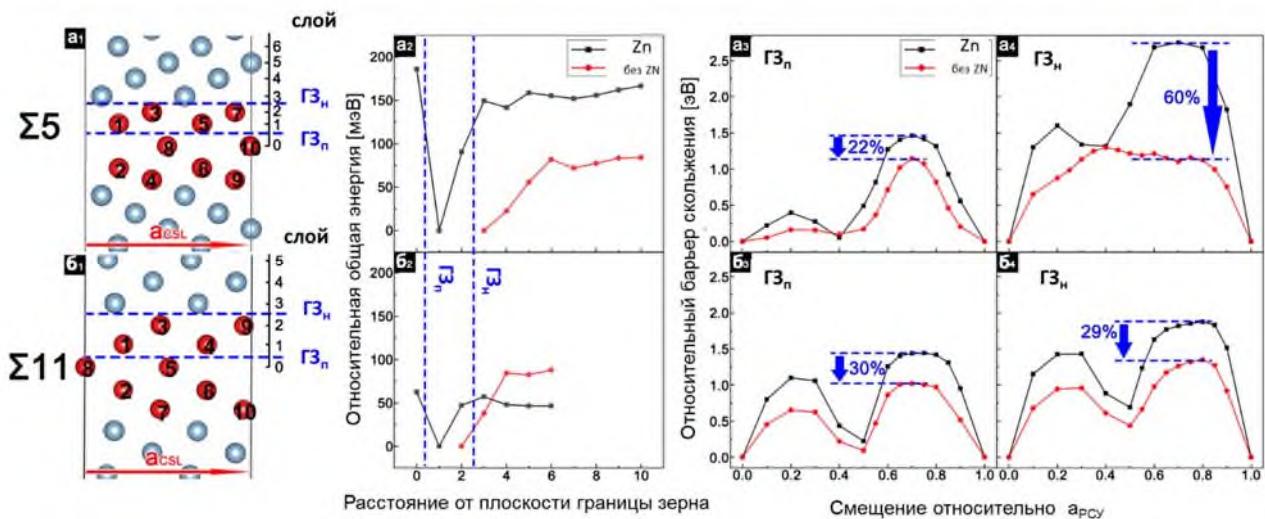


Рисунок 1.32 – Результаты замещения 10-атомов Zn (красные шарики) в (а<sub>1</sub>)  $\Sigma 5$  и (б<sub>1</sub>)  $\Sigma 11$ . Цифры показывают порядок замещения атомов Zn шаг за шагом. Новая ГЗ ( $\Gamma 3_n$ ) и первоначальная ГЗ ( $\Gamma 3_p$ ) представлены синими пунктирными линиями. Также показана суммарная энергия слоя для  $\Sigma 5$ (а<sub>2</sub>) и  $\Sigma 11$ (б<sub>2</sub>). Черными линиями обозначены ГЗ без атома Zn, а красными линиями обозначены ГЗ с 10 атомами Zn. Расчетная относительная энергия скольжения на ГЗ<sub>р</sub> и ГЗ<sub>с</sub>, без и с атомами 10Zn, в  $\Sigma 5$ (а<sub>3</sub>, а<sub>4</sub>) и  $\Sigma 11$  (б<sub>3</sub>, б<sub>4</sub>) соответственно. Отмечены данные о снижении энергетического барьера [9,10]

$\Sigma 5$  ГЗ является типичным представителем для часто наблюдаемых случайных ГЗ с большим углом наклона в Al сплавах [57],  $\Sigma 11$  имеет более высокую когерентность и меньший избыточный объем, чем  $\Sigma 5$ . В моделировании ТФП предполагалось, что слои атомов Zn являются эпитаксиальными по отношению к матрице Al с ГЦК решеткой до формирования фазы Zn с ГПУ решеткой [9,10]. Скольжение атомного слоя между A/B в случае ГПУ решетки эквивалентно скольжению между A/B или C/A в случае ГЦК решетки. Чтобы рассчитать энергетическое предпочтение одного атома Zn в матрице, протестированы различные замещающие позиции относительно плоскости ГЗ [9,10].

Как в  $\Sigma 5$ , так и в  $\Sigma 11$  очевидно, что атом Zn предпочитает занимать место рядом с ГЗ, но не на ГЗ. Процесс формирования локальных атомных структур, покрытых 10 атомами Zn (красными шариками), показаны на рисунке 1.32а<sub>1,б1</sub> шаги обозначены цифрами. Что касается образования слоя, состоящего из 10 атомов цинка, новая ГЗ ( $\text{ГZ}_\text{n}$ ) отличается от первоначальной ГЗ ( $\text{ГZ}_\text{п}$ ). В случае обоих  $\Sigma 5$  и  $\Sigma 11$ , с нанослоем Zn и без него, ЗГП моделировали на обоих плоскостях  $\text{ГZ}_\text{n}$  и  $\text{ГZ}_\text{п}$ , как обозначено пунктирными синими линиями на рисунке 1.32а<sub>1,б1</sub>. Профили относительной энергии системы одного атома Zn, занимающего различные положения относительно плоскости  $\text{ГZ}_\text{п}$ , без слоя Zn и с ним, показаны на рисунке 1.32а<sub>2,б2</sub>. После покрытия слоем из 10 атомов Zn, что обозначено красными линиями, низкая энергия вблизи  $\text{ГZ}_\text{n}$  указывает на то, что Zn будет непрерывно сегрегировать к прилегающей области путем образования нанослоев Zn вокруг ГЗ [9,10]. Подобные энергии сегрегации (~80 МэВ) в обоих  $\Sigma 5$  и  $\Sigma 11$  указывают на то, что сегрегация атомов происходит в основном за счет притяжения Zn-Zn, а не за счет притяжения Zn-ГЗ. Необходимо отметить, что притяжение Zn-Zn на ГЗ значительно сильнее, чем в объеме, ~10 МэВ [9], что предполагает, что в случае атомов Zn сегрегация на ГЗ – это основное состояние, а образование упорядоченной структуры  $L1_0$ -AlZn в матрице [9] – это метастабильное состояние. С энергетической точки зрения, данные результаты моделирования объясняют экспериментально наблюдаемое непрерывное поступление атомов Zn на ГЗ [9,10].

Для моделирования скольжения ГЗ соседние плоскости, перпендикулярные ГЗ, сначала разделены путем добавления области вакуума 15 Å, чтобы свести к минимуму взаимодействие между плоскостями. Затем смоделировано квазистатическое проскальзывание по ГЗ, а именно, верхняя половина зерна жестко смещена по отношению к нижней половине с помощью серии перемещений [57] вдоль направления скольжения  $a_{\text{РСУ}}$ , где  $a_{\text{РСУ}}$  – параметр решетки ячейки РСУ. Для каждого ГЗ<sub>п</sub> изучали скольжение как на плоскостях ГЗ<sub>п</sub>, так и на плоскостях ГЗ<sub>н</sub> [9,10]. Кривые относительной энергии скольжения двух границ показаны на рисунках 1.32а<sub>3,а4</sub>. Учитывая конкретную симметрию ГЗ,

существуют минимумы энергии, расположенные на 0,4 и 0,5 для  $\Sigma 5$  и  $\Sigma 11$  соответственно. Как следствие, наличие нанослоя Zn значительно снижает энергетический барьер во всех исследованных системах, особенно на ГЗ для  $\Sigma 5$  [9,10]. Без слоя атомов Zn скользящая кривая энергии в  $\Sigma 5$  демонстрирует нормальное поведение с двумя пиками [57]. После формирования нанослоя атомов Zn два пика практически исчезли, что привело к плато с максимальным снижением энергетического барьера на 60 %.

Для сравнения абсолютных характеристик ЗГП в разных системах рассчитана энергия скользящего барьера  $E^S_{\text{ГЗ}}$ , связанная с миграцией ГЗ, как показано на рисунке 1.33.

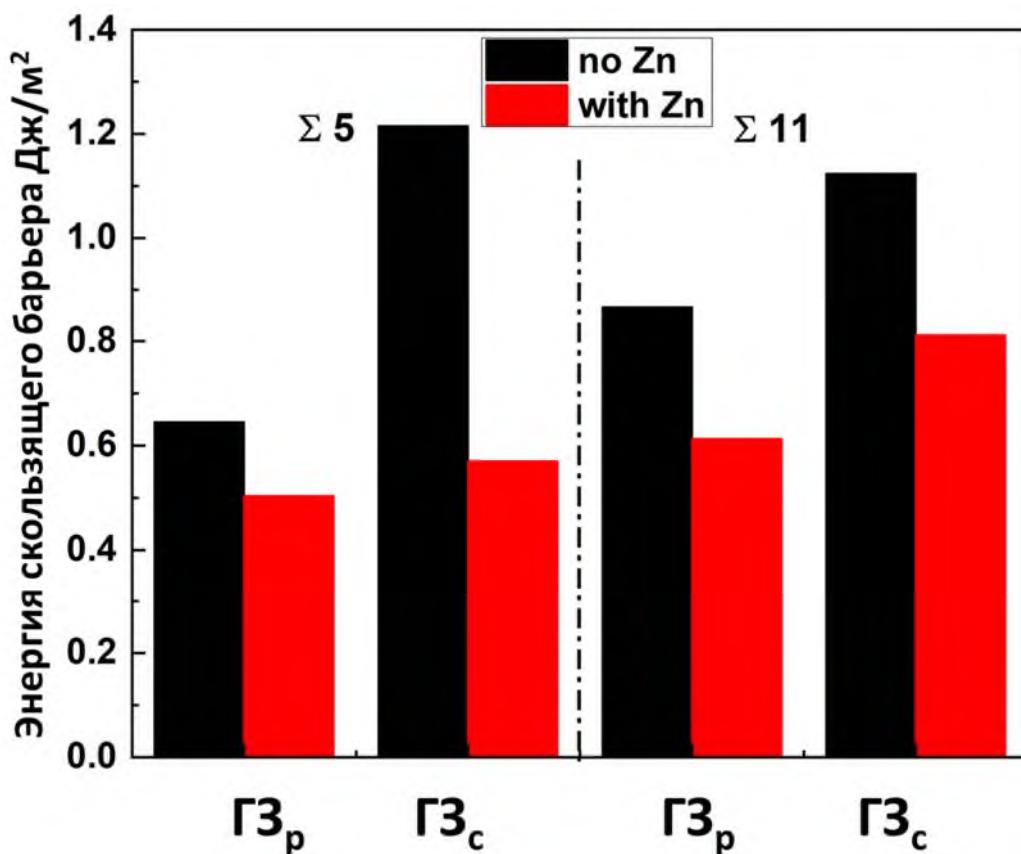


Рисунок 1.33 – Гистограммы энергии проскальзывания по ГЗ с атомами Zn и по ГЗ без атомов Zn [10]

Как для  $\Sigma 5$ , так и для  $\Sigma 11$ , как и ожидалось, зерна предпочтительно должны скользить по плоскостям ГЗ<sub>p</sub> под действием внешних напряжений из-за дополнительных объемов в ГЗ. По этой же причине такой эффект для ГЗ<sub>n</sub> более

выражен у  $\Sigma 5$ , чем у  $\Sigma 11$ . Образование нанослоя атомов Zn исключительно снижает значение  $E_{\text{G3}}^{\text{S}}$  в диапазоне от 22 до 53 %, причем оба показателя происходят в  $\Sigma 5$ . Таким образом, расчеты показали, что присутствие нанослоя атомов Zn на Г3 служит твердой «смазкой», не только эффективно снижая энергетические барьеры на всех Г3, но и позволяя сформировать две скользящие системы (исходных Г3 и вновь образованных), облегчающие ЗГП при низкой температуре и, следовательно, проявления СП при КТ [10].

Исследования на наномасштабном уровне установили механизм СП при КТ НС сплава Al-Zn, а именно, ЗГП и вращение зерен, аналогично материалам, которые проявляют СП при высоких температурах [58-61]. Однако, отличительным является то, что запускается пластическая деформация, поддерживаемая диффузией атомов Zn [41,42,47,62-64], которая вносит значительный вклад в механизм СП при КТ НС сплава Al-30Zn. В частности, ранее существовавшие частицы фазы Zn перераспределяются в процессе деформации, непрерывно поддерживая тонкий слой сегрегации атомов Zn на Г3, являющихся энергетически благоприятными, о чем свидетельствуют расчеты в рамках теории функционала плотности [9,10]. Нанослой атомов Zn на Г3 выровнен с его базисной или призматической плоскостью скольжения [52] параллельно Г3, о чем прямо свидетельствуют результаты КДК. Присутствие тонкого слоя атомов Zn снижает затраты энергии на аккомодацию деформации сдвигом по Г3, реализуя некий эффект смазки зерен Al. По мере того, как СП деформация продолжается, все больше атомов Zn сегрегируют и выстраиваются на Г3.

Процесс диффузии Zn имеет решающее значение для СП при КТ. На ранних стадиях деформации зоны, обедненные атомами Zn [8], обнаруживаются вблизи Г3, демонстрируя явную сегрегацию атомов Zn от матрицы зерна к Г3. Кроме того, сегрегация атомов Zn также происходит в зернах матрицы, о чем свидетельствует образование мелких частиц фазы Zn, что связано с сегрегацией атомов Zn по дефектным участкам в матрице и указывает на перераспределение, приводящее к зарождению фазы Zn размером до 5 нм.

При увеличении степени деформации в случае если в процессе деформации не будут поступать дополнительные атомы Zn, то обеднение прослойки атомами Zn неизбежно. Обычно для диффузии на расстоянии одного зерна требуется высокая плотность вакансий, что может быть достигнуто путем повышения температуры, но как альтернативный вариант аналогичную плотность вакансий можно внести посредством ИПД. Например, в результате обработки ИПД в Ni плотность вакансий увеличивалась с увеличением степени деформации и достигла  $\sim 2,5 \times 10^{-4}$  при деформации 150 % [29], что чуть ниже температуры плавления [52]. Расчеты в рамках теории функционала плотности установили, что сегрегация атомов Zn к ГЗ является энергетически благоприятным процессом.

На поздних стадиях деформации обеднение ГЗ атомами цинка прямо коррелирует с окончанием СП деформации.

Результаты, полученные в рамках теории функционала плотности, демонстрируют, что образование прослойки фазы Zn на ГЗ значительно снижает энергетический барьер для ЗГП. Таким образом, непрерывная сегрегация атомов Zn на ГЗ имеет решающее значение для НТСП при КТ НС сплава Al-Zn.

В результате исследований НС сплавов Al-Zn и других материалов [65,66] установлены критерии выбора материалов для достижения НТСП при КТ:

- основной легирующий элемент должен быть с низкой температурой плавления, атомы которого способны сегрегировать по ГЗ;
- материал матрицы не образует фазы с основным легирующим элементом;
- наличие УМЗ структуры с размером зерен менее 500 нм с прослойками легирующего элемента, которая облегчает вращение зерен и ЗГП, а также матрицы твердого раствора, которая обеспечивает непрерывную сегрегацию атомов легирующего элемента на ГЗ в процессе деформации [9,10].

## **ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1:**

В первой главе показано, что легирование Zn позволяет кардинально изменить химический состав ГЗ в Al сплавах с ультрамелким зерном. В результате ускоренных диффузионных процессов атомы Zn в результате

низкотемпературной деформации перераспределяются и формируют сегрегации и прослойки на ГЗ, облегчающие ЗГП.

1. Методом КВД<sub>кт</sub> в сплавах Al-2Zn, Al-5Zn, Al-10Zn, Al-30Zn сформирована УМЗ структура с размером Al зерен в диапазоне 300...750 нм. Распад твердого раствора, инициированный КВД<sub>кт</sub>, приводит к зарождению частиц Zn внутри зерен Al размером 2...10 нм, в тройных стыках размером более 100 нм и сегрегаций атомов Zn в виде прослоек толщиной 2-5 нм на ГЗ. В случае низкого содержания Zn (2 и 5 вес.%) твердый раствор распадается, и образуются выделения полукогерентной метастабильной  $\alpha'$ -фазы Zn с ГЦК решеткой размером до 5 нм внутри зерен, сегрегации атомов Zn в этом состоянии не обнаружены. При большей концентрации Zn (10 и 30 вес.%) распад твердых растворов происходит за счет зарождения полукогерентных метастабильных частиц  $\alpha'$ -фазы Zn внутри зерен и сегрегации атомов Zn на ГЗ, где они способствуют быстрому росту частиц фазы Zn в тройных стыках.

2. Установлено, что, в то время как значение удельной энталпии  $\Delta H$  непрерывно увеличивается с содержанием Zn, энергия активации  $Q_{\text{акт}}$  для растворения фазы Zn в НС сплавах Al-2Zn и Al-5Zn составляет  $88 \pm 2,5$  кДж/моль, в сплавах Al-10Zn и Al-30Zn - более высокое значение  $Q_{\text{акт}} \approx 187 \div 189$  кДж/моль.

3. В результате повышения температуры КВД до 150 °C в НС сплаве Al-30Zn формируется другой тип структуры по причине протекания конкурирующих процессов: классического прерывистого распада и распада, инициированного КВД. Прерывистый распад твердого раствора начинается вдоль некоторых ГЗ с образованием ламелей фазы Zn, которые фрагментируются, распад начинается вдоль остальных ГЗ. По окончанию КВД<sub>150</sub> происходит полный распад твердого раствора.

4. По результатам исследования влияния деформационно-термической обработки разработаны феноменологические схемы, демонстрирующие эволюцию УМЗ структуры сплавов системы Al-Zn, сопровождающейся фазовыми превращениями.

5. Термическая стабильность НС сплавов Al-10Zn и Al-30Zn, полученных методом РКУП-ПК<sub>КТ</sub>, с размером зерен  $750\pm20$  нм и  $600\pm15$  нм и регламентированным распределением Zn внутри зерен Al, в тройных стыках и сегрегациях атомов Zn на ГЗ впервые исследована благодаря *in-situ* отжигу до температур  $250$  °C. В сплаве Al-10Zn вплоть до  $150$  °C существенных изменений не наблюдается, через 15 мин отжига при  $150$  °C плотность выделений фазы Zn возросла, а уже существующие выделения укрупнились. Однако при дальнейшем повышении температуры до  $200$  °C большая часть частиц фазы Zn растворилась, но вдоль ГЗ фаза Zn еще присутствует. Объемная доля фазы Zn в НС сплаве Al-30Zn при  $200$  °C не изменяется, но частицы фазы Zn значительно укрупняются. При отжиге при  $250$  °C большая часть частиц фазы Zn быстро растворилась.

6. Увеличение концентрации Zn от 5 до 30 % в НС сплавах системы Al-Zn приводит к снижению напряжения течения при деформации растяжением при КТ. Однако, только НС сплав Al-30Zn, обработанный КВД<sub>КТ</sub>, проявляет признаки СП поведения, максимальное удлинение до разрушения достигает 235 % при КТ и скорости деформации  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup>, коэффициент скоростной чувствительности  $m=0.31$ ; при температуре деформации  $100$  °C и скорости  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup> максимальные удлинения до разрушения составили 265 %, коэффициент скоростной чувствительности  $m=0.32$ .

7. С помощью *in-situ* экспериментов, а также расчетов в рамках теории функционала плотности установлен механизм НТСП деформации НС сплава Al-30Zn:

а. СП деформация осуществляется по механизму ЗГП и вращения зерен за счет того, что атомы Zn непрерывно сегрегируют к ГЗ в процессе деформации, и данному процессу способствует динамическая диффузия атомов Zn, что является энергетически благоприятным процессом. При этом не наблюдается образования заметного роста и удлинения зерен или накопления дислокаций.

б. Сегрегации и прослойки Zn на ГЗ стимулируют ЗГП и вращение зерен при КТ. Прослойки атомов Zn не только снижают энергетический барьер для ЗГП в

случае как первичных ГЗ, так и вновь образованных ГЗ, по которым происходит проскальзывание, что способствует ЗГП и вращению зерен.

Выполненные исследования выводят на новый уровень понимание стимулированного диффузией механизма деформации при необычно низких температурах, что является предпосылкой формирования НС состояния с неравновесными ГЗ, содержащими сегрегации атомов Zn, в высокопрочных Al сплавах на основе Al-Zn с эффектом реализации НТСП.

В то же время высокопрочные промышленные сплавы на основе Al-Zn, помимо Zn, содержат Mg, который добавляется в Al сплавы для повышения прочности, с сохранением приемлемого уровня пластичности ( $\approx 35\%$ ). В связи с этим актуально исследовать эффекты, связанные с конкуренцией и взаимодополнением воздействия атомов двух легирующих элементов на НТСП, с учётом их перераспределения в НС сплаве в результате ИПД.

## ГЛАВА 2 ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДОПОЛНЯЮЩИХ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ Zn и Mg НА ПРОЯВЛЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Zn-Mg

Во второй главе рассмотрены закономерности распада пересыщенного твердого раствора с образованием сегрегаций атомов Zn и Mg на границах зерен Al и вторичной  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub>. Представлено влияние взаимодополняющих и конкурирующих элементов Zn и Mg на реализацию НТСП высокопрочными НС сплавами Al-Zn-Mg.

Все результаты второй главы отражены в оригинальных публикациях в соавторстве [67-76].

В предыдущей главе продемонстрирована возможность проявления эффекта НТСП в НС сплаве Al-30Zn при КТ за счет образования прослойки Zn в виде прослоек на ГЗ. Другим распространённым легирующим элементом Al сплавов является Mg, который, выделяясь вдоль ГЗ Al, улучшает их устойчивость к укрупнению зерен за счет уменьшения как энергии ГЗ, так и их подвижности.

Реализация НТСП в НС высокопрочных сплавах позволит сохранить повышенную прочность относительно существующих аналогов после формообразующих при пониженных температурах.

Так, в работе под руководством Горностырева Ю.Н. [77] исследовано взаимодействие легирующих элементов с симметричной границей наклона  $\Sigma 5\{210\}[001]$  в Al сплавах методом первопринципного моделирования методами теории функционала электронной плотности. Показано, что механизмы взаимодействия атомов Mg и Zn с ГЗ в Al сплавах качественно различаются, что проявляется в особенностях в морфологии зернограничных сегрегаций. В случае Mg доминирует деформационный механизм взаимодействия с ГЗ, что приводит к образованию относительно широких неоднородных сегрегаций [77]. В случае Zn основной вклад во взаимодействие с ГЗ дает электронный механизм,

обусловленный образованием направленных химических связей [77]. В результате атомам Zn энергетически выгодно располагаться в виде тонкого слоя вдоль ГЗ. Полученные результаты объяснили качественные особенности морфологии сегрегаций на ГЗ, экспериментально наблюдавшихся в сплавах Al–Mg и Al–Zn. На рисунке 2.1 представлена энергия взаимодействия для атомов Mg и Zn, расположенных в центре ГЗ в Al. Положительная энергия смешения вблизи центра ГЗ ограничивает максимальное значение концентрации атомов на ГЗ. [77]. Напротив, в сплаве Al–Zn узкие сегрегации примесных атомов располагаются преимущественно в узком слое вдоль линии ГЗ [77]. Установлено, что сегрегация атомов Zn приводит к существенному снижению энергетического барьера для скольжения по ГЗ (в том числе, показано в Главе 1), тогда как сегрегация атомов Mg увеличивает его [77]. Таким образом, атомы Zn и Mg склонны по-разному образовывать сегрегации на ГЗ, и интересным представляется изучить их перераспределение в случае одновременного присутствия в НС материале, а также оказываемый им эффект на проявление НТСП.

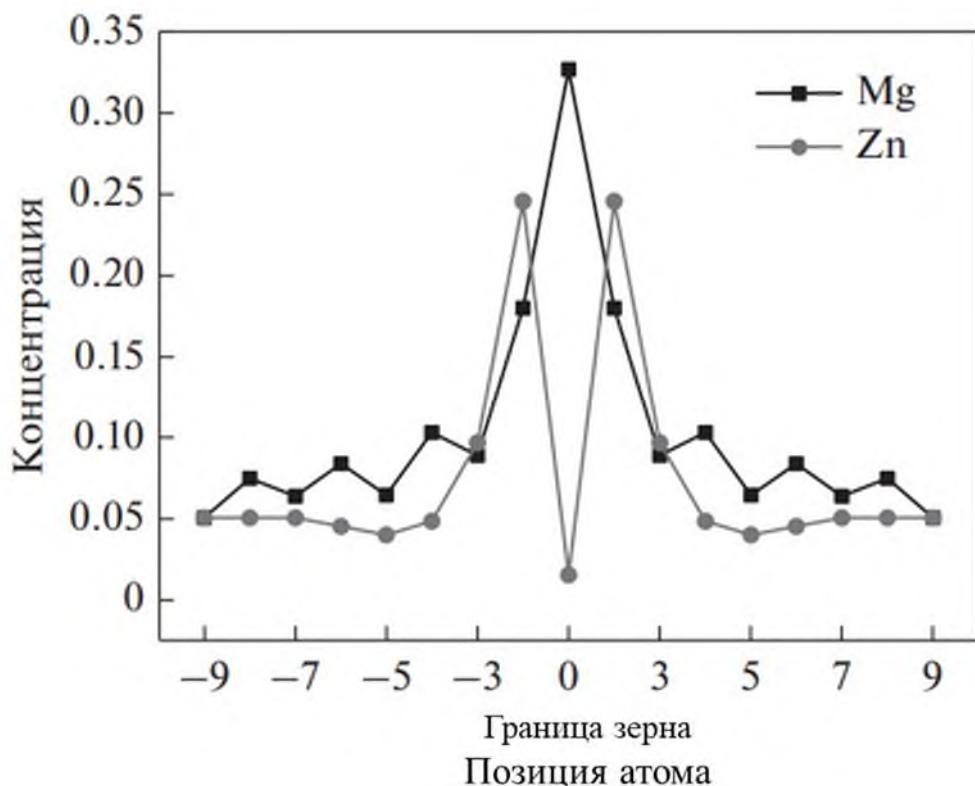


Рисунок 2.1 – Распределение атомов Zn и Mg на ГЗ типа  $\Sigma 5\{210\}[001]$  [77]

В связи с этим, задачей второй главы является систематическое исследование формирования тонкой структуры в высокопрочных НС сплавах системы Al-Zn-Mg в результате деформационного и термического воздействий, связанные с процессом распада пересыщенного твердого раствора с образованием наночастиц и конкурирующего с ним перераспределения атомов легирующих элементов Zn и Mg в матрице Al и на ГЗ. Необходимо установить особенности НТСП с учетом влияния обнаруженных наноразмерных параметров структуры в сплавах системы Al-Zn-Mg и определить условие сохранения высокопрочного состояния материала после НТСП.

## **2.1 Эволюция микроструктуры в процессе интенсивной пластической деформации высокопрочного Al-Zn-Mg-Zr сплава**

В качестве материалов исследования выбраны модельный сплав Al-4.8%Zn-1.2%Mg-0.14%Zr (вес.%), далее Al-Zn-Mg-Zr; а также промышленные сплавы 7475 (Al-5.7Zn-2.2Mg-1.6Cu, вес.%) и 7050 (Al-6.4Zn-1.7Mg-2.3Cu, вес.%), далее Al-Zn-Mg-Cu. После закалки при 480 °C в течение 5 ч заготовки в виде дисков диаметром 20 мм из сплавов подвергали КВДкт.

КВДкт от 1 до 10 оборотов привело к образованию УМЗ структуры с размером зерна  $\sim 100$  нм, эволюция структуры в процессе деформации представлена на Рисунках 2.2-2.4. В сплавах системы Al-Zn-Mg классический процесс распада пересыщенного твердого раствора включает в себя образование зон Гинье-Престона, метастабильных ( $\eta'$  и  $\eta''$ ) фаз  $MgZn_2$  и, в конечном итоге, равновесной  $\eta$ -фазы  $MgZn_2$ . Формирование УМЗ структуры сопровождается распадом пересыщенного твердого раствора с образованием выделений частиц  $\eta$ -фазы  $MgZn_2$  (Рисунок 2.2, 2.3), с увеличением сдвиговой деформации количество выделившихся частиц  $\eta$ -фазы  $MgZn_2$  увеличивается, также в структуре присутствуют интерметаллидные частицы фазы  $Al_3Zr$  (Рисунок 2.2 б,в,е). После одного оборота ( $n=1$ ) образуются частицы  $\eta$ -фазы  $MgZn_2$  размером от 5 до 30 нм (см. Рисунок 2.2а). После 5 оборотов количество более крупных частиц  $\eta$ -фазы

$\text{MgZn}_2$  в диапазоне размеров 20-40 нм увеличивается (Рисунок 2.2б). После 10 оборотов межчастичное расстояние выделений фазы  $\text{MgZn}_2$  составляет более 10-15 нм (Рисунок 2.3), появились частицы  $\eta$ -фазы  $\text{MgZn}_2$  размером 2-5 нм.

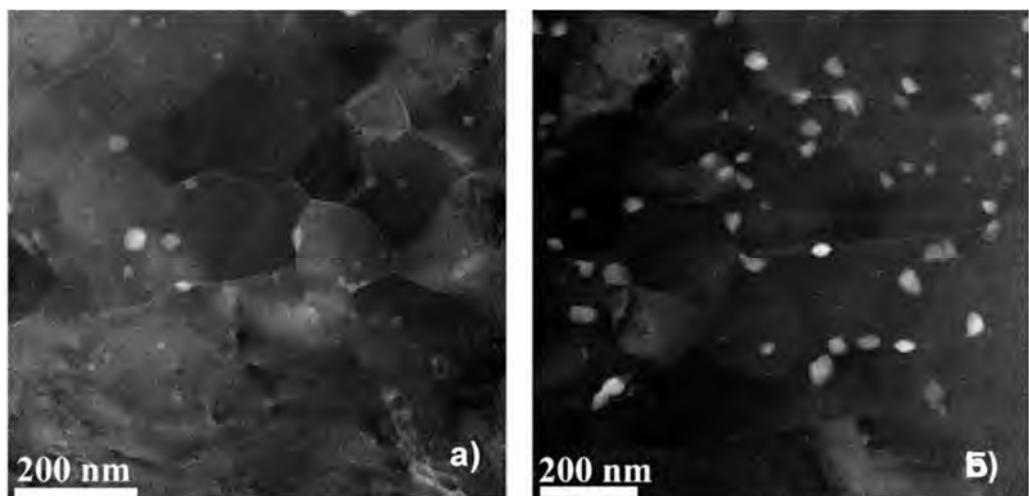


Рисунок 2.2 – Микроструктура НС сплава Al-Zn-Mg-Zr после КВД<sub>КТ</sub>: 1 оборот  
(а), 5 оборотов (б), СПЭМ [75]

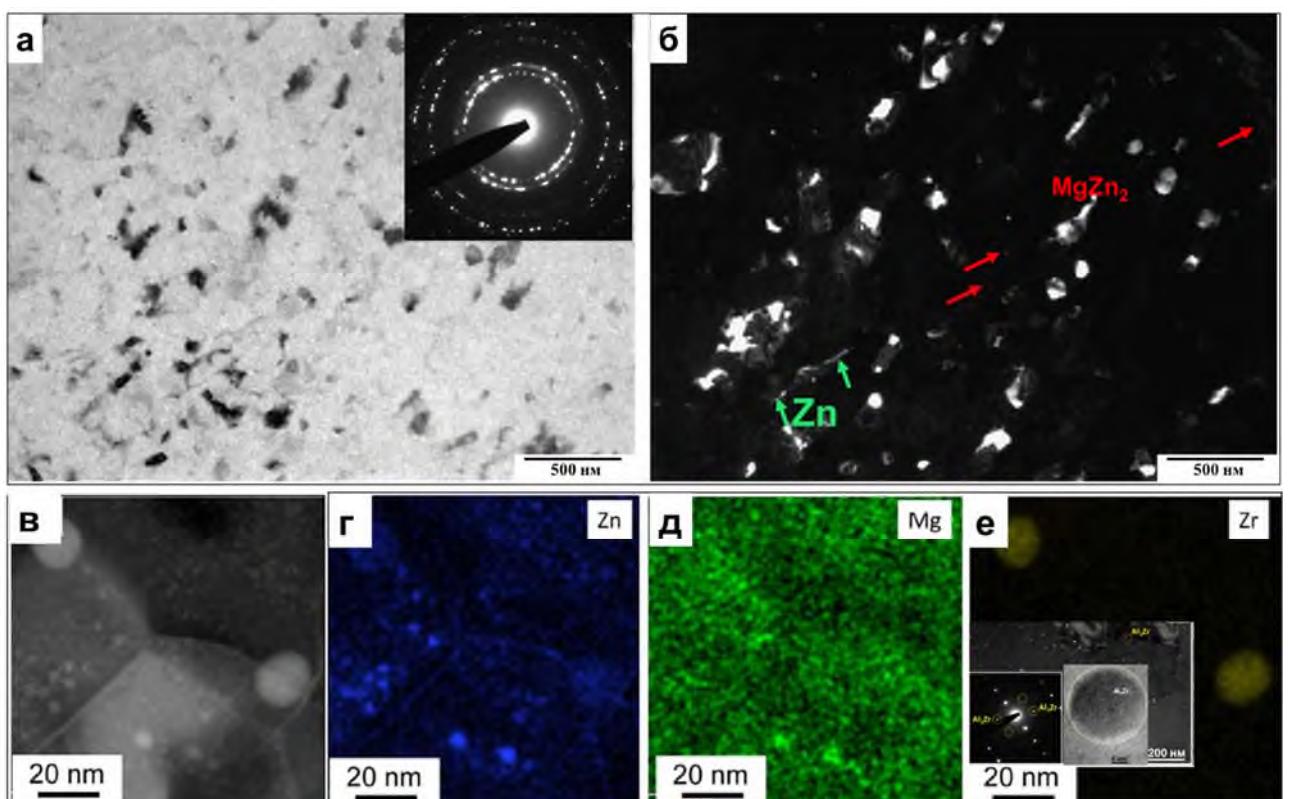


Рисунок 2.3 – УМЗ структура сплава Al-Zn-Mg-Zr, сформированная в результате КВД<sub>КТ</sub>, 10 оборотов: светлое поле, ПЭМ (а); темное поле, ПЭМ (б); тройной стык зерен, СПЭМ, поэлементный ЭДС анализ (в,е) [69]

Выделения частиц  $\eta$ -фазы  $MgZn_2$  в основном образуются вдоль ГЗ, и при дальнейшей деформации частицы фрагментируются и/или частично растворяются в матрице, изменяя структуру ГЗ [75]. С помощью ЭДС картирования установлены границы зерен Al, содержащие сегрегации атомов Mg/Zn (Рисунок 2.3, 2.4) [75].

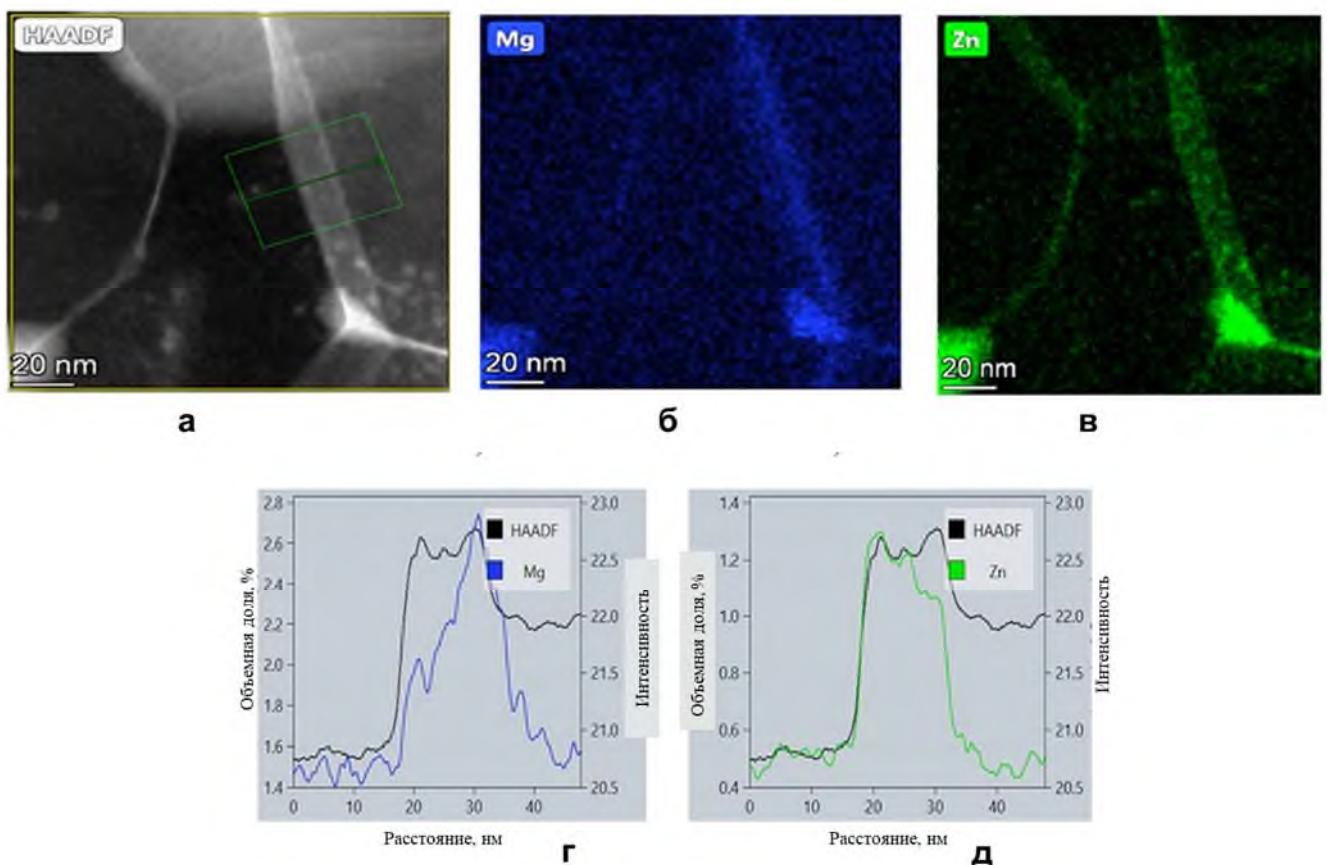


Рисунок 2.4 – Границы зерен НС сплава Al-Zn-Mg-Zr после 10 оборотов КВД<sub>КТ</sub>: STEM-HAADF (а); элементные карты для атомов Al, Mg и Zn (б-г). Анализ профиля через ГЗ, демонстрирующий сегрегацию растворенных атомов Zn (д) и Mg (е); на элементных картах черная кривая представляет количество электронов (интенсивность), попавших на детектор HAADF, её обработка даёт информацию о распределении по исследуемой области атомов с разным атомным номером [75]

ДСК анализ НС сплава Al-Zn-Mg-Zr осуществляли с различными скоростями нагрева с помощью Perkin-Elmer DSC2. По результатам измеренных

ДСК термограмм (Рисунок 2.5) определены как удельная теплота (энталпия) растворения (для эндотермической реакции),  $\Delta H_d$ , так и удельная теплота выделения (для экзотермической реакции),  $\Delta H_p$ . Величины, полученные для разных состояний, показывают, как изменяется доля растворенных или образовавшихся  $\eta$ -фазы  $MgZn_2$  в НС сплаве Al-Zn-Mg-Zr в процессе КВДкТ [75] (Таблица 2.1).

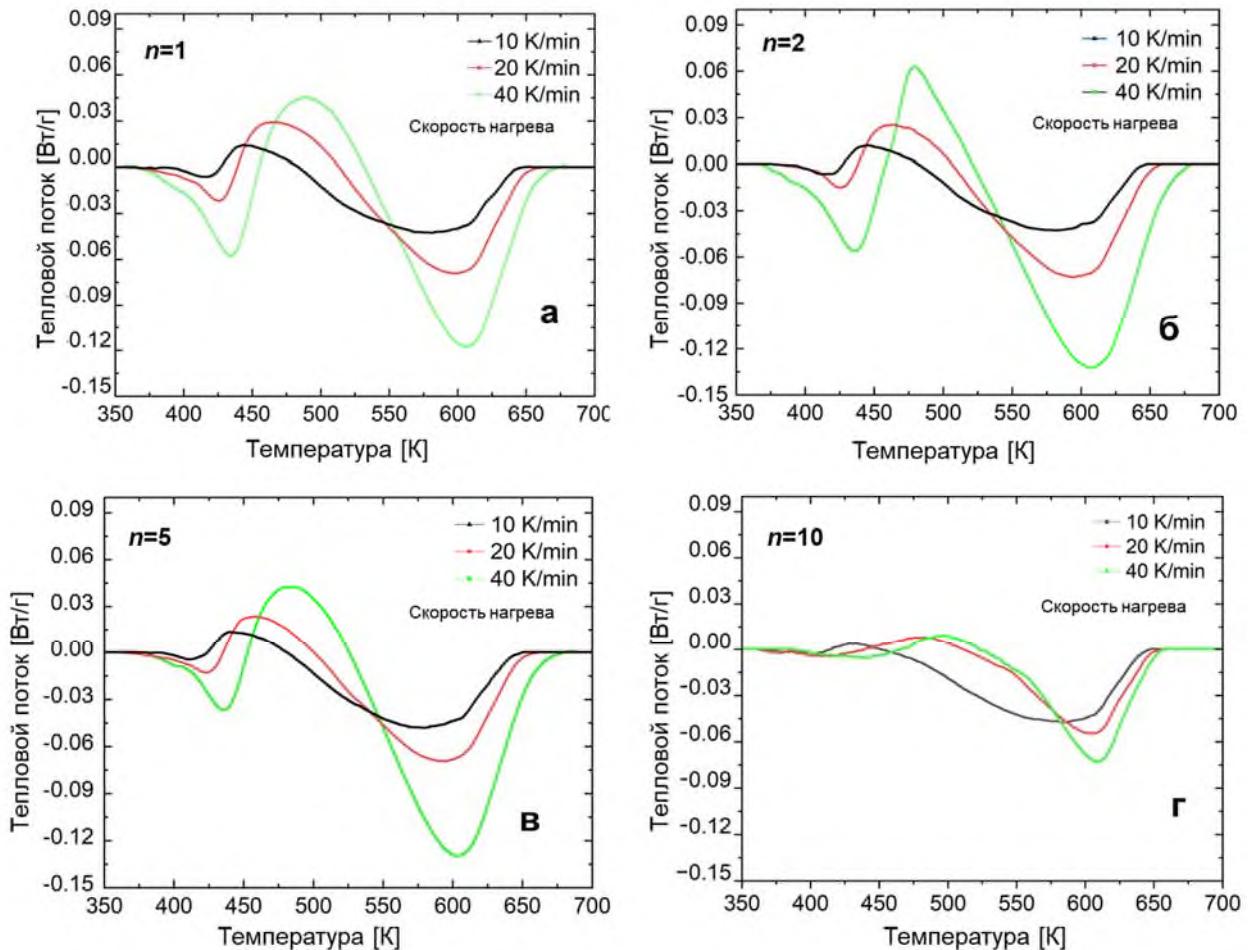


Рисунок 2.5 – Термограммы, полученные на образцах НС сплава Al-Zn-Mg-Zr после обработки КВДкТ: 1 оборот (а); 2 оборота (б); 5 оборотов (в); 10 оборотов (г) [75]

Таблица 2.1 – Значения энталпии  $\Delta H_p$  и  $\Delta H_e$  сплава Al-Zn-Mg-Zr после КВДкт [75]

Тип реакции	$n=1$	$n=2$	$n=5$	$n=10$
Эндотермическая (растворение), $\Delta H_p$ [Дж/гр]	2.06±0,2	1.83±0,2	1.16±0,1	0.504±0,1
Экзотермическая (выделение), $\Delta H_e$ [Дж/гр]	3.64±0,2	3.04±0,2	3.02±0,2	0.65±0,1

Из-за термической активации пиковая температура ( $T_p$ ) как эндотермической, так и экзотермической реакции смещается в сторону более высокой температуры при увеличении скорости нагрева во время ДСК измерений. Энергии активации  $Q_{акт}$  для этих реакций определены с помощью известного уравнения Киссинджера (1.9, Глава 1) [31]. На рисунке 2.6 показаны графики Киссинджера, полученные для реакций растворения (Рисунок 2.6а) и выделения (Рисунок 2.6б). Согласно уравнению Киссинджера (1.9, Глава 1), энергии активации для различных процессов определяют по наклону кривой в пределах относительной погрешности 10 %. Во время экзотермической реакции образца в НС состоянии (10 оборотов КВДкт) относительная погрешность составляет около 20 %.

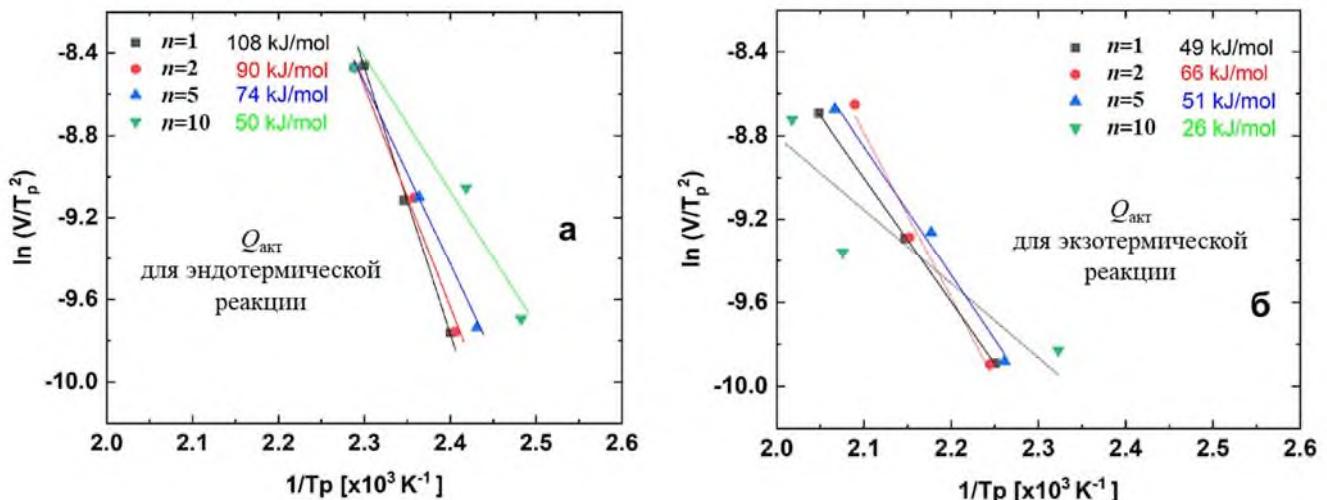


Рисунок 2.6 – Диаграммы Киссинджера, полученные для эндотермической (растворение) (а) и экзотермической (выделение) (б) реакций в образцах НС сплава Al-Zn-Mg-Zr после КВДкт с разным количеством оборотов [75]

Экспериментальные результаты показывают, что при увеличении числа оборотов от 1 до 10 энергия активации, характеризующая эндотермическую реакцию растворения (Рисунок 2.6а), монотонно уменьшается от 108 до всего лишь 50 кДж/моль. В то же время значение энергии активации экзотермической реакции процесса выделения (Рисунок 2.6б) также уменьшается от 49 до 26 кДж/моль [75].

Относительно высокие значения энергии активации  $Q_p$ , полученные для реакций растворения (эндотермических) после 1 и 2 оборотов КВД<sub>кт</sub>, связаны с фрагментацией нерастворенной грубой  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub>. Увеличение степени сдвиговой деформации до 10 оборотов приводят к растворению этих фрагментированных частиц  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub> в Al матрице. Низкое значение энергии активации  $Q_p$  в образце после 10 оборотов КВД<sub>кт</sub>, обусловлено в основном растворением доли  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub>, которая осталась на ГЗ, поскольку растворение выделений внутри зерен менее выражено. После реакции растворения в эндотермическом процессе происходит образование/повторное образование частиц  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub>, как показано в пике экзотермической реакции. Этот процесс охарактеризован уменьшением энергии активации ( $Q_p$ ) при увеличении числа оборотов КВД<sub>кт</sub>, как показано на рисунке 2.6б, что является следствием увеличения объемной доли ГЗ, которые облегчают зарождение выделений  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub> за счет наличия поверхностей с более низкой энергией межфазной границы и увеличения плотности дислокаций, которые способствуют процессу диффузии [40, 78-79].

Кинетика реакций растворения и выделения характеризуется кинетическими параметрами, разработанными теорией Аврами-Джонсона-Меля [31,80]. Эти величины представлены преобразованной объемной долей  $Y$ , определяемой по формуле (1.5, Глава 1), и скорости трансформации,  $dY/dt$ , которая определена по формуле (1.8, Глава 1).

На рисунке 2.7 показаны зависимости  $Y-T$ , характеризующие растворение и выделение в образцах после КВД<sub>кт</sub> 1, 5 и 10 оборотов, измеренные при разных скоростях нагрева. Эти сигмоидальные функции смещаются в сторону более

высокой температуры по мере увеличения деформации сдвига за счет увеличения числа оборотов КВД<sub>КТ</sub>, а также при увеличении скорости нагрева. Температурный диапазон, охватывающий эндотермическую реакцию, выглядит несколько иным, расширен от 390 до 457 К. Такое поведение указывает на то, что растворенные частицы  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub> в образцах после 10 оборотов КВД<sub>КТ</sub> менее стабильны, поэтому они растворяются в матрице раньше. Кроме того, начало экзотермической реакции в образце после 10 оборотов также смещено в сторону более низкой температуры [75].

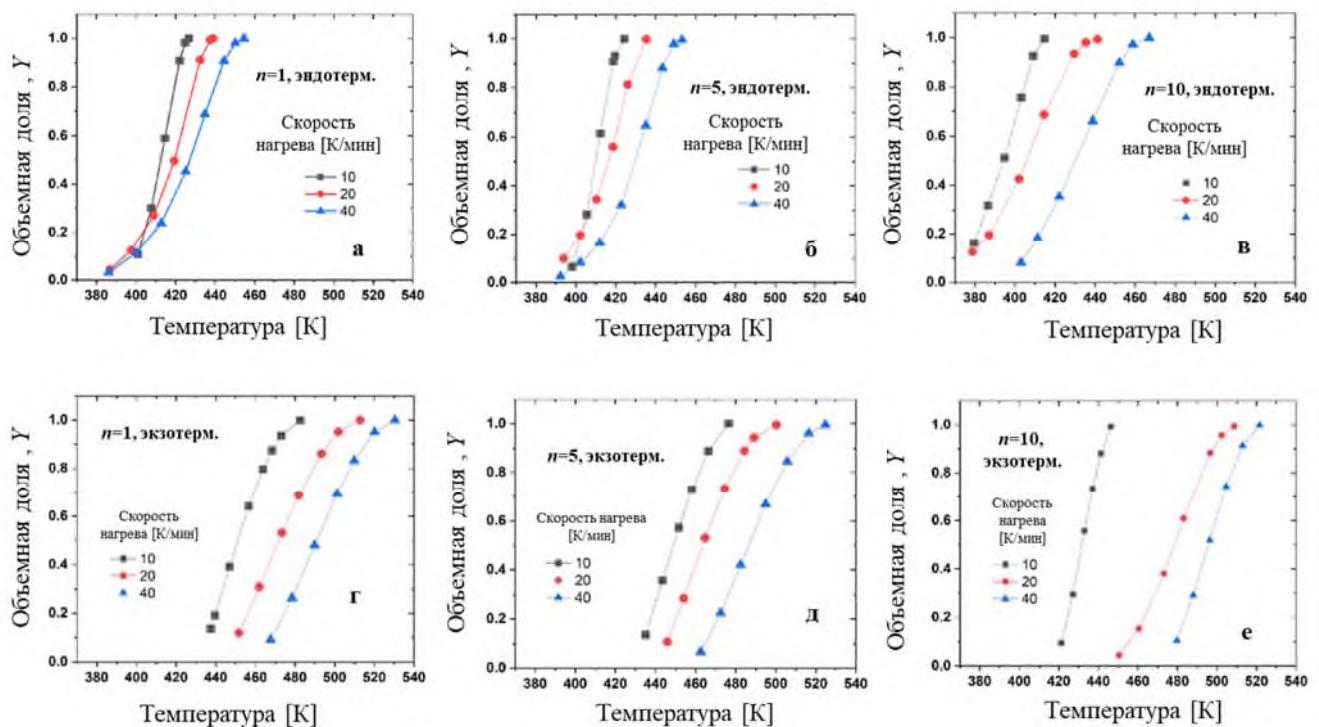


Рисунок 2.7 – Зависимости  $Y-T$ , полученные при различных скоростях нагрева НС сплава Al-Zn-Mg-Zr, описывающие реакции растворения (а–в) и реакции выделения (г–е) в образцах после КВД<sub>КТ</sub> 1, 5 и 10 оборотов [75]

Изменение скорости превращения  $dY/dt$  в зависимости от температуры для образцов НС сплава Al-Zn-Mg-Zr после 1, 5 и 10 оборотов КВД<sub>КТ</sub> представлены на рисунке 2.8.

В случае эндотермических реакций (Рисунок 2.7а–в) наблюдается смещение скорости растворения в сторону более низкой температуры с увеличением степени сдвиговой деформации. Кроме того, растворение частиц  $\eta$ -фазы Zn после

1 оборота КВД<sub>КТ</sub> происходило с более высокой скоростью по сравнению с образцом после 10 оборотов, поскольку максимальные скорости растворения этих двух образцов составляют  $16 \times 10^{-3}$  и  $12 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , соответственно. Такое поведение приписывается растворению частиц  $\eta$ -фазы Zn меньшего размера. Кроме того, для экзотермической реакции процесс выделения в образце после 1 оборота КВД<sub>КТ</sub> происходит с более низкой скоростью,  $12 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  по сравнению с образцами после 5 оборотов ( $14 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ) и после 10 оборотов ( $18 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ), как показано на рисунке 2.8г-е [75].

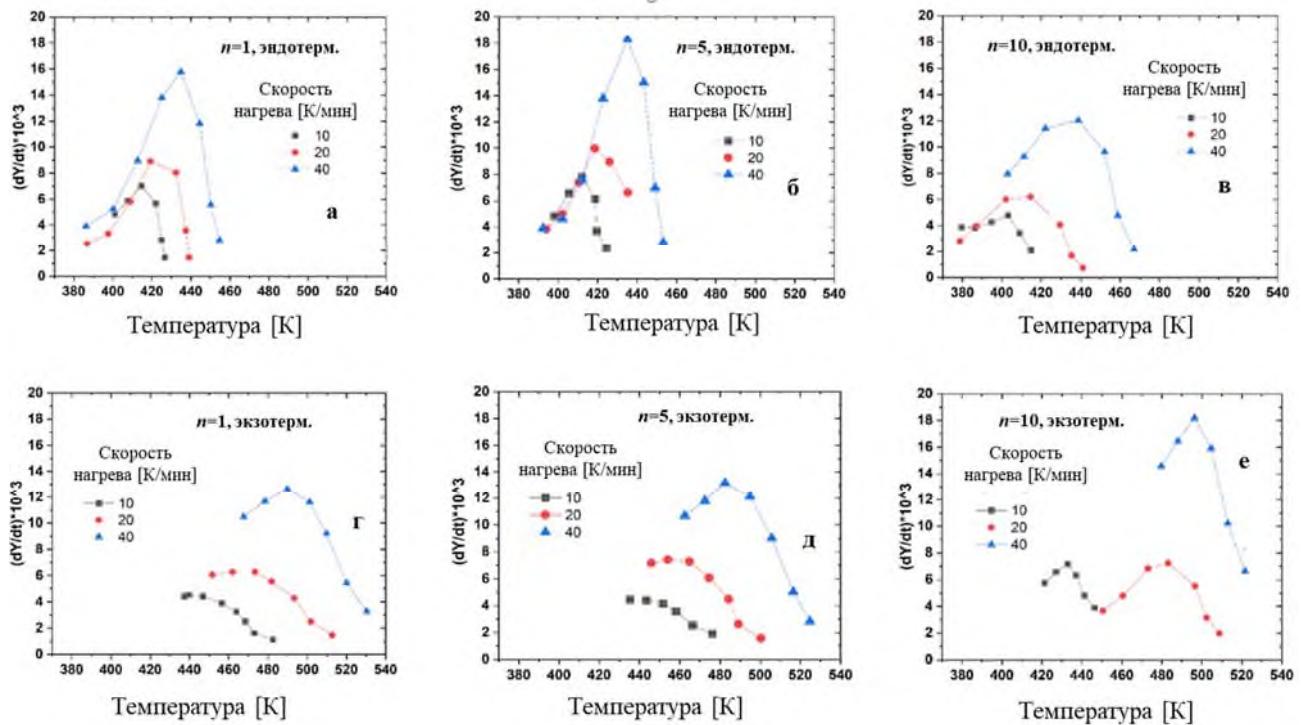


Рисунок 2.8 – Зависимости  $dY/dtT$ , полученные при разных скоростях нагрева, описывающие растворение (а–в) и выделение(г–е) в образцах НС сплава Al-Zn-Mg-Zr после КВД<sub>КТ</sub> 1, 5 и 10 оборотов [75]

По результатам ПЭМ и ДСК анализа предложена феноменологическая схема развития структуры НС сплава Al-Zn-Mg в процессе КВД<sub>КТ</sub> (Рисунок 2.9). На ранней стадии обработки деформацией плотность дислокаций увеличивается благодаря ИПД, а также из-за эффекта закрепления растворенных атомов в изначально пересыщенной структуре. Увеличение плотности дислокаций приводит к формированию УМЗ структуры, сопровождающееся распадом

твердого раствора с образованием относительно крупных частиц  $\eta$ -фазы  $MgZn_2$  вблизи ГЗ. В то время как УМЗ структура остается стабильной в процессе дальнейшего КВД<sub>кт</sub> от одного до десяти оборотов, вторичная  $\eta$ -фаза  $MgZn_2$  претерпевает изменения: в результате дальнейшей сдвиговой деформации образовавшиеся частицы  $\eta$ -фазы  $MgZn_2$  фрагментируются и/или частично растворяются или сегрегируют на ГЗ [75].

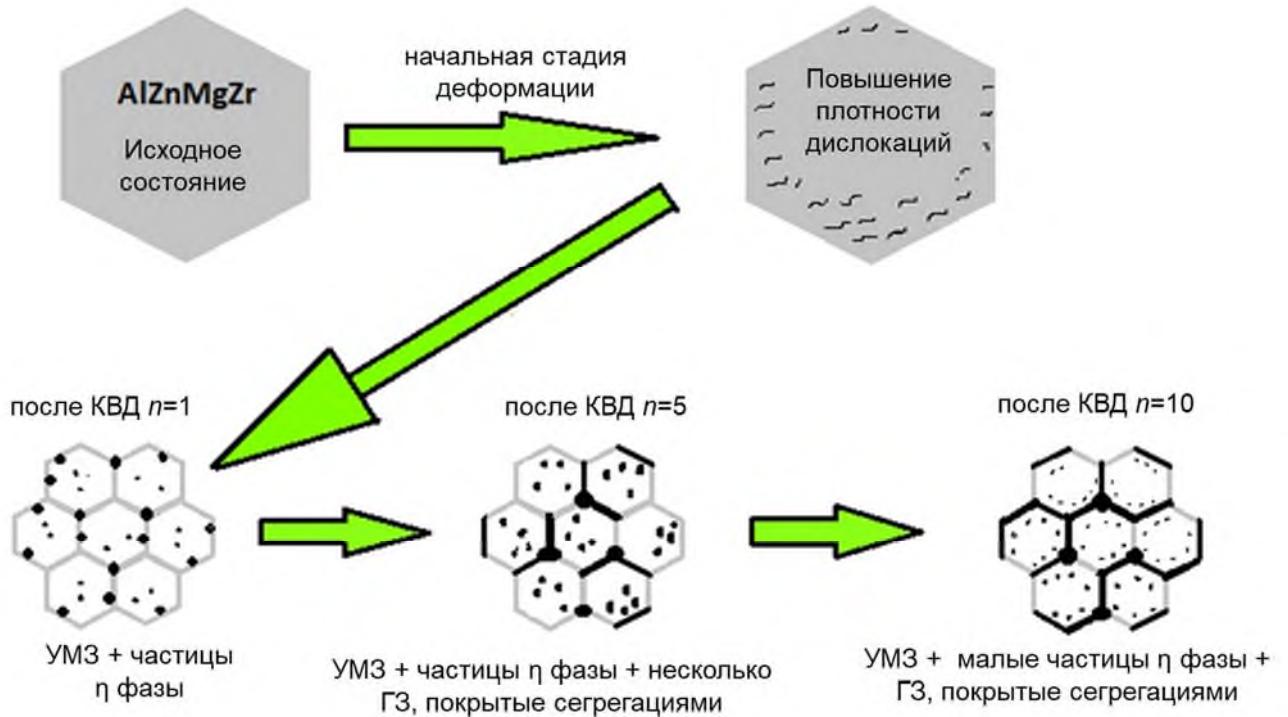


Рисунок 2.9 – Феноменологическая схема развития структуры в НС сплаве Al-Zn-Mg-Zr в результате КВД<sub>кт</sub>, основанная на результатах ПЭМ и ДСК анализа

[75]

Подобные УМЗ структуры с размером зерен 100 нм, частицами  $\eta$ -фазы  $MgZn_2$  размером до 5 нм и сегрегациями атомов легирующих элементов на ГЗ сформированы в результате КВД<sub>кт</sub> в промышленных высокопрочных сплавах 7475 (Al–5.70Zn–2.20Mg–1.60Cu) и 7050 (Al–6.40Zn–1.70–2.30Cu) системы Al-Zn-Mg (далее Al-Zn-Mg-Cu).

Для расширения знаний о фазовых превращениях образцы сплава Al-Zn-Mg-Zr подвергли другой обработке ИПД - методом РКУП<sub>кт</sub>, 4 прохода по

маршруту *Bc*, при котором заготовки поворачивались в одном и том же направлении вокруг своих продольных осей на 90° после каждого прохода.

УМЗ структура в образцах НС сплава Al-Zn-Mg-Zr со средним размером зерен 200±10 нм, полученная в результате РКУП<sub>кт</sub> привела к образованию выделений метастабильной  $\eta'$ -фазы MgZn<sub>2</sub> размером до 5 нм и стабильной  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub> размером до 10 нм, которые в сплавах Al 7xxx в мелкозернистом состоянии выделяются только при температурах выше 100 °C [31, 80].

По результатам ДСК анализа с помощью известного уравнения Киссинджера (1.9, 1 глава) [31] определены энергии активации  $Q_{акт}$  для эндотермической и экзотермической реакций (Таблица 2.2).

Таблица 2.2 - Значения энталпии  $\Delta H_p$  и  $\Delta H_e$  сплава Al-Zn-Mg-Zr после РКУП<sub>кт</sub> и в мелкозернистом состоянии [71]

Реакция	Мелкозернистое состояние	НС состояние (РКУП <sub>кт</sub> )
$\Delta H_p$ (эндотермическая реакция)	5.0 ± 6.2 Дж/гр	4.2 ± 3.5 Дж/гр
$\Delta H_e$ (экзотермическая реакция)	5.9 ± 7.0 Дж/гр	4.1 ± 2.6 Дж/гр
$Q_{акт}$ (растворение)	84.8 кДж/моль	110.9 кДж/моль
$Q_{акт}$ (выделение)	147.4 кДж/моль	117.7 кДж/моль

Анализ результатов ДСК показал, что значения энергий активации, характеризующих процессы растворения и выделения в мелкозернистом состоянии сплава Al-Zn-Mg-Zr, составляют  $Q_{акт}=84,8$  кДж/моль (растворение) и  $Q_{акт}=147,4$  кДж/моль (выделения), а соответствующие значения, полученные для образцов сплава Al-Zn-Mg-Zr в НС состоянии, обработанных РКУП<sub>кт</sub>, составляют  $Q_{акт}=110,9$  кДж/моль (растворение) и  $Q_{акт}=117,7$  кДж/моль (выделение). Энергия активации растворения меньше в случае мелкозернистого образца, поскольку этот образец содержал в основном зоны Гинье-Престона, которые растворяются легче по сравнению с частицами  $\eta'$ - и  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub> в НС образце, обработанном РКУП<sub>кт</sub>. Между тем, в экзотермической реакции произошло падение  $Q_{акт}$  в НС

образце после РКУП<sub>кт</sub>, из-за высокой плотности дислокаций и большего количества ГЗ, которые работают как места для зарождения и роста частиц, и облегчая процесс выделения [81]. Поскольку количество ГЗ и плотность дислокаций больше для образца, обработанного РКУП<sub>кт</sub>, наблюдается снижение барьера для выделения частиц. Это снижение представлено падением энергии активации выделения с 147,4 кДж/моль до 117,7 кДж/моль для образца, обработанного РКУП<sub>кт</sub>, по сравнению с образцом в мелкозернистом состоянии.

Уменьшение  $\Delta H_p$  и увеличение  $\Delta H_v$  в образце сплава Al-Zn-Mg-Zr в НС состоянии относительно соответствующих удельных энталпий образца в мелкозернистом состоянии и подтверждают существование частиц  $\eta'$ -фазы в образце после РКУП<sub>кт</sub>. Эти частицы, будучи более стабильными, чем зоны Гинье-Престона, не растворялись в матрице во время первых эндотермических реакций, но напрямую превращались в выделения  $\eta$ -фазы во время последующей экзотермической реакции, вызывая уменьшение  $\Delta H_p$ , а также увеличение  $\Delta H_v$  [71].

Таким образом, в высокопрочных сплавах Al-Zn-Mg-Cu и Al-Zn-Mg-Zr с основными легирующими элементами Zn и Mg ИПД привела к формированию УМЗ структуры с размером зерен 100..140 нм, сопровождающееся распадом твердого раствора с образованием не только прослоек Zn на ГЗ, но и сегрегаций атомов Mg на ГЗ, а также наноразмерных упрочняющих частиц  $\eta'$  и/или  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub> вблизи ГЗ.

## 2.2 Термическая стабильность наноструктурированного сплава

### **Al-Zn-Mg-Zr**

Формирование НС состояний в высокопрочных Al-Zn-Mg-Zr и Al-Zn-Mg-Cu сплавах в результате ИПД значительно увеличило прочность материала при КТ (предел прочности до 800 МПа, микротвердость до 2000 МПа). На рисунке 2.10 представлена термическая стабильность (по измерениям микротвердости и параметров микроструктуры) НС сплава Al-Zn-Mg-Zr после отжигов при 120 и

170 °C. После отжига при 120 °C размер зерен не изменился и составил 200±5 nm, после отжига при 170 °C размер зерен увеличился до 360±5 nm.

PCA фазового состава и микроструктуры осуществляли на дифрактометре Rigaku с вращающимся анодом MultiMax-9 с использованием CuK $\alpha$ 1 ( $\lambda=0.15406$  nm) излучения. Размер дифракционной области и плотность дислокаций в матрице Al определяли методом рентгеновского анализа профиля линии дифракционных картин (XLPA). Анализ выполнялся рентгенограмм методом подгонки Convolutional Multiple Whole Profile [82]. Средний размер ОКР рассчитан как  $\langle x \rangle_{\text{area}} = m \times \exp(2,5 \sigma^2)$ , где  $m$  — медиана, а  $\sigma^2$  — логнормальная дисперсия распределения размеров ОКР.

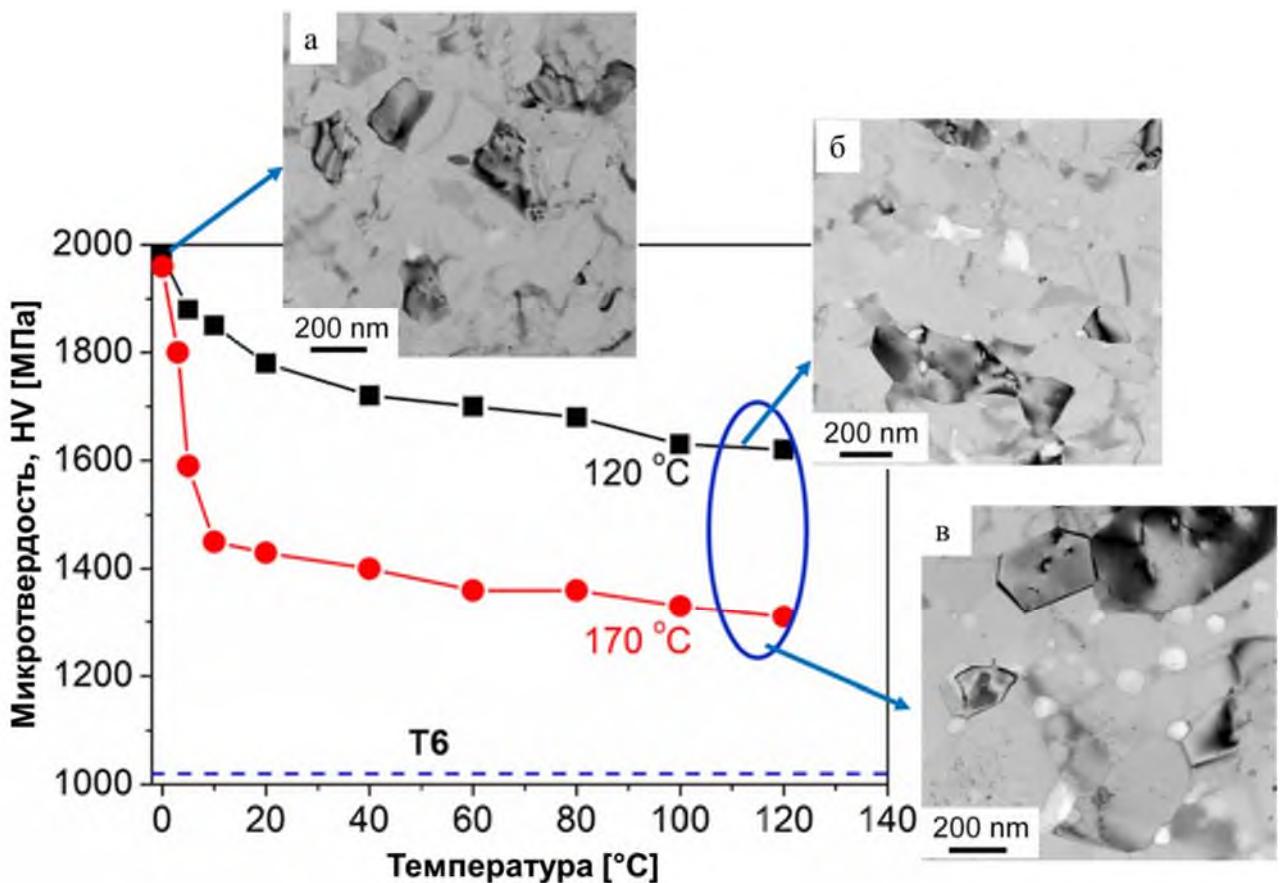


Рисунок 2.10 – Зависимость микротвердости от температуры отжига НС сплава Al-Zn-Mg-Zr после 10 оборотов КВД<sub>кт</sub>, Т6 – стандартная обработка на максимальную прочность; и микроструктуры после: КВД<sub>кт</sub> (а); отжига при 120 °C (б) и 170 °C (в) [69]

На рисунке 2.11а представлена рентгенограмма сплава Al-Zn-Mg-Zr после КВД<sub>кт</sub> с пиками от Al матрицы, пики от вторичной фазы не установлены. Отжиг при 120 °С привел к образованию гексагональной  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub> (Рисунок 2.11), пики от  $\eta'$ -фазы отсутствуют (Рисунок 2.11б). Доля  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub> определена как отношение суммы площадей под пиками  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub> к сумме площадей под всеми пиками на дифрактограмме в диапазоне углов дифракции 2θ=30–150°.

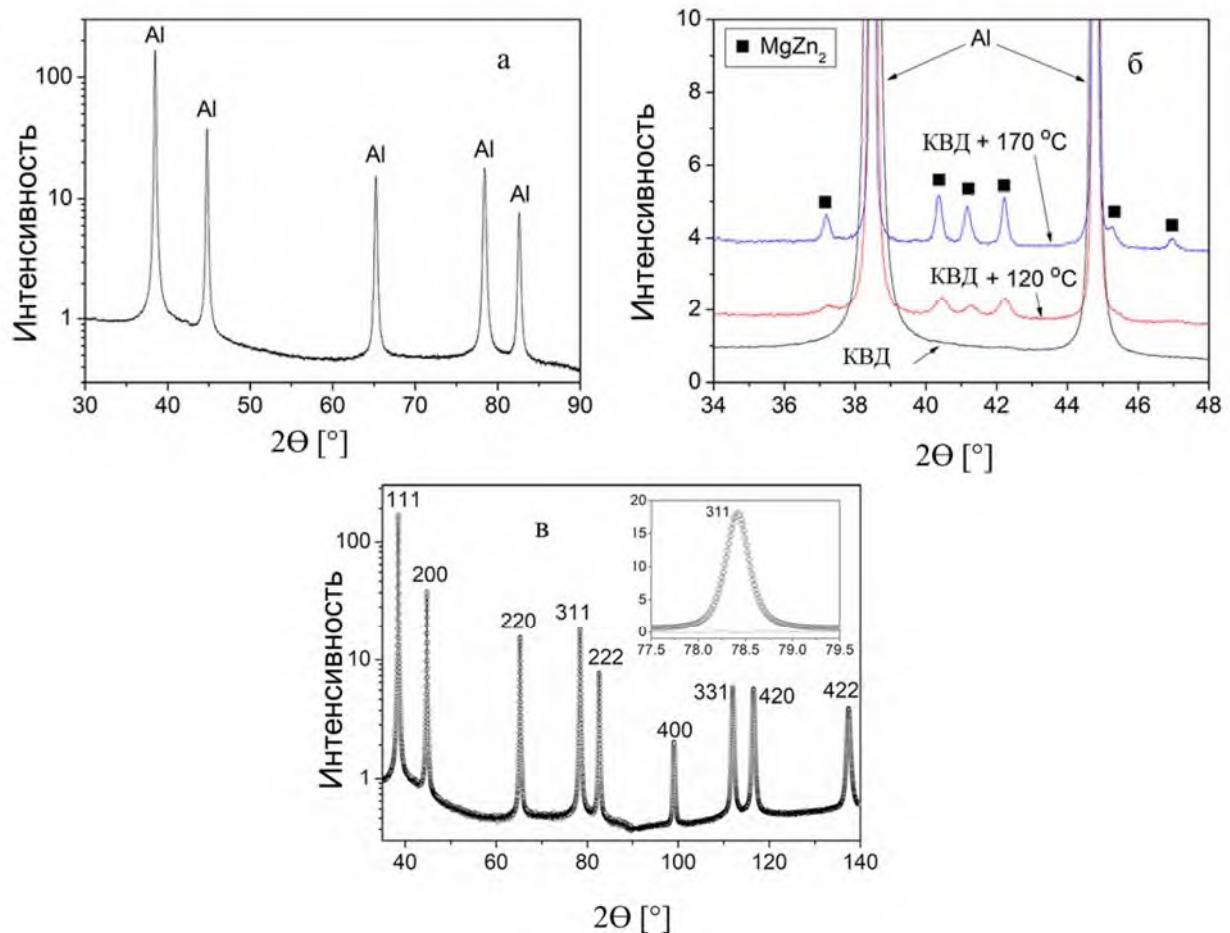


Рисунок 2.11 – Рентгенограммы НС сплава Al-Zn-Mg- Zr после КВД<sub>кт</sub> (а,в); отжигов при 120 и 170°C (б) [69]

В таблице 2.3 приведены данные РСА. Видно, что объемная доля фазы  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub> составила  $5,0 \pm 0,5$  % для образца, отожжённого при 120 °С, и увеличилась до  $8,3 \pm 0,5$  % после отжига при 170 °С [69].

ОКР в НС состоянии после 10 оборотов КВД<sub>кт</sub> составил  $54 \pm 6$  нм, а плотность дислокаций составила  $(8,0 \pm 0,9) \times 10^{14}$  м<sup>-2</sup>. После отжига при 120 и 170 °С

ОКР увеличилась до  $73 \pm 8$  нм и  $111 \pm 12$  нм соответственно. Плотность дислокаций уменьшилась с  $(8,0 \pm 0,9) \times 10^{14}$  м<sup>-2</sup> до  $(2,6 \pm 0,3) \times 10^{14}$  м<sup>-2</sup> после отжига при 120 °C и до  $(0,4 \pm 0,1) \times 10^{14}$  м<sup>-2</sup> после отжига при 170 °C [69].

Микротвердость образца сплава Al-Zn-Mg-Zr в НС состоянии, обработанного КВД<sub>КТ</sub>, составила  $1970 \pm 60$  МПа. Значение твердости снизилось до  $1620 \pm 50$  МПа и  $1310 \pm 30$  МПа после отжига при 120 °C и 170 °C, соответственно. Уменьшение твердости объясняется уменьшением плотности дислокаций и/или изменениями в структуре выделений во время отжига.

Таблица 2.3 – РСА анализ НС сплава Al-Zn-Mg-Zr [69]

Состояние	Доля MgZn <sub>2</sub> (%)	ОКР (нм)	$\rho (10^{14} \text{ м}^{-2})$
КВД <sub>КТ</sub>	0	$54 \pm 6$	$8.0 \pm 0.9$
КВД <sub>КТ</sub> + 120 °C	$5.0 \pm 0.5$	$73 \pm 8$	$2.6 \pm 0.3$
КВД <sub>КТ</sub> + 170 °C	$8.3 \pm 0.5$	$111 \pm 12$	$0.4 \pm 0.1$

Таблица 2.4 – Микроструктурный анализ НС сплава Al-Zn-Mg-Zr [69]

Состояние	Размер Al зерен (нм)	Размер фазы MgZn <sub>2</sub> (нм)	Размер фазы Al <sub>3</sub> Zr (нм)	ОКР MgZn <sub>2</sub> (нм)
КВД <sub>КТ</sub>	$180 \pm 10$	2-20	10-20	-
КВД <sub>КТ</sub> + 120 °C	$200 \pm 10$	4-60	10-30	$25 \pm 2$
КВД <sub>КТ</sub> + 170 °C	$360 \pm 10$	5-70	15-30	$45 \pm 3$

Для исследований структуры методом СПЭМ и ЭДС использовался Titan Themis G2 200. Микроскоп оснащен четырехсегментным ЭДС детектором Super-X. На этапе формирования изображения применялся корректор сферической aberrации (Cs), а коррекция зонда отсутствовала. Разрешение изображения составляет 0,16 нм в режиме Z-контрастного изображения получено с помощью детектора HAADF.

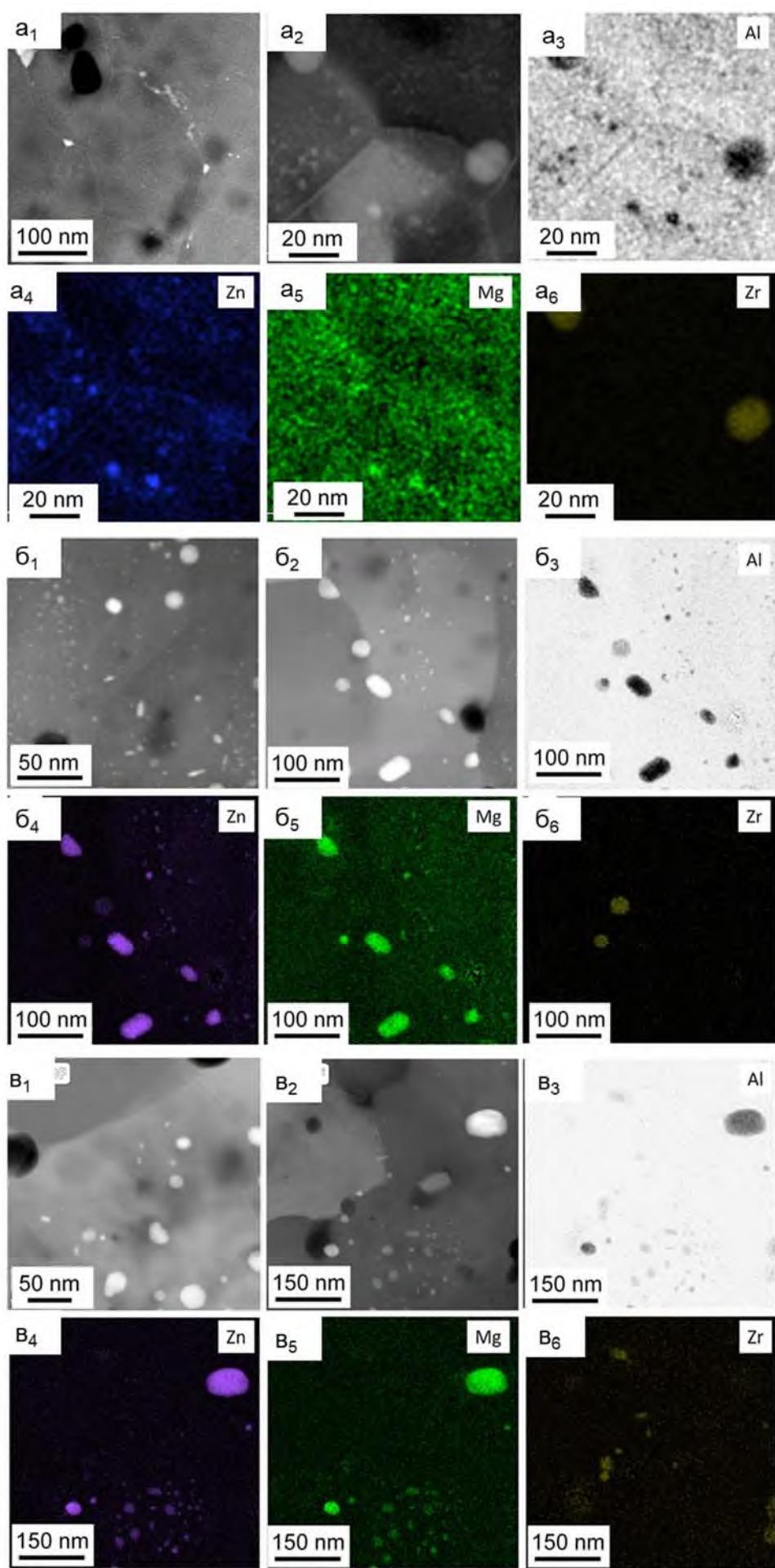


Рисунок 2.12 –  
Фазовый анализ (STEM-HAADF и  
ЭДС) НС сплава  
Al-Zn-Mg-Zr  
после КВД<sub>КТ</sub> (а)  
после КВД<sub>КТ</sub> +  
отжиг при 120°C  
(б); после КВД<sub>КТ</sub>  
+ отжиг при  
170°C (в) [69]

Данные ЭДС (с сигналом HAADF) регистрировались в режиме спектрального изображения, и для компонентов сплава составлены элементные карты для изучения размера и морфологии различных выделений. Для каждого образца оценено около пятидесяти зерен, и рассчитан средний размер зерен. Погрешность значений размера зерен составила около 10 %.

Установлены выделения частиц на границах и внутри зерен в НС сплаве Al-Zn-Mg-Zr (Рисунок 2.12а). Элементные карты ЭДС для основных компонентов Al, Zn, Mg и Zr показывают присутствие частиц  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub> и Al<sub>3</sub>Zr (Al<sub>3</sub>Zr<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub>), при этом дифракционные пики вторичных фаз не выявлены на рентгенограммах, что можно объяснить низкой концентрацией Zr и чувствительностью метода. Частицы Al<sub>3</sub>Zr<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub> размером 10–20 нм эффективно закрепляют ГЗ, что приводит к повышению термической стабильности УМЗ структуры [83, 84]. Очень мелкие выделения  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub> (от 2 до 10 нм внутри зерен размером, на ГЗ размером от 10 до 20 нм) представляют собой зоны Гинье-Престона, обогащенные Mg и Zn [85-87]. Эти зоны ГП образуются в результате обработки ИПД.

Отжиг при 120 °C привел к увеличению размера частиц  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub> внутри зерен до 4-15 нм, на ГЗ до 20–60 нм (Рисунок 2.12), при этом на дифрактограмме проявились пики рентгеновской дифракции  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub>, а средний размер ОКР для этой фазы определен по ширине пика, обнаруженного при угле дифракции около 40,4° (Рисунок 2.11б). Таким образом, отжиг при 120 °C в течение 2 ч привело к переходу зон ГП в выделения  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub>. Отжиг при 170 °C привел к дальнейшему укрупнению частиц, как показано рисунке 2.12в.

Таким образом, установлена термическая стабильность НС сплава Al-Zn-Mg-Zr в диапазоне температур 120-170 °C. В процессе отжигов при этих температурах происходит рост зерен, продолжается распад твердого раствора, который приводит к увеличению объемной доли и размера вторичной  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub>. Значение твердости снизилось с 1970 ± 60 МПа. до 1620 ± 50 МПа и 1310 ± 30 МПа после отжига при 120 °C и 170 °C, соответственно.

## 2.3 Механические свойства наноструктурированных сплавов Al-Zn-Mg

Для установления эффекта СП с широким набором структур высокопрочных НС сплавов Al-Zn-Mg-Zr и Al-Zn-Mg-Cu проводили механические испытания растяжением при скоростях деформации от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$   $\text{с}^{-1}$  в диапазоне температур, соответствующих установленной термической стабильности от 120 до 200 °C. На рисунке 2.13 представлены типичные кривые зависимости удлинения от напряжения, полученные после механических испытаний сплавов Al-Zn-Mg-Zr, обработанных КВД<sub>КТ</sub> с разным количеством оборотов.

Максимальные значения пластичности сплава Al-Zn-Mg-Zr в НС состоянии, сформированном в результате 10 оборотов КВД<sub>КТ</sub>, получены при температурах 150 и 170 °C [70-74].

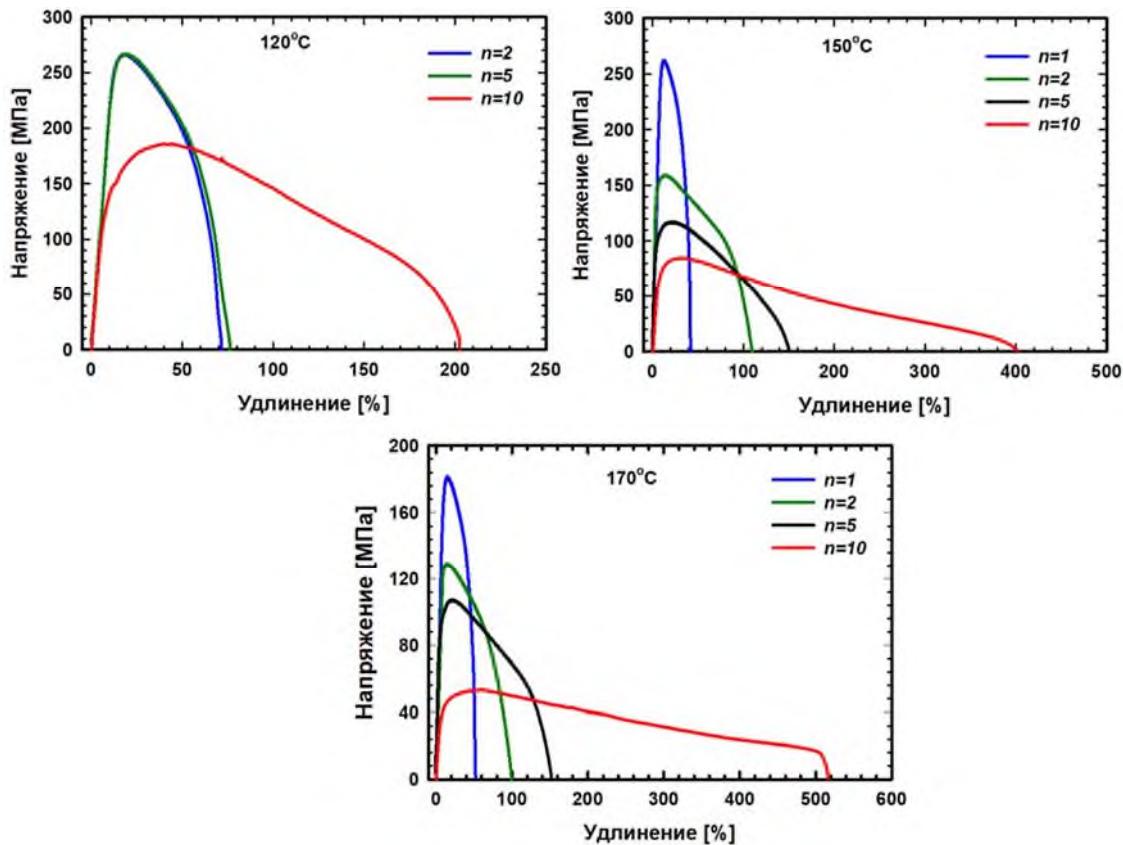


Рисунок 2.13 – Кривые растяжения при 120, 150 и 170 °C и скоростью деформации  $5 \times 10^{-4}$   $\text{с}^{-1}$  сплава Al-Zn-Mg-Zr, обработанного КВД<sub>КТ</sub> с количеством оборотов 1, 2, 5 и 10

Подобные результаты получены на образцах НС сплавов Al–Zn–Mg–Cu (7475 и 7050) (Рисунок 2.14,2.15).

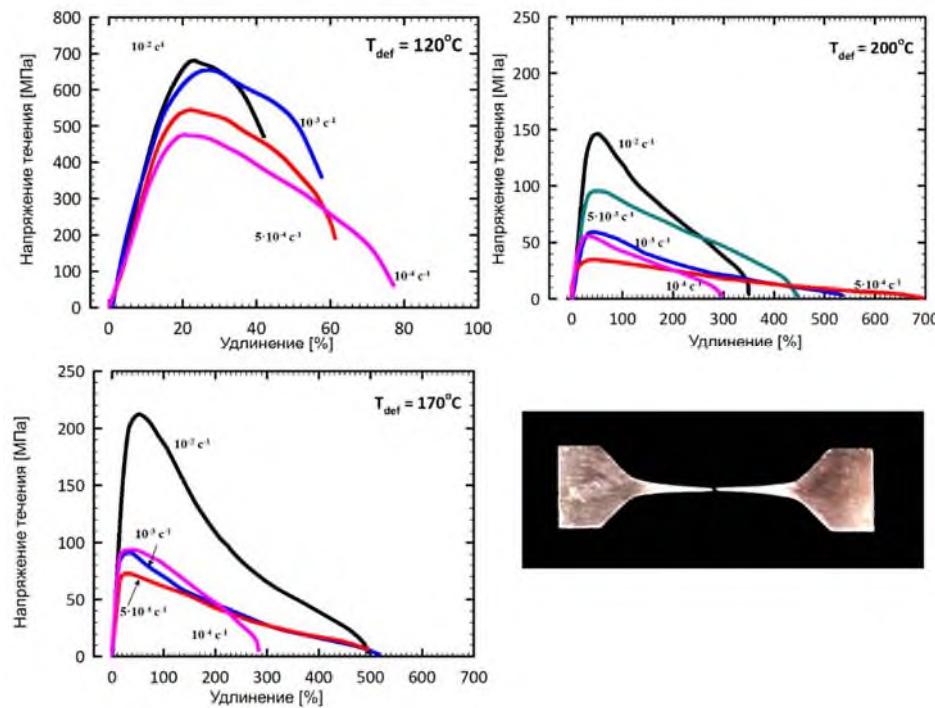


Рисунок 2.14 – Кривые растяжения НС сплава Al–Zn–Mg–Cu (7475) [67]

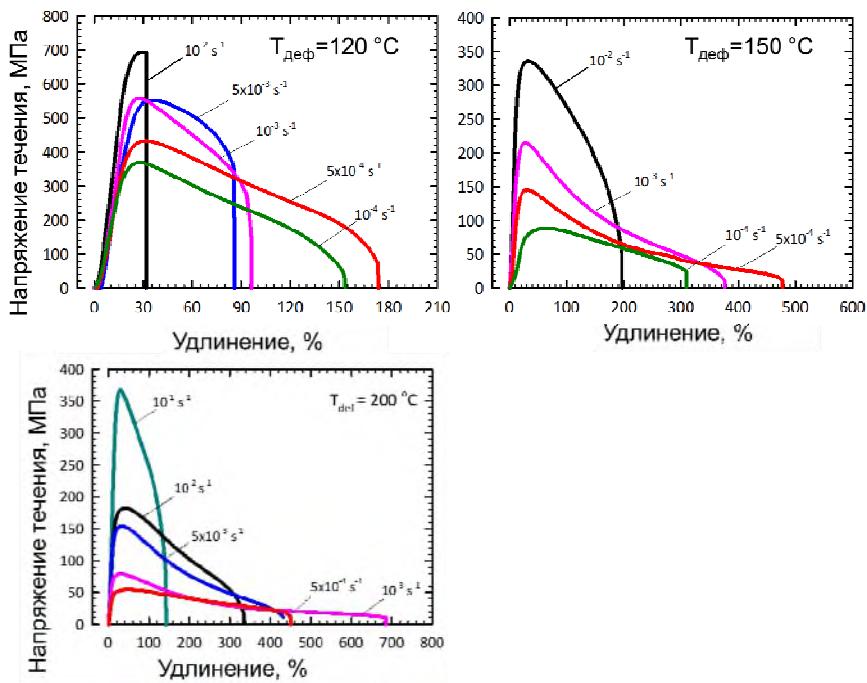


Рисунок 2.15 – Кривые растяжения НС сплава Al–Zn–Mg–Cu (7050) [68]

С уменьшением скорости деформации пластичность материала увеличивается. Максимальное значение пластичности (77 %) при температуре

испытания 120 °C достигнуто при скорости деформации  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Повышение температуры испытаний до 170 °C привело к удлинениям до разрушения 500 % при высокой скорости деформации  $10^{-2}$  с<sup>-1</sup>. При снижении скорости деформации до  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup> пластичность снижается, что связано с процессами возврата, происходящими при длительных статических испытаниях. Дальнейшее повышение температуры до 200 °C приводит к достижению удлинений до 700 %, при значительном снижении значений напряжения течения (Рисунок 2.14, 2.15) [67,68].

На рисунке 2.16 обобщены зависимости напряжения течения и удлинения от скорости деформации по результатам статических испытаний НС сплава Al–Zn–Mg–Cu, проведенных при 120, 170 и 200 °C. При повышении температуры деформации напряжение уменьшается, что характерно для СП материалов [39–50].

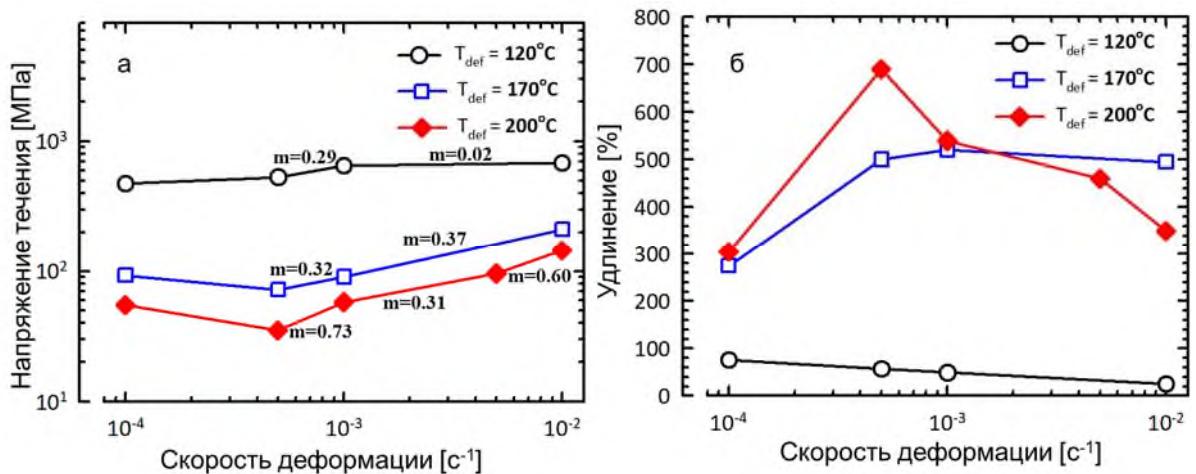


Рисунок 2.16 – Зависимости напряжения течения (а) и удлинения (б) от скорости деформации НС сплава Al-Zn-Mg-Cu [67]

Максимальный коэффициент чувствительности напряжения течения к изменению скорости деформации ( $m$ ) при температуре 120 °C равен 0,29 при скорости деформации  $5 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Температуры испытаний 170 и 200 °C отмечены снижением значения напряжения течения для скоростей деформации от  $10^{-2}$  до  $5 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Напряжения течения показали рост при обеих температурах при скорости деформации  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Максимальные удлинения достигнуты при 170 °C и

скорости деформации  $10^{-3}$   $\text{с}^{-1}$ , и при  $200$   $^{\circ}\text{C}$  и скорости деформации  $5\times10^{-4}$   $\text{с}^{-1}$ . Следует отметить, что при  $170$   $^{\circ}\text{C}$  нет четко выраженных максимумов пластичности, но наблюдалась высокая пластичность в диапазоне скоростей от  $10^{-2}$  до  $5\times10^{-4}$   $\text{с}^{-1}$ . При  $170$   $^{\circ}\text{C}$   $m=0,32$  при скорости деформации  $10^{-3}$   $\text{с}^{-1}$ , и  $m=0,37$  при скорости деформации  $10^{-2}$   $\text{с}^{-1}$ . Максимальная наблюдаемая  $m$  составила  $0,73$  при  $200$   $^{\circ}\text{C}$  и скорости деформации  $5\times10^{-4}$   $\text{с}^{-1}$ .

Таким образом, легирование медью или цирконием НС сплавов Al–Zn–Mg не оказывает значимого влияния на температурно-скоростные условия реализации НТСП.

Формирование УМЗ структуры в сплавах Al-Zn-Mg позволило достичь микротвердости  $256\pm12$   $HV$ . Твердость после статических испытаний при  $120$   $^{\circ}\text{C}$  и скорости деформации  $10^{-4}$   $\text{с}^{-1}$  составила  $230\pm10$   $HV$  при КТ, что является одним из критериев стабильности УМЗ структуры. Твердость после статических испытаний при  $170$   $^{\circ}\text{C}$  и скорости деформации  $10^{-3}$   $\text{с}^{-1}$  составила  $200\pm8$   $HV$  при КТ, т. е. значительно выше твердости после обработки Т6. Твердость после статических испытаний при  $200$   $^{\circ}\text{C}$  и скорости деформации  $10^{-4}$   $\text{с}^{-1}$  составила  $160\pm10$   $HV$  [67,68].

## **2.4 Механизм низкотемпературной сверхпластичности в наноструктурированных сплавах Al-Zn-Mg**

Топографические исследования рельефа деформации проводились с целью установления механизма НТСП высокопрочного НС сплава Al-Zn-Mg-Cu.

Топография поверхности деформированных образцов исследована на микроскопах FIB-SMI3050 и SEM/FIB CrossBeam Neon-40EsB, позволяющих делать поперечные надрезы и наносить на поверхность сетку с прицельной геометрией. Сетка наносилась при ионном токе  $1000$  пА в течение  $30$  мин на предварительно отполированную поверхность с шагом  $0,5$  и  $0,25$  мкм.

Анализ рельефа деформации проводили с помощью СЭМ TESCAN MIRA S6123 и атомно-силового микроскопа (ACM) Integra. На рабочую часть

полированного образца нанесена сетка (Рисунок 2.17а). Поверхность образца с сеткой до и после деформации растяжением на 70 % (на стадии установившегося течения) при температуре 170 °С представлена на рисунке 2.17б-г.

Установленные смещения маркерных линий являются основным признаком поворота зерен (обозначено синими пунктирными линиями). Ставятся заметны отдельные зерна размером около 100 нм (отмечены стрелками). Смещения также происходят и на межфазовых границах крупных частиц. Кроме того, в процессе деформации при 170 °С отмечен интенсивный распад твердого раствора с выделением  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub> преимущественно по Г3.

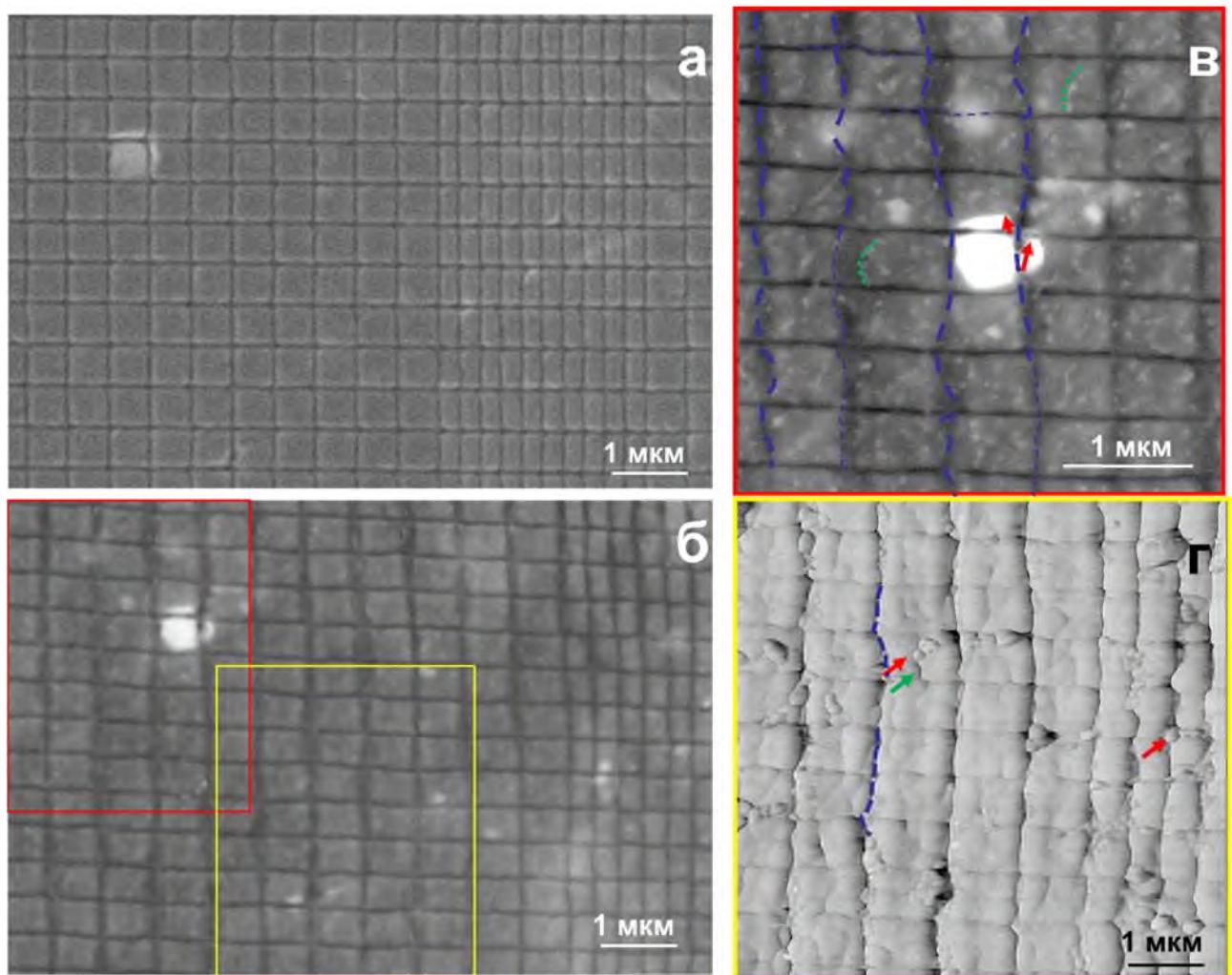


Рисунок 2.17 – Поверхность образца НС сплава Al-Zn-Mg-Cu с нанесенной сеткой до деформации (а) и после СП деформации на 70 % при 170 °С (б-г).

СЭМ (а-в), АСМ (г)

Анализ деформационного рельефа указывает на развитие полос ЗГП на начальной стадии деформации и по мере приближения деформации к завершающей стадии (Рисунок 2.18а,б). Средний размер зерна в процессе НТСП при 170 °С увеличился от 180 до 200 нм (Рисунок 2.18в,г), при этом в зернах Al не наблюдаются скопления дислокаций, а равноосность зерен и однородность структуры сохраняются.

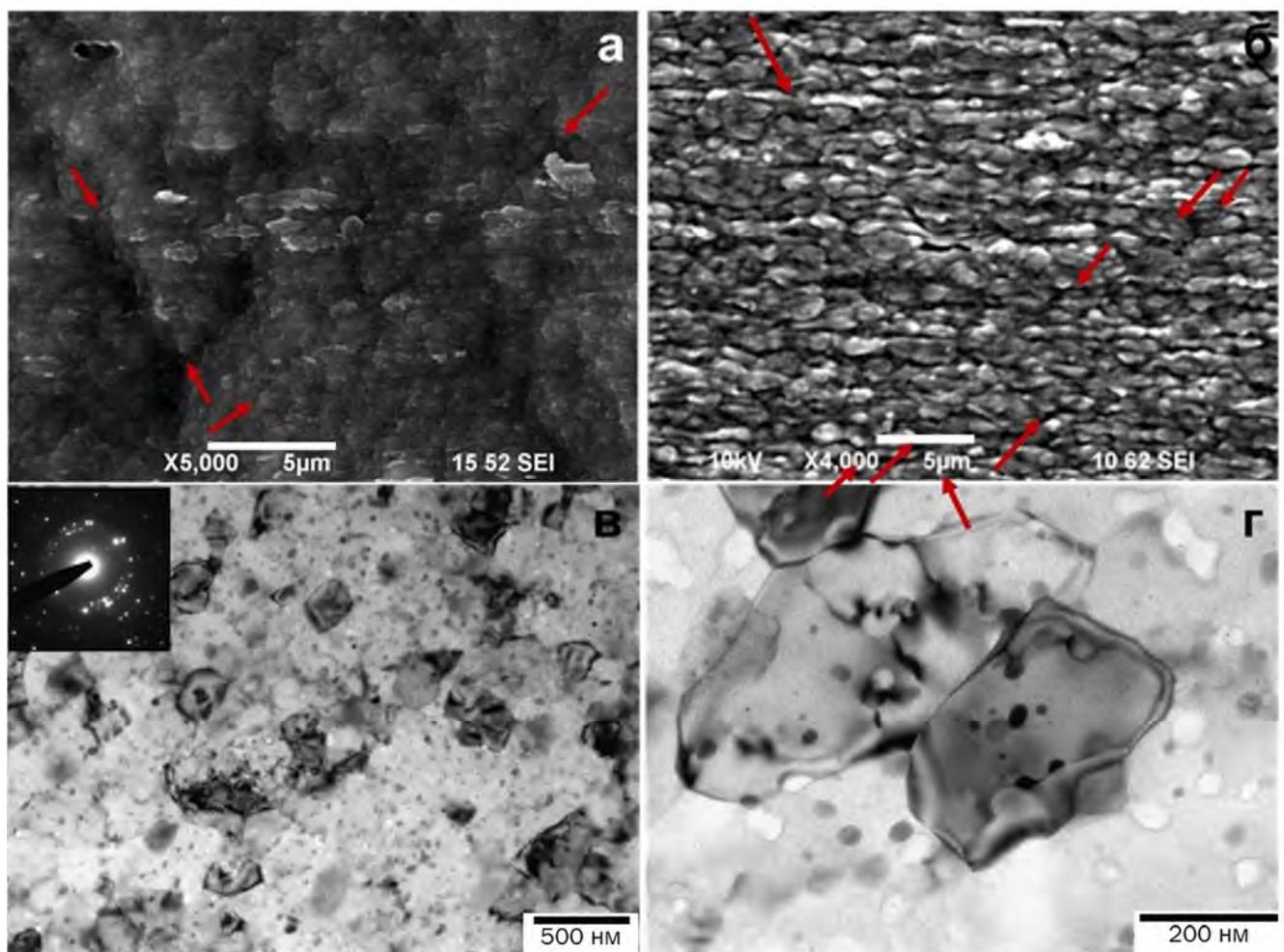


Рисунок 2.18 – Деформационный рельеф (а,б) и микроструктура (в,г) НС сплава Al-Zn-Mg-Cu после КВД<sub>кт</sub> + НТСП при 170 (а,в) и 200 °С (б,г) и скорости деформации  $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ; (а,б) СЭМ; (в,г) ПЭМ [76]. Красными стрелками обозначены линии ЗГП

На рисунке 2.18 обнаружены измененные тройные стыки зерен, а частицы на ГЗ и в тройном стыке сдерживают рост зерен, не препятствуя аккомодации ЗГП в полосе сдвига. Малые размеры зерен – малые пути миграции ГЗ. Поэтому, что

движущая сила для роста зерен и для аккомодационной миграции разные. В первом случае поверхностная энергия ГЭ, во втором - концентрация сдвиговых напряжений в полосе сдвига.

Учитывая, как высокую чувствительность напряжения течения к изменению скорости деформации  $m=0.31-0.73$ , так и относительную стабильность микроструктуры НС сплавов Al-Zn-Mg во время деформации, основным механизмом НТСП является ЗГП.

Проведен тщательный анализ фазового состава сверхпластически деформированного до 500 % при температуре 170 °C образца НС сплава Al-Zn-Mg-Zr. Помимо фазовых частиц MgZn<sub>2</sub> обнаружены прослойки атомов Zn на ГЭ, обозначенные маленькими зелеными стрелками на рисунке 2.19. Небольшая область проанализирована с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Результаты энерго-дисперсионного анализа указывают на присутствие атомов Mg и Zn на ГЭ, при этом доли атомов Zn и Mg изменяются вдоль ГЭ, и есть места, где атомы Zn являются основными на ГЭ, есть места, где концентрация Mg выше, чем концентрация Zn (Рисунок 2.19) [70,72,73].

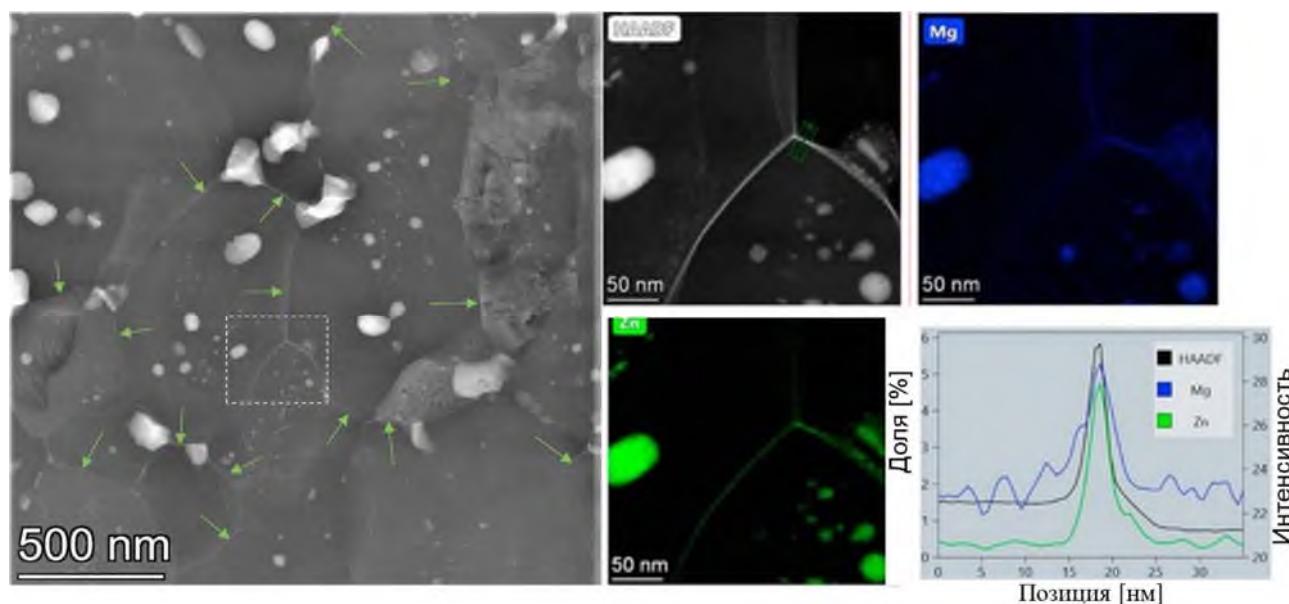


Рисунок 2.19 – Микроструктура образца НС сплава Al-Mg-Zn-Zr после НТСП при 170 °C и скорости деформации  $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , демонстрирующая частицы  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub> (белые области) и сегрегации атомов Zn и Mg на ГЭ (зеленые стрелки); (STEM-HAADF, ЭДС) [70,72]

Особенности сегрегации атомов Mg и Zn на ГЗ в НС сплаве Al-Mg-Zn-Zr, обработанном КВД<sub>кт</sub>, интерпретировали с помощью численных и аналитических расчетов. Во время процесса ИПД, после формирования УМЗ структуры роль ГЗ усиливается в последующих процессах деформации. В численных расчетах показано, что в процессе ИПД проскальзывание по ГЗ может ослабить внешнее напряжение сдвига, образуя неоднородное поле напряжений вокруг границ зерен, по которым осуществляется проскальзывание [70]. Гидростатическая составляющая ( $p$ ) этого поля напряжений может вызывать восходящие диффузионные потоки, приводящие к местам накопления как вакансий, так и атомов Mg и Zn на ГЗ. Согласно теоретическому расчету на рисунке 2.20 показан пример, демонстрирующий эффект переноса к ГЗ, по которой происходит проскальзывание, как более крупных (по сравнению с атомом Al) атомов Mg, так и более мелких атомов Zn на противоположных сторонах ГЗ, что подтверждается экспериментально (Рисунок 2.19) [70].

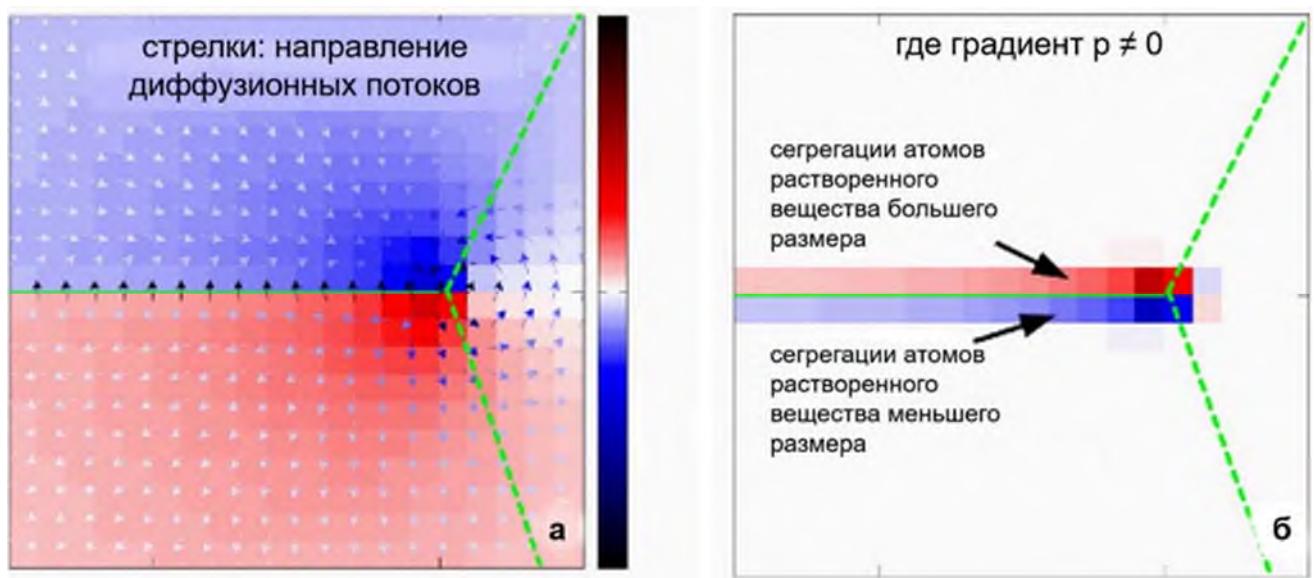


Рисунок 2.20– Эффект переноса атомов Zn и Mg на ГЗ, по которой осуществляется проскальзывание: рассчитанная составляющая гидростатического напряжения ( $p$ ) вокруг ГЗ (стрелки показывают направление диффузионных потоков) (а); сегрегации атомов меньшего размера Zn и большего размера Mg, (б). Зеленые пунктирные линии показывают ГЗ [70]

Сегрегация атомов Zn на ГЗ - ключевой момент в реализации НТСП для НС сплавов Al–Zn–Mg. Поскольку СП основана на диффузии по ГЗ, рассчитан коэффициент зернограничной диффузии  $D$  с использованием уравнения Аррениуса:

$$D = D_o \exp(-Q_{\text{акт}}/RT), \quad (2.1)$$

где  $D_o$  – коэффициент диффузии при заданной температуре,  $Q_{\text{акт}}$  – энергия активации,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Для зернограничной диффузии как в чистом Al, так и в Zn значения  $D_o$  близки и лежат между  $\sim 1,3 \times 10^{-14}$  и  $\sim 5 \times 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с [82,90]. Используя  $Q_{\text{акт}} = 84$  кДж/моль для зернограничной диффузии в Al при  $T = 170$  °C [82,90], можно оценить коэффициент диффузии,  $D_{\text{зг}}$ , между  $1,60 \times 10^{-24}$  и  $6,16 \times 10^{-24}$  м<sup>2</sup>/с. Применяя экспериментально определенную энергию активации 68 кДж/моль, значение  $D_{\text{зг}}$  определено между  $1,23 \times 10^{-22}$  и  $4,74 \times 10^{-22}$  м<sup>2</sup>/с при 170 °C, что почти на два порядка больше вышеупомянутых значений, рассчитанных для зернограничной диффузии в Al.

Рассматривая отдельно сегрегацию атомов Zn и атомов Mg на ГЗ, экспериментальные результаты (Рисунок 2.19) и теоретические расчеты [82], показали существенное различие поведения этих атомов на ГЗ. В то время как наблюдается относительно широкая сегрегация атомов Mg с полушириной 5–6 нм (Рисунок 2.19), на границе образуется гораздо более тонкий слой атомов Zn с полушириной 2–3 нм. Это связано с дополнительным эффектом электронной структуры в случае Zn, как 3d-элемента [40]. Скольжение дислокаций действует как дополнительный механизм наряду с диффузией по ГЗ во время СП деформации, поэтому широкая сегрегация атомов Mg эффективно препятствуют движению дислокаций вблизи ГЗ, тем самым препятствуя миграции ГЗ. В то время, как сегрегация атомов Zn отвечает за ускоренную диффузию и повышенное проскальзывание по ГЗ, которые являются необходимыми условиями возникновения СП при более низких температурах.

Таким образом, легирование цинком Al сплавов с ультрамелкими зернами приводит к образованию зернограничных прослоек атомов Zn шириной 2–3 нм,

которые облегчают ЗГП и способствуют снижению температуры реализации СП. Присутствие Mg, приводит к образованию неоднородных зернограничных сегрегаций и наночастиц вторичной фазы в теле зёрен, которые ограничивают миграцию границ зёрен и подавляют ВДС, требуя, таким образом, увеличения вклада в деформацию ЗГП, для протекания которого, в свою очередь, необходимо усиление диффузионных процессов, обеспечивающих аккомодацию УМЗ структуры к ЗГП. Соответственно, температура проявления СП сдвигается в область более высоких значений ( $\sim 170\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

Во второй главе показано, что легирование элементами Zn и Mg позволяет кардинально перестроить состояние высокоугловых ГЗ в Al сплавах систем Al-Zn-Mg-Cu и Al-Zn-Mg-Zr с ультрамелким зерном. В результате ускоренных диффузионных процессов атомы Zn и Mg при деформации перераспределяются и формируют сегрегации на ГЗ, что способствует снижению температуры проявления НТСП до  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  и сохранения высокопрочного состояния после СП деформации сплавов систем Al-Zn-Mg-Cu и Al-Zn-Mg-Zr в НС состоянии.

1. ИПД привела к формированию УМЗ структуры с размером зерен 100..140 нм в сплавах Al-Zn-Mg-Cu и Al-Zn-Mg-Zr, сопровождающееся распадом твердого раствора с образованием наноразмерных метастабильных частиц  $\eta'$  и/или  $\eta$ -фазы  $\text{MgZn}_2$  вблизи ГЗ и сегрегаций атомов Mg и Zn на ГЗ, что значительно увеличило прочность материала при КТ (предел прочности до 800 МПа).

2. Представлена феноменологическая схема эволюции УМЗ структуры и изменения фазового состава НС сплава Al-Zn-Mg-Zr, демонстрирующая растворение, фрагментацию и выделение по ГЗ зерен наноразмерной  $\eta$ -фазы  $\text{MgZn}_2$ , а также сегрегаций атомов Zn и Mg в процессе ИПД.

3. Результаты термического анализа показали, что в НС сплаве Al-Zn-Mg-Zr удельная энталпия для растворения частиц ( $\Delta H_p$ ) уменьшилась с диапазона 5,0–6,2 до диапазона 4,2–3,5 Дж/гр, значение энталпии для выделения частиц ( $\Delta H_v$ ) уменьшилось с диапазона 5,9–7,0 до диапазона 4,1–2,6 Дж/г; энергия активации

при растворении частиц  $Q_{\text{акт}}$  увеличилась с 84,8 до 110,9 кДж/моль, а полученное значение  $Q_{\text{акт}}$  при выделении частиц уменьшилось со 147,4 до 117,7 кДж/моль.

4. Установлен эффект НТСП в НС сплавах Al-Mg-Zn и Al-Zn-Mg-Zr в диапазоне температур 120...200 °C. При температуре 170 °C максимальные удлинения достигли значений 500 % при скорости деформации  $5 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>, при температуре 200 °C максимальные удлинения достигли значений 700 % при скорости деформации  $10^{-3}$  с<sup>-1</sup>. Снижение температуры проявления сверхпластичности до 170 °C позволяет сохранить в сплавах Al-Zn-Mg высокопрочное состояние.

5. Установлены особенности протекания НТСП в НС сплавах Al-Zn-Mg при температурах 170 и 200 °C, которая осуществляется преимущественно за счет ЗГП, поддерживаемое сегрегациями атомов Zn на ГЗ, при этом сегрегации атомов Mg и внутризеренные наноразмерные частицы  $\eta'$  и  $\eta$ -фазы MgZn<sub>2</sub>, в том числе в тройных стыках подавляют ВДС и сдерживают рост ультрамелких зерен.

Таким образом, во второй главе представлены систематические исследования фазовых превращений в УМЗ структуре и механического поведения в интервале температур 120-200 °C высокопрочных НС сплавов системы Al-Zn-Mg, когда кроме легирующего элемента Zn в сплаве присутствует еще Mg, который, как известно, способствует размножению дислокаций, и, как результат, способствует измельчению микроструктуры и упрочнению материала в процессе деформации. Присутствие Mg, приводит к образованию неоднородных зернограничных сегрегаций и наночастиц вторичной фазы в теле зёрен, которые ограничивают миграцию границ зёрен и подавляют ВДС. Именно сегрегация атомов Zn отвечает за ускоренную диффузию и повышенное проскальзывание по ГЗ, которые являются необходимыми условиями возникновения СП при более низких температурах.

В то же время, существуют промышленные Al сплавы систем, которые не содержат Zn, как основной легирующий элемент. Интересной задачей является анализ деформационного поведения НС сплава системы Al-Mg, не содержащего Zn, как ключевого элемента в понижении температуры реализации СП. Для её

решения необходимо установить роль Mg как основного легирующего элемента в Al сплавах в проявлении эффекта НТСП.

## ГЛАВА 3 ЭФФЕКТ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ТЕРМИЧЕСКИ НЕУПРОЧНЯЕМОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Mg-Mn

В третьей главе рассмотрены особенности формирования НС состояния в процессе деформационно-термической обработки и его влияние на СП поведение при пониженных температурах и повышенных скоростях деформации сплава 1565ч системы Al-Mg-Mn, разработанного компанией Алкоа Россия совместно с ЦНИИ КМ «Прометей» и ОАО «НИИ Стали» в качестве заменяющего зарубежный аналог – сплав 5059 (Corus Aluminium), что представляет как научный, так и практический интерес. Научный интерес связан с расширением знаний о механизмах реализации НТСП неупрочняемых термической обработкой Al сплавов, легированных магнием до 6 %, практический интерес связан с использованием такого материала в качестве фольгового полуфабриката для технологии СП формовки или сотовой конструкции.

Все результаты третьей главы отражены в оригинальных публикациях в соавторстве [91-95].

В последние два десятилетия активно изучаются температурно-скоростные условия проявления СП в сплавах на основе Al–Mg, обработанных методами ИПД [96-108]. Первые свидетельства о снижении температуры проявления СП в сплавах 1421 и 1570 системы Al-Mg получены В.Н. Перевезенцевым [102]. Субмикрокристаллическая и нанокристаллическая структура с размером зерен в диапазоне 100-400 нм получена с помощью обработки ИПД методами КВД и РКУП. Максимальные удлинения получены свыше 1000 % при температуре деформации 350 °C, скорости деформации  $10^{-1}$  с<sup>-1</sup>, при температуре 200 °C, скорости деформации  $10^{-1}$  с<sup>-1</sup> удлинения составили более 300 % [102]. В.Н. Перевезенцев установил, что основной вклад в деформацию образца вносит кооперативное ЗГП (КЗГП) по границам фрагментов, охватывающих группы зерен.

Коллегами из национального исследовательского технологического университета МИСИС уже установлено, что сплав 1565ч после всесторонней ковки при температуре 350 °C и последующей холодной прокатки, проявил СП поведение при температуре 540 °C и скорости деформации  $1 \times 10^{-3}$  с<sup>-1</sup> [105-108].

Исследования, описанные выше, проведены на сплавах в мелкозернистом состоянии со средним размером зерен 7 мкм, что обеспечивает СП состояние в относительно массивных полуфабрикатах. В случае применения тонких фольг или заполнения тонких зазоров в изделиях сложной формы «масштабный фактор» может отрицательно повлиять или полностью исключить эффект СП. Характерные признаки СП снижаются по мере уменьшения толщины листового материала и полностью исчезают, когда в сечении (толщина) остается около десяти зерен [109]. Таким образом, открываются новые возможности для технологии изготовления композиционных материалов с применением в качестве полуфабрикатов матриц фольгового типа толщиной ( $t \leq 0,2\text{--}0,5$  мм) в наноструктурированном ( $d < 1$  мкм) состоянии, чтобы выполнить условие масштабного фактора  $d < 0,1t$  для реализации эффекта СП в фольге матричного материала и при заполнении зазоров между волокнами шириной  $\sim 20$  мкм [110].

Задачей третьей главы является систематическое исследование процесса формирования НС состояний с образованием вторичных фаз и сегрегаций атомов Mg на ГЗ в сплаве системы Al-Mg-Mn в результате ИПД и последующей изотермической прокатки, разработка подходов для получения листового фольгового материала, способного проявлять НТСП.

### **3.1 Влияние интенсивной пластической деформации на формирование наноструктурированного состояния сплава Al-Mg-Mn**

Для решения поставленных в работе задач материалом исследования выбран промышленный деформируемый термически неупрочняемый сплав 1565ч системы Al-Mg-Mn (Al – 5,66Mg – 0,81Mn – 0,67Zn – 0,09Zr – 0,07Cr – 0,04Ti – 0,001Be – 0,3 (Fe+Si), вес. %) (Рисунок 3.1). Al сплав 1565ч разработан на основе

промышленного сплава 5059 с более высоким содержанием Mg, введенного для упрочнения твердого раствора [103-107]. Также в сплаве 1565ч содержится Zr для образования частиц фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , которые являются центрами кристаллизации Al твердого раствора, они когерентны матрице Al и способствуют упрочнению и эффективно подавляют процессы рекристаллизации вплоть до температур 300 °C [103-107].

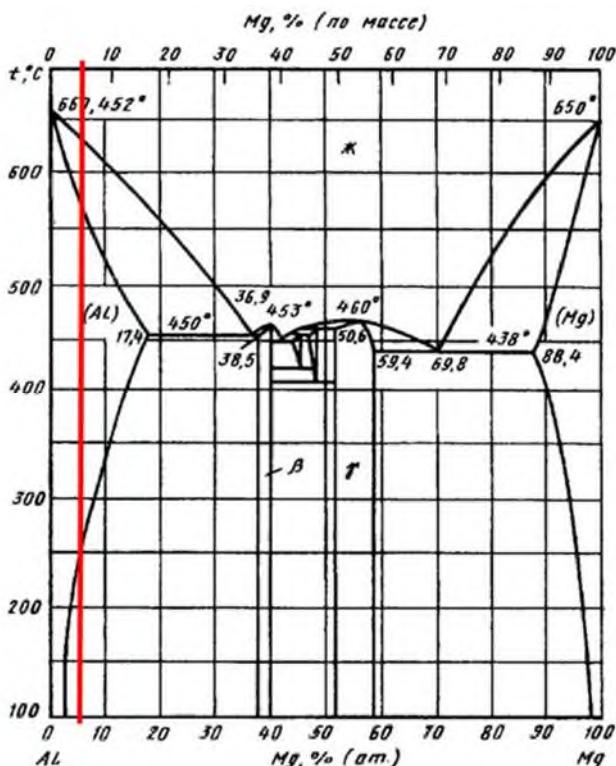


Рисунок 3.1 – Диаграмма Al-Mg с указанием исследуемого сплава

Цинк до 1 % не образует отдельной фазы, его добавляют для ограничения выделения  $\beta$ -фазы по ГЗ, которая в больших количествах снижает коррозионные свойства. Для повышения коррозионной стойкости сплавы легируют небольшим количеством Mn, который образует частицы  $\text{Al}_6\text{Mn}$ , размером не более 100 нм в холоднокатаном состоянии. Данная фаза более дисперсна после деформации за счет фрагментации и является эффективным барьером сдерживания роста зерна [103-107]. Промышленные Al сплавы обязательно содержат примесь Si, в связи с чем в их структуре присутствуют частицы  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , которые повышают прочность. Кристаллизация сплава Al-Mg-Mn начинается с образования метастабильной

фазы  $\text{Al}_3\text{Zr}$  и завершается эвтектическими превращениями с образованием фаз  $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$  и  $\text{Mg}_2\text{Si}$  [103-107].

В настоящей работе для получения пересыщенного твердого раствора легирующими элементами исходные заготовки сплава 1565ч (далее сплав Al-Mg-Mn) подвергали отжигу при температуре  $380 \pm 5$  °C в течение 1 часа с последующим охлаждением в воде.

С целью расширения диапазона размера зерна низкотемпературная деформационная обработка сплава Al-Mg-Mn проводилась двумя методами ИПД. Часть заготовок подвергали обработке КВД<sub>кт</sub> (6 ГПа) по описанному режиму в Главе 1. Другая часть заготовок с квадратным сечением  $10 \times 10$  мм, длиной 110 мм подвергнута 6 циклам обработки при 200 °C методом равноканального углового прессования по схеме Конформ (РКУП-Конформ<sub>200</sub>) по режиму *Bc*. Схема и описание РКУП-Конформ представлена в работе [13].

Рентгенофазовый и структурный анализ образцов сплава Al-Mg-Mn проводили на основе результатов съёмок, выполненных на дифрактометре Bruker *D2 Phaser* с использованием CuK $\alpha$  излучения (напряжение и сила тока составили 30 кВ и 20 мА, соответственно). Анализ рентгенограмм осуществляли при помощи полнопрофильного уточнения методом Ритвельда, реализованного в программном обеспечении MAUD [38]. Инструментальное уширение учитывали при помощи анализа съёмки эталонного образца  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В результате рассчитаны значения параметра решётки ( $a$ ), размера областей когерентного рассеяния ( $d_{xrd}$ ) и микроискажений кристаллической решетки ( $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ ). На основе этих значений согласно выражению (1) [38] рассчитана плотность дислокаций ( $\rho$ ):

$$\rho = 2\sqrt{2}\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}/(d_{xrd}b), \quad (3.1)$$

где  $b = \sqrt{2} \cdot a / 2$ , – вектор Бюргерса.

На первом этапе деформационно-термической обработки в процессе КВД<sub>кт</sub> и РКУП-Конформ исходная крупнозернистая (КЗ) структура трансформировалась в однородную УМЗ структуру в сплаве Al-Mg-Mn (Рисунок 3.2).

Средний размер зерен составил  $95 \pm 5$  нм после КВД<sub>кт</sub> (Рисунок 3.2б,г), и  $200 \pm 5$  нм, коэффициент вытянутости  $K_f = 1,3$  в продольном сечении заготовки

после РКУП<sub>200</sub>-Конформ (Рисунок 3.2в,д) в сплаве Al-Mg-Mn. ГЗ имеют преимущественно (до 60 %) ВУГЗ, но в тоже время размытие рефлексов говорит о высокой плотности дислокаций.

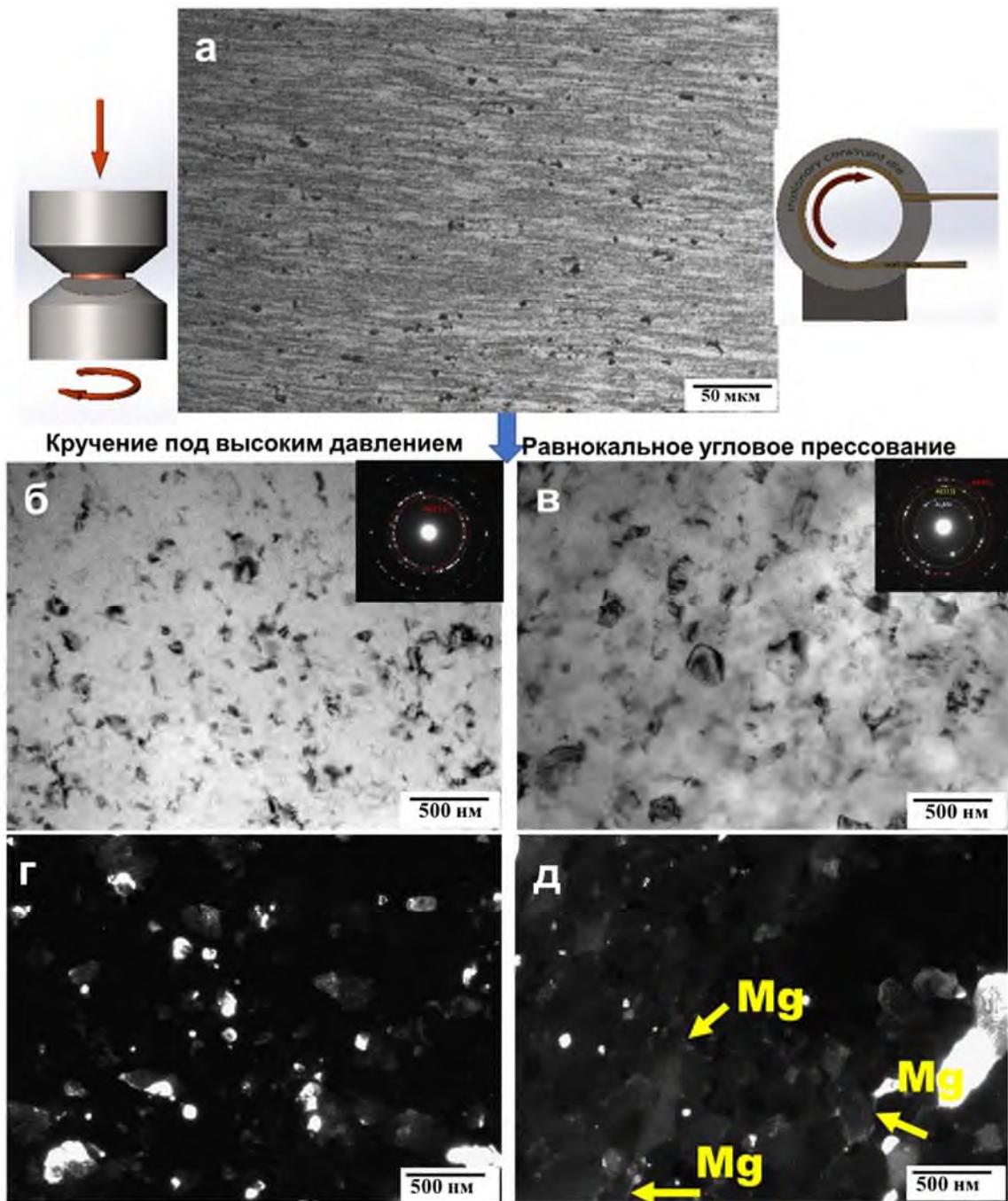


Рисунок 3.2 – Эволюция микроструктуры: исходное состояние (а); НС состояние, сформированное КВДкт (б,г); НС состояние, сформированное РКУП-Конформ<sub>200</sub> (в,д); светлое поле с электронограммой (б,в) и темное поле (г,д), ПЭМ [94]

Внутри и по ГЗ наблюдаются множественные выделения частиц (Рисунок 3.2). Рентгеновские профили, полученные с образцов сплава Al-Mg-Mn с разными структурными состояниями, представлены на рисунке 3.3. Индексирование пиков показало, что фазовый состав сплава в исходном состоянии описан наличием в структуре интерметаллидных частиц типа  $Mg_2Si$  и  $Al_6Mn(Fe)$ , что хорошо согласуется с результатами РЭМ (ЭДС) анализа и литературными данными о составе данного сплава, термообработанного при  $T > 400^{\circ}\text{C}$  [85,86,105,106].

Помимо того, РФА показал, что рентгенограмма НС сплава Al-Mg-Mn с УМЗ структурой, сформированной в результате обработки РКУП-Конформ<sub>200</sub>, демонстрирует дифракционные пики от частиц  $\beta$ -фазы  $Al_3Mg_2$  [107], наличие которой отмечается и в других в сплавах Al-Mg с содержанием магния более 4 вес. %, например, в сплаве 1560 с УМЗ структурой, сформированной в результате РКУП в аналогичных температурных условиях [111].

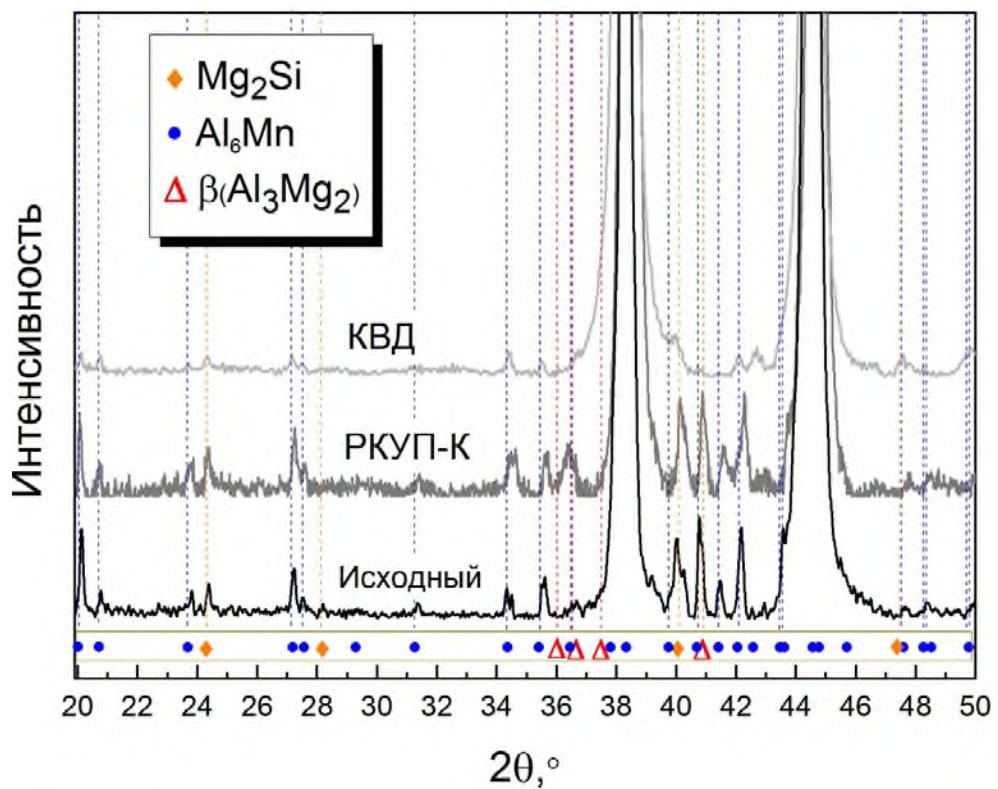


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы, полученные с образцов НС сплава Al-Mg-Mn с разными структурными состояниями: исходное; НС в результате РКУП-Конформ<sub>200</sub> и НС в результате КВД<sub>кт</sub> [91]

КВД<sub>кт</sub> не приводит к качественному изменению исходного фазового состава, однако интенсивность пиков, соответствующих интерметаллидным фазам типа Mg<sub>2</sub>Si и Al<sub>6</sub>Mn(Fe), значительно уменьшается, что может свидетельствовать об измельчении в ходе ИПД крупных частиц фазы Al<sub>6</sub>Mn(Fe), присутствовавших в исходном состоянии материала. В то же время надежное подтверждение образования  $\beta$ -фазы Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> в процессе КВД<sub>кт</sub> находится за пределами чувствительности метода рентгеновской дифракции.

Как уже показано в 1 и 2 главе неравновесные ГЗ являются предпочтительными местами для формирования сегрегаций атомов растворенных веществ и кластеризации атомов, также в работе группой под руководством Р.З. Валиева [112] в НС сплаве 1570 системы Al-Mg в результате обработки КВД<sub>кт</sub> отмечено образование кластеров, обогащенных атомами Mg (концентрация в диапазоне 10–20 ат.-%), размером 5–10 нм на ГЗ (Рисунок 3.4). Кроме того, никаких других элементов вдоль и на ГЗ не обнаружено. Эти кластеры и сегрегации атомов Mg не демонстрируют ни пропорции элементов, ни кристаллической структуры равновесной  $\beta$ -фазы Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> [112].

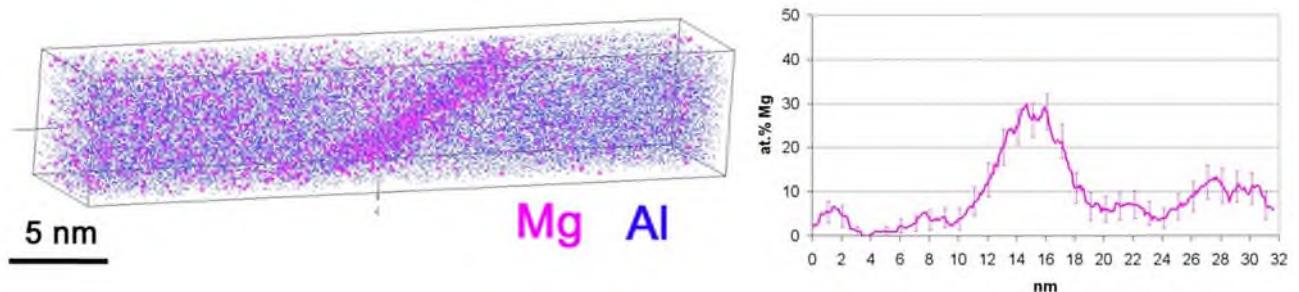


Рисунок 3.4 – Сегрегация атомов Mg на ГЗ в НС сплаве 1570, образовавшаяся в результате обработки КВД<sub>кт</sub> [112]

В настоящей работе результаты расчетов структурных параметров сплава Al-Mg-Mn в исходном и НС состояниях показали, что параметр решетки сплава в состоянии до деформации ( $a = 4.0785 \text{ \AA}$ ) заметно превышает значение характерное для чистого Al ( $a \sim 4.05 \text{ \AA}$ ). Известно, что растворение в Al одного ат. % Mg приводит к увеличению параметра решетки на  $0.0046 \text{ \AA}$  [85], таким образом, содержание Mg в твердом растворе до деформации  $\sim 6.2$  ат. %, что соответствует

концентрации Mg в сплаве (5.66 вес. % ~ 6.24 ат. %). КВД<sub>кт</sub> приводит к заметному уменьшению параметра решетки в сплаве (с 4.0785 до 4.0764 Å), указывая на то, что некоторая доля Mg (~0.4 ат. %) покинула твердый раствор [91]. В то же время отсутствие пиков, соответствующих β-фазе Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>, позволяет сделать предположение, что процесс распада твердого раствора не сопровождался образованием частиц, а главным образом привел к неоднородной зернограничной сегрегации атомов Mg.

НС сплав Al-Mg-Mn после низкотемпературной обработки методом КВД<sub>кт</sub> проявил высокопрочное состояние при КТ: условный предел текучести достиг значений в 715±5 МПа, предел прочности 800±6 МПа, относительное удлинение до разрушения 1.2±0.2%, микротвердость составила 237±4 HV (Рисунок 3.5).

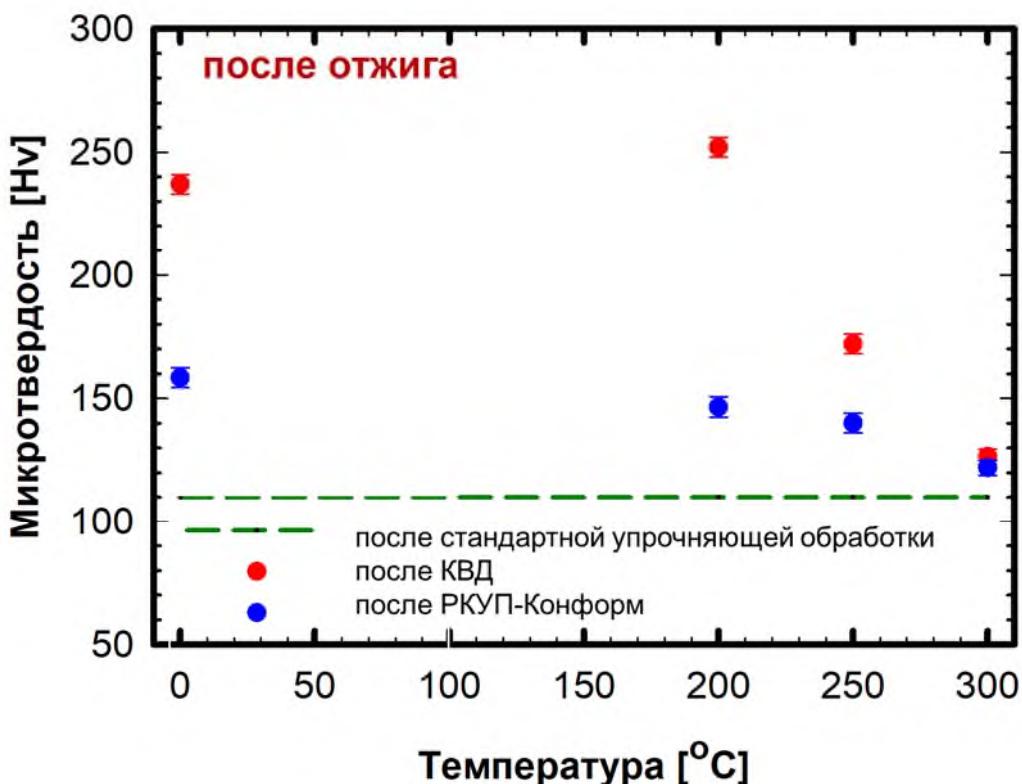


Рисунок 3.5 – Зависимость микротвердости от температуры отжига сплава Al-Mg-Mn в НС состоянии [91]

Характеристики прочности НС сплава Al-Mg-Mn в 2 раза превышают значения сплава в состоянии после традиционной холодной прокатки: условный предел текучести 330±3 МПа, предел прочности 380±6 МПа при относительном

удлинении до разрушения  $16 \pm 0.2\%$ ,  $110 \pm 2$  HV [91]. НС сплав Al-Mg-Mn после низкотемпературной обработки методом РКУП-Конформ<sub>200</sub> продемонстрировал при КТ условный предел текучести  $400 \pm 5$  МПа, предел прочности  $450 \pm 5$  МПа при относительном удлинении до разрушения  $18 \pm 0.5\%$ ,  $158 \pm 4$  HV.

НС сплав Al-Mg-Mn термически стабилен в интервале температур 200–300 °C, микротвердость начинает снижаться в результате отжига при температуре 250 °C, заметное разупрочнение наблюдается после отжига при 300 °C (Рисунок 3.5). Снижение микротвердости обусловлено процессами возврата/уменьшения дефектности структуры и ростом зерен [14,113,114].

Большинство результатов НС сплавов на основе Al, описанных в литературе, получены для образцов, имеющих форму диска или прутка. Однако есть промышленные приложения, ориентированные на использование листовых материалов в виде тонкой фольги или лент.

### **3.2 Влияние теплой прокатки на эволюцию структуры сплава Al-Mg-Mn в наноструктурированном состоянии**

На следующем этапе с целью получения фольгового материала использовали теплую прокатку при температуре 200 °C на шестивалковом прокатном стане производства HANKOOK M-TECH Industries, оснащенном системой нагрева рабочих валков собственной конструкции. Способ и режим прокатки выбран из условий сохранения УМЗ структуры, преимущественно, с ВУГЗ, а также для сохранения целостности заготовки. Скорость деформирования составила  $0.4 \text{ с}^{-1}$ . Суммарная степень обжатия 98 %: 30 проходов вдоль образца со степенью деформации при каждом проходе не более 10 %.

В результате прокатки при 200 °C сплава Al-Mg-Mn в НС состоянии независимо от исходного состояния (КВД<sub>кт</sub> или РКУП-Конформ<sub>200</sub>) получена однородная микроструктура с равноосными зернами с преимущественно высокоуглой разориентацией (Рисунок 3.6). Размер зерен увеличился с 95 до 280 нм после КВД<sub>кт</sub>+прокатки, с 200 до 230 нм после РКУП-Конформ<sub>200</sub>+прокатки в

НС сплаве Al-Mg-Mn. Кроме того, теплая прокатка на малой скорости способствовала дополнительному преобразованию малоугловых границ в высокоугловые [94].

Рентгенофазовый анализ установил, что прокатка при 200 °C НС сплава Al-Mg-Mn стимулирует выделение частиц  $\beta$ -фазы  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ , о чем свидетельствует увеличение интенсивности соответствующих пиков (Рисунок 3.7а). Наблюдения за выделением  $\beta$ -фазы  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  также согласуются с уменьшением параметров решетки по сравнению со значениями, достигнутыми после ИПД (Таблица 3.1) [94]. Анализ пиков, соответствующих частицам фаз  $\text{Al}_6\text{Mn}$  и  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , не показал каких-либо существенных изменений в результате прокатки.

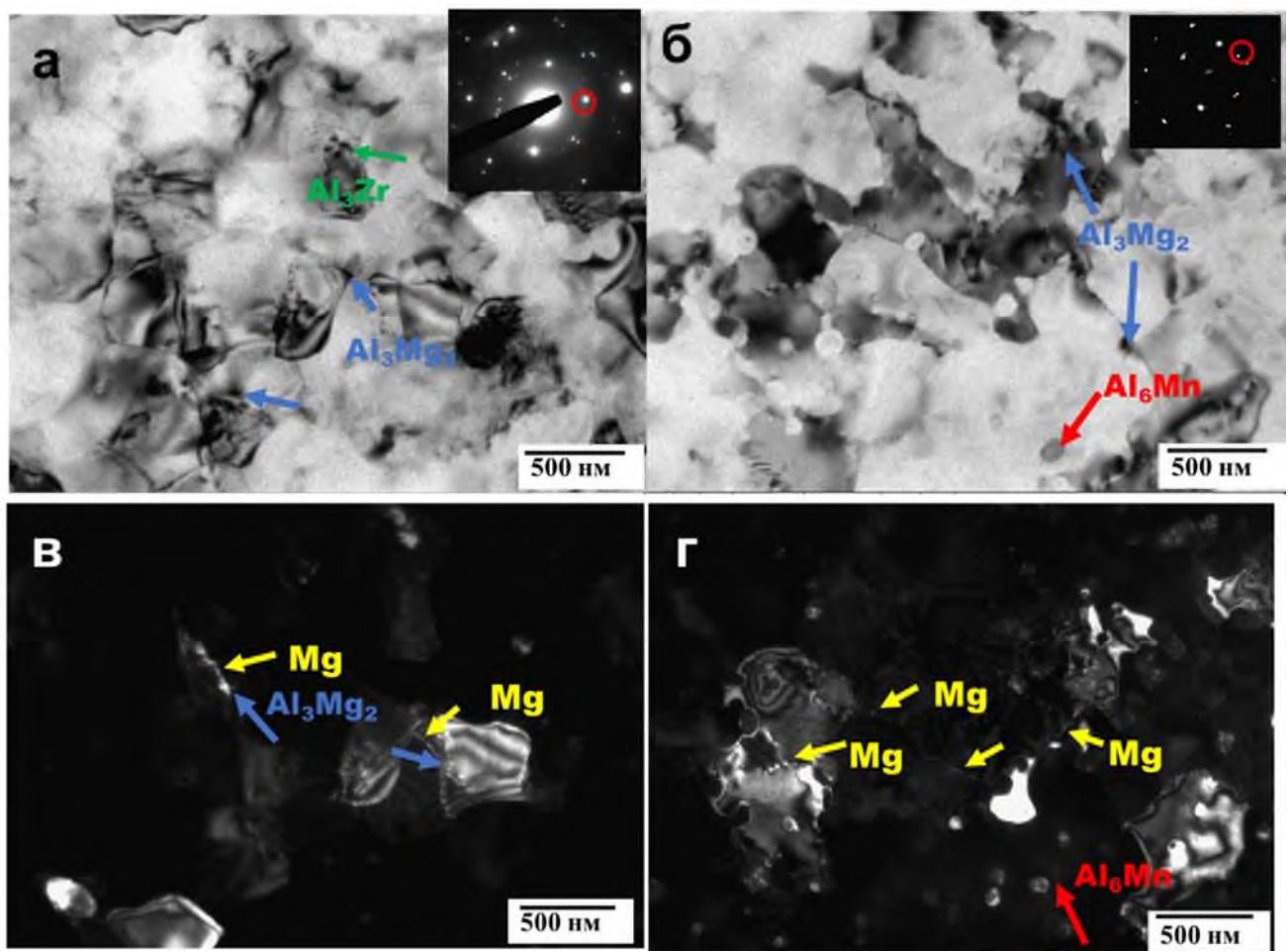


Рисунок 3.6 – Микроструктура сплава Al-Mg-Mn в состоянии: после КВДКТ+прокатка (а,в); РКУП<sub>200</sub>-Конформ + прокатка (б,г), светлое поле с электронограммой (а,б) и темное поле (в,г), ПЭМ [94]

В результате прокатки при 200 °C НС сплава Al-Mg-Mn установлено значительное перераспределение интенсивности среди рентгеновских пиков — интенсивность пиков Al (111) и (200) снижена в пользу рефлексов Al (220) (Рисунок 3.7б), что вызвано изменениями в кристаллографической текстуре в результате низкотемпературной деформации, и затрудняет провести надежный количественный фазовый анализ из-за ориентационных соотношений между выделениями и матрицей [94].

Таблица 3.1 Рентгенофазовый анализ сплава Al-Mg-Mn [94]

Обработка	$a$ (Å)	$\rho$ ( $m^{-2} \times 10^{13}$ )
Исходное состояние	$4.0785 \pm 0.0003$	-
КВД <sub>КТ</sub>	$4.0764 \pm 0.0004$	$21.0 \pm 1.1$
РКУП-Конформ <sub>200</sub>	$4.0760 \pm 0.0005$	$8.6 \pm 0.7$
КВД <sub>КТ</sub> + прокатка	$4.0692 \pm 0.0005$	$3.8 \pm 0.2$
РКУП-Конформ <sub>200</sub> + прокатка	$4.0706 \pm 0.0003$	$1.3 \pm 0.1$

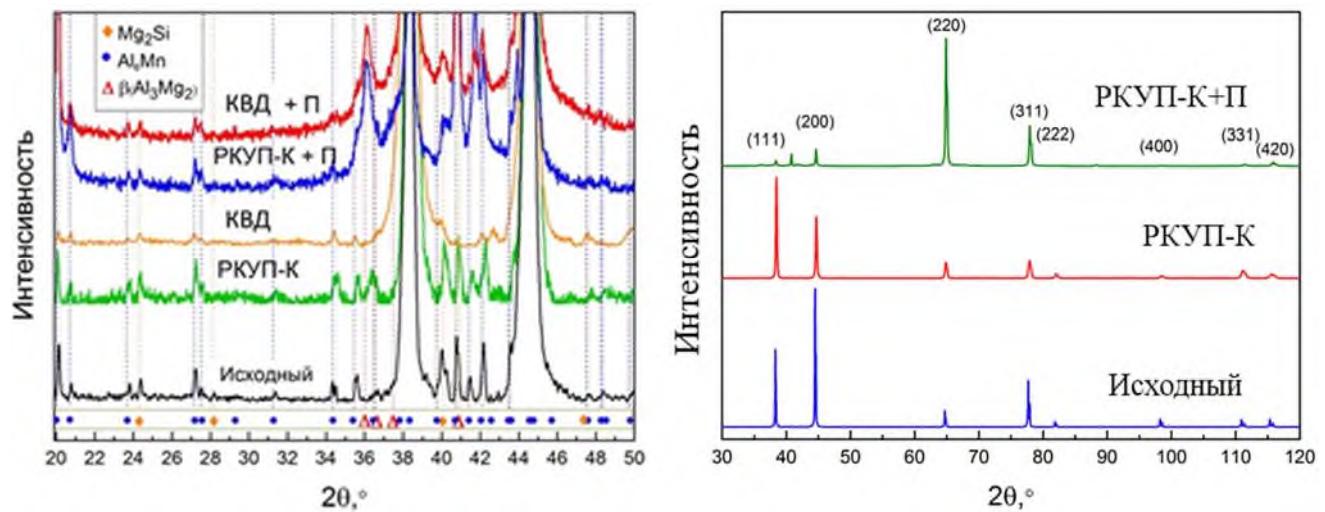


Рисунок 3.7 – Рентгенограммы, полученные с образцов НС сплава Al-Mg-Mn: в исходном состоянии; после обработки КВД<sub>КТ</sub> + прокатка (КВД<sub>КТ</sub>+П); после РКУП<sub>200</sub>-Конформ + прокатка (РКУП-К+П) [94]

Прокатка при температуре 200 °С вызвала снижение плотности дислокаций (Таблица 3.1), уменьшилось размытие рефлексов и увеличилось количество четко-выявляемых ВУГЗ. Можно предположить, что в процессе изотермической прокатки на низкой скорости проявил активность механизм ЗГП, альтернативный ВДС, т.к. ЗГП обычно сопровождается поворотом зерен, в результате которого увеличивается доля ВУГЗ. Возникает явление самоорганизации структуры материала, характерной для Al сплавов, – преобразования малоугловых ГЗ (МУГЗ) по механизму непрерывной геометрической рекристаллизации высокоугловые, способные к ЗГП и необходимые для выполнения одного из условий реализации СП [94]. Трансформация ГЗ связана с поглощением решеточных дислокаций границами зерен.

### **3.3 Эффект высокоскоростной низкотемпературной сверхпластичности наноструктурированного сплава Al-Mg-Mn**

Механические испытания проводили на универсальной испытательной машине INSTRON модели 5982 с программным обеспечением Bluehill 3 при КТ, 250, 300 и 350 °С в интервале скоростей  $5 \times 10^{-5} \dots 10^{-2}$  с<sup>-1</sup> для определения напряжения течения, относительного удлинения до разрыва, коэффициента чувствительности напряжения течения к изменению скорости деформации ( $m = \Delta \ln \sigma / \Delta \ln \dot{\varepsilon}$ ,  $\sigma$  – течение напряжений;  $\dot{\varepsilon}$  – скорость деформации). Размер рабочей части образцов составил 1.0×0.8×3.2 мм<sup>3</sup>.

Механические испытания образцов, сформированных на первом этапе обработки методами КВД<sub>кт</sub> и РКУП-Конформ<sub>200°С</sub>, проводились с постоянными скоростями  $10^{-2} \dots 5 \times 10^{-5}$  с<sup>-1</sup> (Рисунок 3.8, 3.9).

В НС сплаве Al-Mg-Mn с размером зерен 95 нм (КВД<sub>кт</sub>) при температуре деформации 250 °С максимальный коэффициент скоростной чувствительности ( $m$ ) находится в пределах 0,32-0,35, максимальное удлинение достигает 300 % при скорости деформации  $5 \times 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>. Повышение температуры СП деформации до 300 °С приводит к увеличению значения удлинения до 500 % при той же скорости

деформации. Повышение температуры также сопровождается заметным снижением напряжения течения (в 2 раза), а параметр  $m$  снижается до 0,28 (Рисунок 3.8).

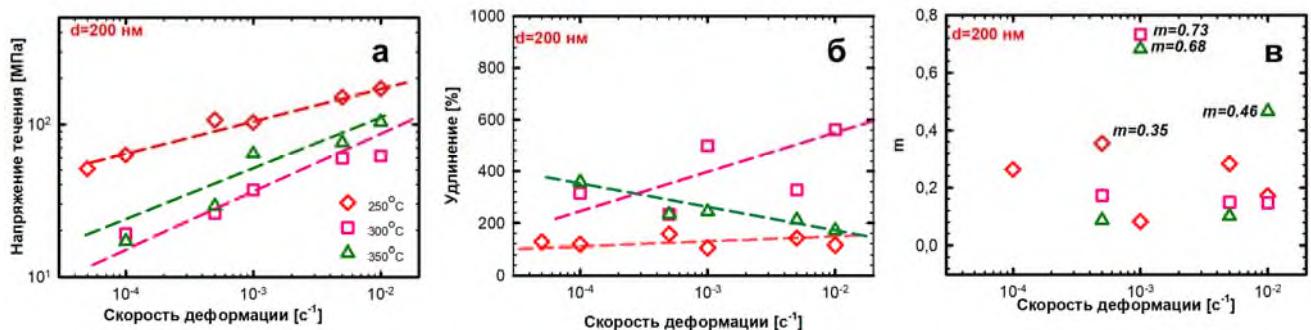


Рисунок 3.8 – Зависимости напряжения течения (а), удлинения (б) и параметра  $m$  (в) от скорости деформации НС Al-Mg-Mn сплава после КВДКТ [91]

В НС сплаве Al-Mg-Mn с размером зерен 200 нм (РКУП-Конформ<sub>200</sub>) при температуре 250 °C максимальный  $m$  находится в пределах 0,24, максимальная пластичность 150 % при скорости деформации  $5 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. При этом, напряжения течения имеют очень высокие значения порядка 170 МПа. Повышение температуры СП деформации до 300 °C позволяет достичь максимальные показатели пластичности до 560 % при той же скорости деформации, при этом снижаются напряжения течения в 2,5 раза до 60 МПа, параметр  $m=0,73$  (Рисунок 3.9,3.10).

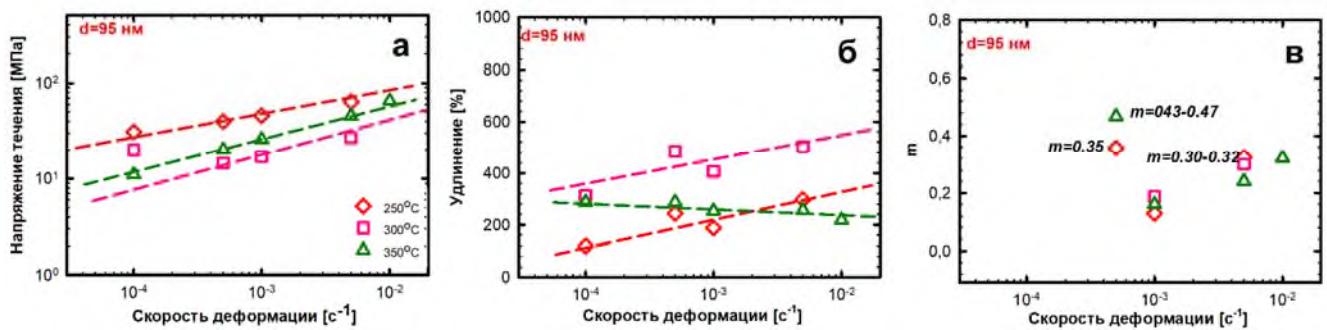


Рисунок 3.9 – Зависимости напряжения течения (а), удлинения (б) и параметра  $m$  (в) от скорости деформации НС сплава Al-Mg-Mn после РКУП-Конформ<sub>200°C</sub> [91]

Из множества результатов отобраны те, в которых явно выражен эффект СП (Рисунок 3.10). Максимальные показатели пластичности получены при температуре 300 °C.

Для оценки влияния СП деформации на прочность сплава Al-Mg-Mn в НС состоянии проведены испытания на растяжение при КТ на образцах, подвергнутых СП деформации со скоростью деформации  $5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  при 300 °C и при 250 °C. НС сплав Al-Mg-Mn сохраняет прочность на уровне  $400 \pm 3$  МПа и пластичность  $17 \pm 0,3\%$  после обработки сплава в условиях НТСП (Рисунок 3.11).

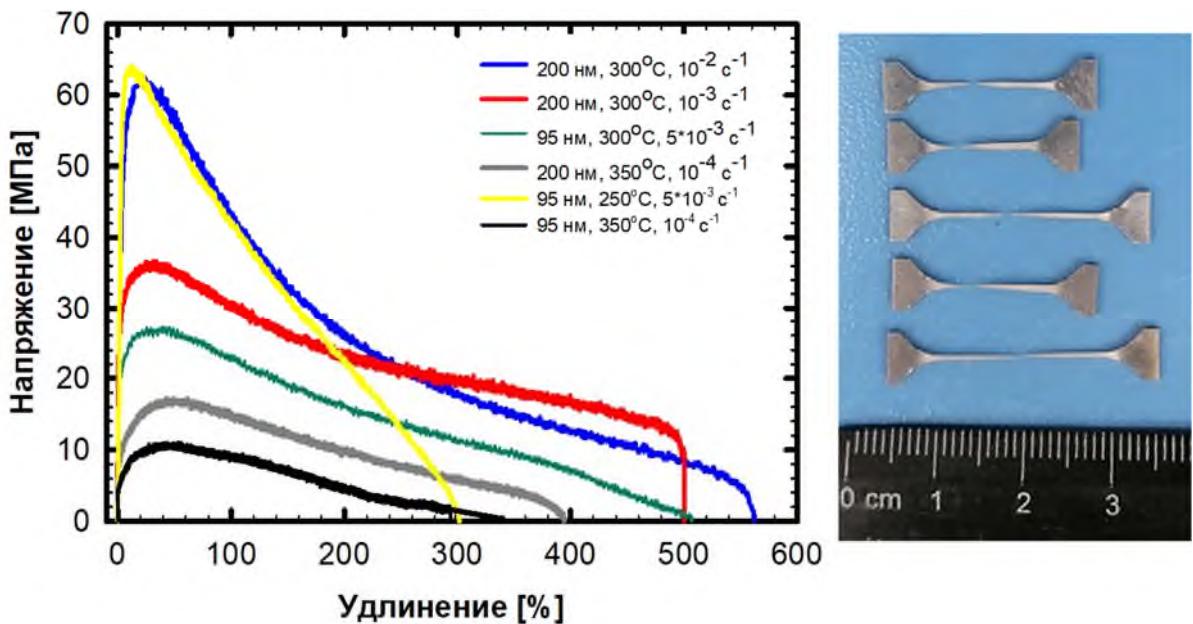


Рисунок 3.10 – Кривые растяжения НС сплава Al-Mg-Mn, которые демонстрируют проявление СП и внешний вид образцов после растяжения [91,93]

Реализация сверхпластичности в фольговом материале зависит от отношения размера деформируемого тела  $D$  к размеру зерен  $d$ : при  $D/d \leq 10$  сверхпластичность исчезает из-за невозможности протекания зернограничного проскальзывания, несмотря на сохранение требуемой мелкозернистой структуры, и температурно-скоростных условий [109]. Важной задачей является оценить температурно-скоростные условия реализации СП в фольговом материале с размером зерен менее 1 мкм при температуре 300 °C, при которой реализуется НТСП в наноструктурированном сплаве Al-Mg-Mn.

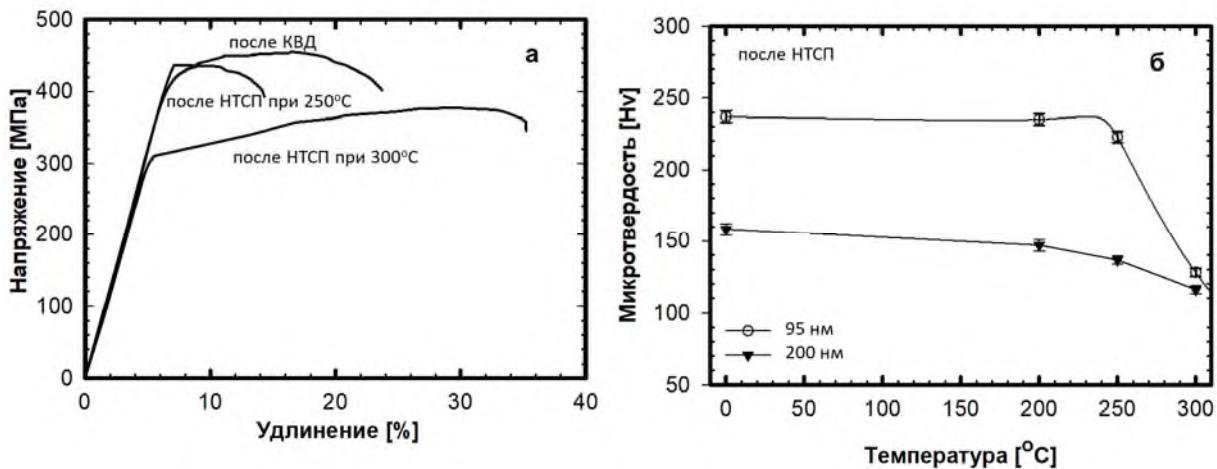


Рисунок 3.11 – Влияние низкотемпературной деформации при температурах 250 и 300 °С на: механические свойства при КТ (а); микротвердость (б) НС сплава Al-Mg-Mn [91]

Испытания на растяжение НС сплава Al-Mg-Mn после изотермической прокатки проводили при температуре 300 °С с кратковременным переключением скоростей деформирования, увеличивая скорость в 2 раза и возвращая ее на исходную позицию после стабилизации течения для анализа изменения показателя чувствительности напряжений течения к изменению скорости деформации ( $m$ ) [92]. Механические испытания проводились на универсальной испытательной машине INSTRON 5982 с программным обеспечением Bluehill 3 в диапазоне скоростей деформации ( $\dot{\varepsilon}$ )  $10^{-2} – 5 \times 10^{-5}$   $\text{с}^{-1}$ . Размер рабочей части образцов составил  $3.0 \times 0.2 \times 5.0$   $\text{мм}^3$ .

Образцы после изотермической прокатки не только сохранили характерные признаки СП сплава Al-Mg-Mn, но проявили их при более высоких скоростях деформации и пониженных напряжениях течения. В процессе изотермической прокатки протекали два механизма ЗГП и вращение зерен, что способствовало дальнейшему формированию ВУГЗ, таким образом не произошло формирования текстуры деформации и повысилась пластичность НС сплава Al-Mg-Mn [92].

На рисунке 3.12 приведена кривая растяжения при температуре 300 °С с переключением скоростей деформации  $\dot{\varepsilon} = 10^{-2} – 5 \times 10^{-2}$   $\text{с}^{-1}$  НС сплава после прокатки. Следует отметить, что при скорости деформации  $\dot{\varepsilon} = 10^{-2}$   $\text{с}^{-1}$

достигаются не только удлинения до разрушения 660 %, но и однородность течения материала.

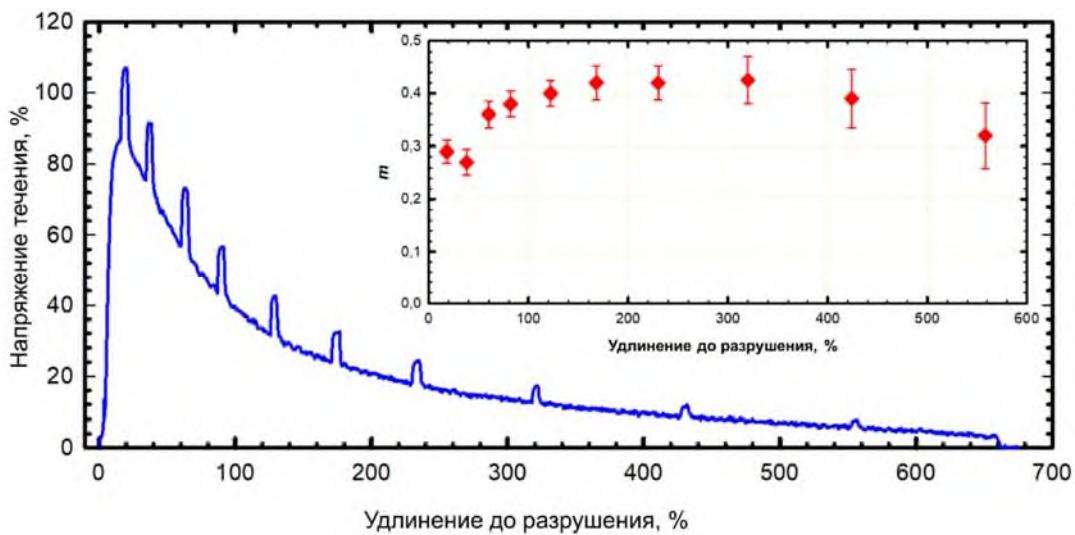
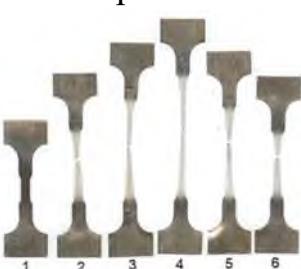


Рисунок 3.12 – Зависимость напряжения течения от степени деформации при температуре 300 °C,  $\dot{\varepsilon}=10^{-2}-5\times10^{-2}$  c<sup>-1</sup> НС сплава Al-Mg-Mn после прокатки при 200 °C (испытание с переключением скоростей) [92]

Максимальные напряжения течения в этом случае составили 86 МПа, а показатель скоростной чувствительности ( $m$ ) вышел на уровень  $m=0,42$  [92]. В таблице 3.2 приведены результаты механических испытаний с переключением скоростей НС сплавов после изотермической прокатки. Снижение скорости деформации до  $10^{-3}$  приводит к снижению напряжений, повышению  $m$ , но и к снижению  $\delta$ , что противоречит традиционным представлениям о механизмах СП деформации.

Таблица 3.2 Механические свойства НС сплава Al-Mg-Mn [92, 93]

РКУП + прокатка	$\dot{\varepsilon}$ , s <sup>-1</sup>	$\sigma_{\max}$ , MPa	$m_{\max}$	$\delta$ , %
РКУП + прокатка 	$10^{-1}$	$160\pm 5$	0.3	$270\pm 3$
	$5\times10^{-2}$	$136\pm 5$	0.39	$468\pm 5$
	$10^{-2}$	$86\pm 5$	0.42	$660\pm 5$
	$5\times10^{-3}$	$64\pm 5$	0.55	$540\pm 5$
	$10^{-3}$	$36\pm 3$	0.38	$410\pm 3$

### 3.4 Механизм низкотемпературной сверхпластичности наноструктурированного сплава Al-Mg-Mn

Зависимость параметра чувствительности напряжения течения к изменению скорости деформации ( $m$ ) от удлинений до разрушения при температуре 300 °C,  $\dot{\varepsilon}=10^{-2} - 5 \times 10^{-2}$  с<sup>-1</sup> НС сплава Al-Mg-Mn типична для СП Al сплавов (Рисунок 3.13). Постепенный подъем величины  $m$  на начальной стадии деформирования (до 150 %) связан с необходимостью преобразования в результате непрерывной геометрической рекристаллизации МУГЗ в ВУГЗ, способных к ЗГП.

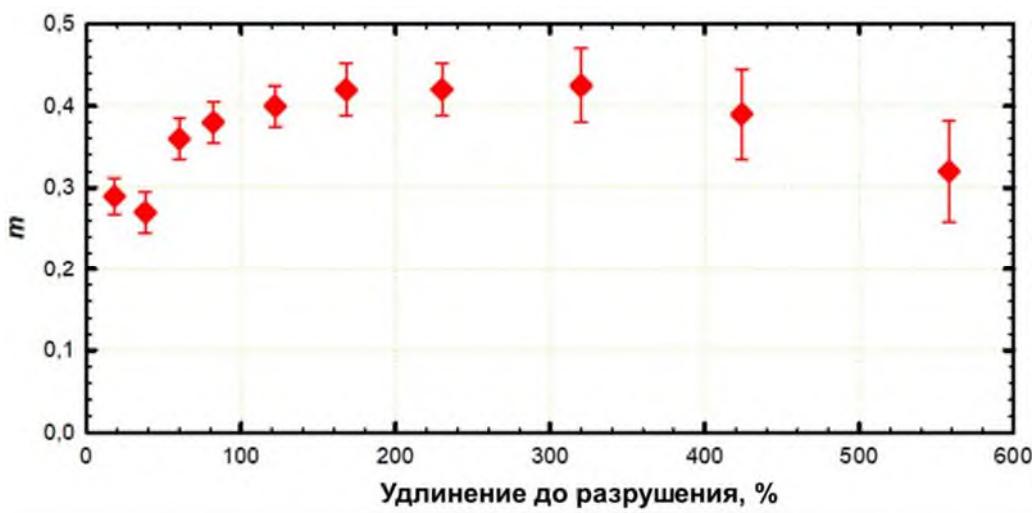
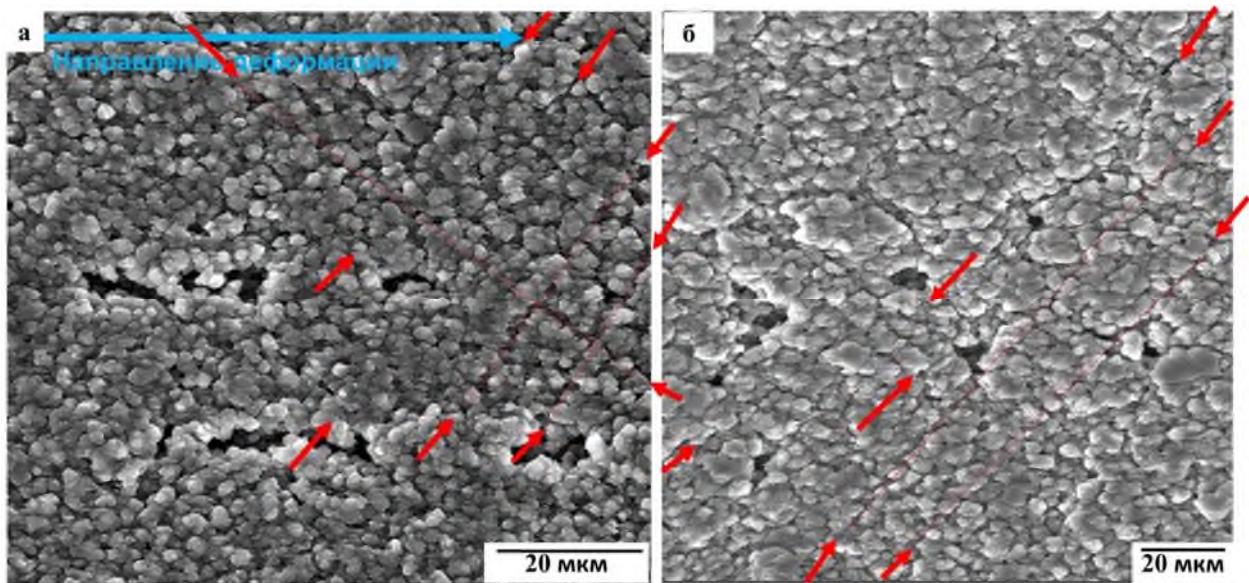


Рисунок 3.13 – Зависимость параметра ( $m$ ) от удлинений до разрушения при температуре 300°C,  $\dot{\varepsilon}=10^{-2} - 5 \times 10^{-2}$  с<sup>-1</sup> НС сплава Al-Mg-Mn после прокатки при 200 °C (испытание с переключением скоростей, рисунок 3.13) [92]

Трансформация ГЗ связана с поглощением границами зерен решеточных дислокаций. Участие ВДС обуславливает значение  $m \approx 0,3$ . По мере развития деформации повышаются значения параметра скоростной чувствительности  $m$ , что связано с доминированием ЗГП и начинают активно формироваться полосы кооперативное ЗГП (КЗГП) длиной от 10 до 80 мкм (Рисунок 3.14). СП течению соответствует участок стабильного значения параметра  $m$ . Снижение  $m$  на больших степенях деформации свидетельствует об усилении участия ВДС, что связано с ростом зерен, уменьшением сечения образца и формированием пор. Эти

факторы нарушают условия развития полос КЗГП в объеме образца, и материал перестает проявлять СП свойства.

Необходимость трансформации тройных стыков зерен для осуществления ЗГП рассматривалась во многих обзорных статьях, посвященных анализу механизмов СП (Рисунок 3.16) [62,115,116]. Обзор моделей аккомодации ЗГП в тройных стыках – диффузионной ползучести, дислокационного скольжения, а также под действием скоплений зернограничных дислокаций – приведен в [117]. Например, в работах М.Ю. Гуткина и И.А. Овидько [118-121] представлены теоретическая модели, описывающие физические механизмы упрочнения и разупрочнения в нанокристаллических материалах при СП деформации. В рамках этих моделей тройные стыки ГЗ выступают в роли препятствий для скольжения зернограничных дислокаций. В работах установлено, что ЗГП в первую очередь будет развиваться в тройных стыках с ВУГЗ, объемная доля которых достаточно высока из-за неравновесности структуры нанокристаллических материалов [118-122].



**Рисунок 3.14** – Пример полосы КЗГП, ограниченной порами на конечной стадии деформации растяжением при температуре 300 °C,  $\dot{\epsilon}=10^{-2} \text{ c}^{-1}$  (а) и  $\dot{\epsilon}=10^{-3} \text{ c}^{-1}$  (б) НС сплава Al-Mg-Mn после прокатки при 200 °C [92]

Но большинство теоретических расчетов не позволяло обеспечить наблюдаемые скорости деформации при заданном уровне температур и приложенных напряжений [62,115,116].

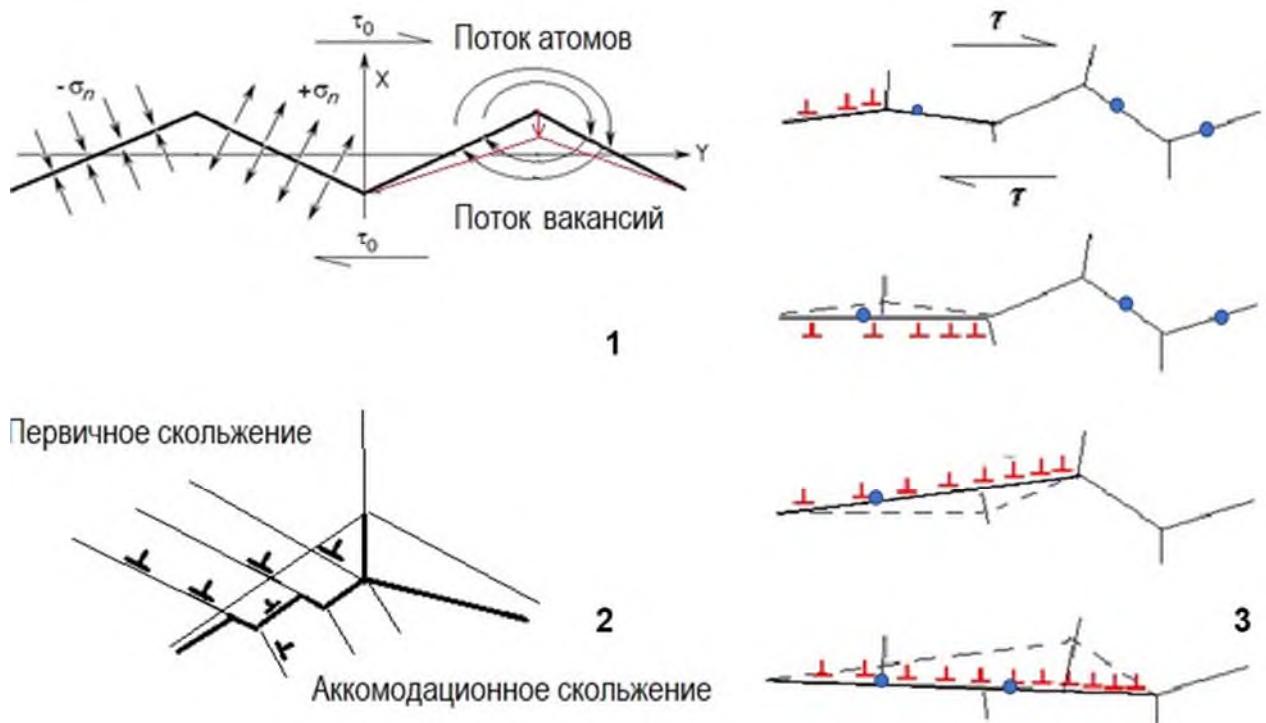


Рисунок 3.15 – Схемы трансформации тройных стыков ГЗ: диффузионная модель [62] (1); модель дислокационной аккомодации [115] (2); схема последовательного развития кооперативного сдвига, основанная на представлении о скоплениях зернограничных дислокаций (3). Синими кружками обозначены выделения вторичной фазы и сегрегаций атомов Mg по ГЗ [92]

Анализ в работах [62,115,116] основан на представлении идеальной структуры, где все зерна равны по размерам, а углы в тройных стыках равны  $120^\circ$ . Трансформируя эти модели для объяснения полученных результатов, предложены схемы преобразования конфигурации ГЗ в сторону приближения к плоскости кооперативного сдвига. Учитывая, что реальная величина двугранных углов в тройных стыках может варьироваться в широких пределах, в некоторых случаях приближаясь к  $180^\circ$  [123], предложена схема постепенного наращивания величины кооперативного сдвига с наиболее легких участков, переходя к более

трудным тройным стыкам (Рисунок 3.15) [92]. В развитии полос КЗГП могут участвовать все три модели в различных сочетаниях, но основным процессом является постепенное развитие полосы КЗГП от наиболее легкого участка к более трудным [92].

При скорости деформации  $\dot{\varepsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  активно действует ВДС, которое не только способствует развитию КЗГП по модели 2 на рисунке 3.15, но и поддерживает УМЗ структуру за счет протекания динамической рекристаллизации, размер зерен увеличивается с  $230 \pm 7$  до  $400 \pm 7$  нм. При скорости деформации  $5 \times 10^{-3}$ , судя по повышению  $t$ , преобладает механизм ЗГП, снижение напряжений ослабляет участие ВДС, а увеличение времени деформации способствует росту зерен и развитию порообразования. Этот эффект усиливается при дальнейшем снижении  $\dot{\varepsilon}$  до  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , размер зерен увеличивается до  $630 \pm 10$  нм. Низкий уровень напряжений и малый размер зерна исключают активное участие ВДС и процессы динамической рекристаллизации. Увеличение скорости относительно  $10^{-1}$  приводит к снижению параметров СП (Таблица 3.2) из-за ограничения возможностей КЗГП [92].

На рисунке 3.16 показан деформационный рельеф образцов НС сплава Al-Mg-Mn на конечной стадии деформации растяжением при различных скоростях деформирования.

Фрагменты рельефа представляют собой блоки, состоящие из одного, но чаще, из нескольких зерен, разделенные на поверхности полосами КЗГП. Размер блоков, как и содержащихся в них зерен, существенно зависит от скорости деформации. На поверхности зерен присутствуют следы ВДС, сохранившиеся после начальной стадии деформации. Форма блоков с заостренными углами говорит о прошедшем процессе аккомодационной поверхностной диффузии [92].

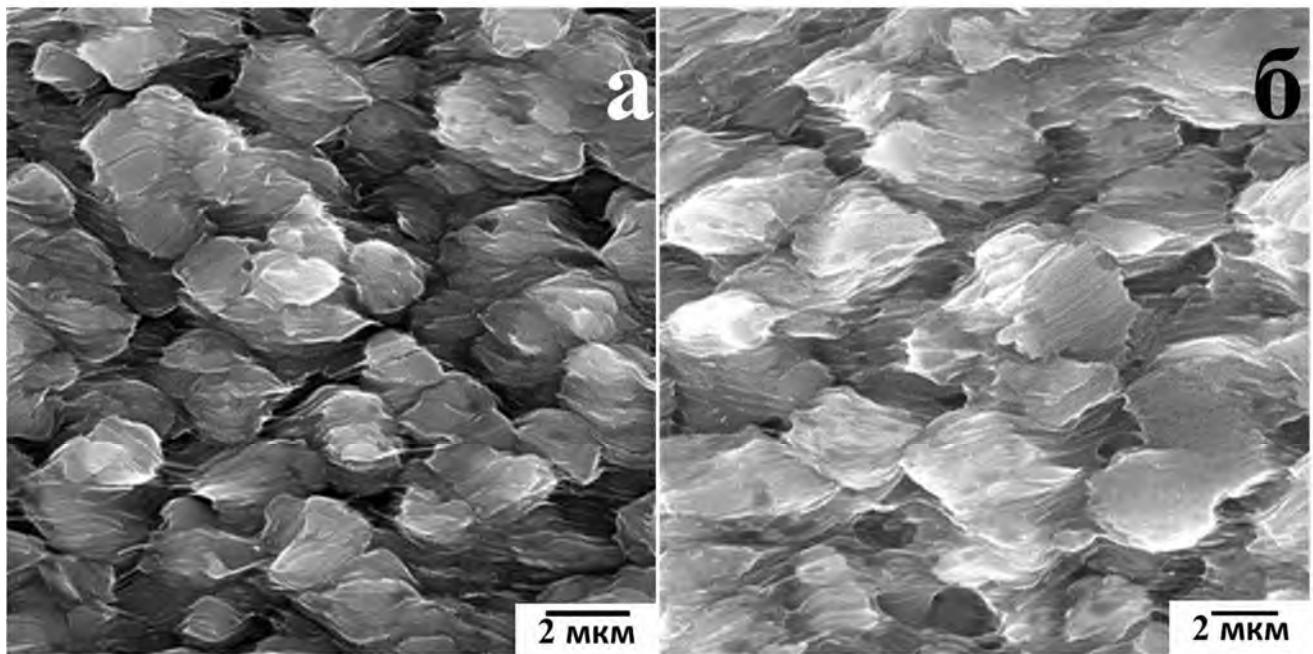


Рисунок 3.16 – Деформационный рельеф образцов на конечной стадии СП деформации при температуре 300 °C со скоростью: (а)  $10^{-2}$  с<sup>-1</sup>; (б)  $10^{-3}$  с<sup>-1</sup> НС Al-Mg-Mn сплава [92]

### 3.5 Роль сегрегаций атомов Mg и дисперсных частиц вторичной фазы в реализации низкотемпературной сверхпластичности наноструктурированного сплава Al-Mg-Mn

Анализ микроструктуры с помощью ПЭМ позволил установить, что в результате СП деформации при температурах 250 и 300 °C сохранилась однородная УМЗ структура с регламентированным распределением по ГЗ частиц фазы  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  (Рисунок 3.17).

Размер зерен в НС сплаве Al-Mg-Mn в результате СП деформации растяжением до 300 % при температуре 250 °C и скорости деформации  $\dot{\varepsilon} = 5 \times 10^{-3}$  с<sup>-1</sup> увеличивается до 400-500 нм, а при температуре 300 °C с относительным удлинением 580 % и скорости деформации  $\dot{\varepsilon}=10^{-2}$  с<sup>-1</sup> увеличивается до 1 мкм.

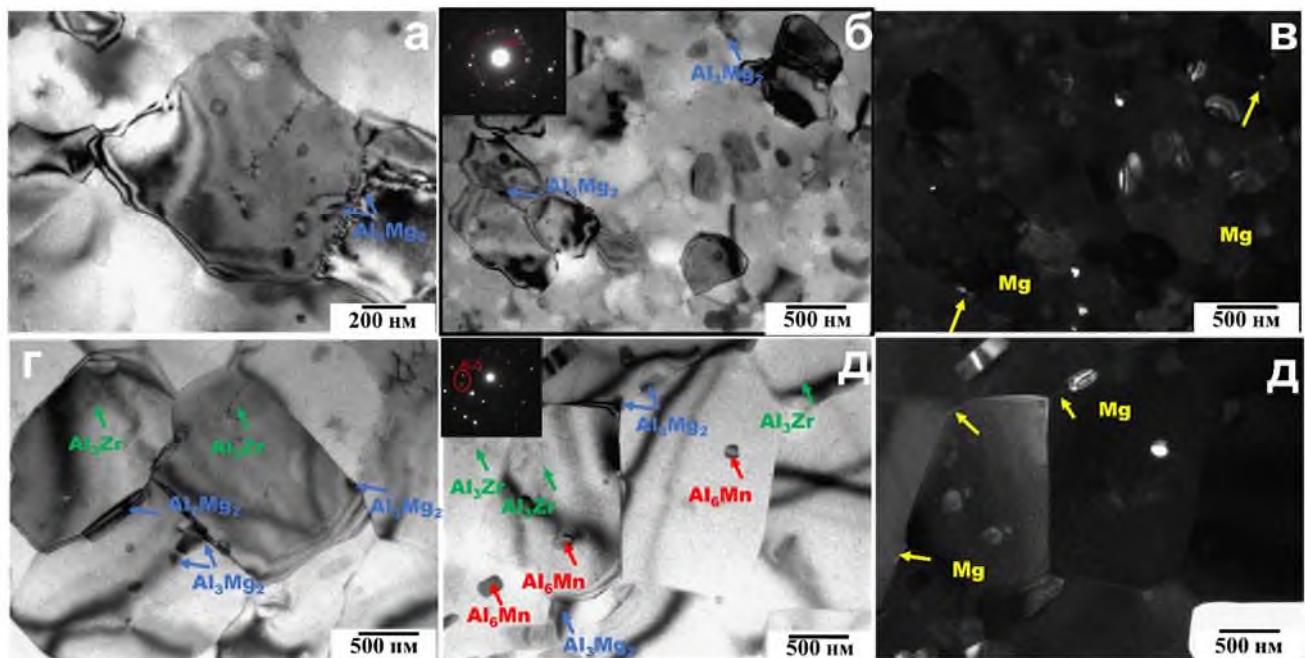


Рисунок 3.17 – Структура НС сплава после Al-Mg-Mn СП деформации: при  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\dot{\varepsilon}=5\times10^{-3}$  (а-в); при  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\dot{\varepsilon}=10^{-2}\text{ c}^{-1}$ , (г-е), ПЭМ [94]

Размер зерен в НС сплаве Al-Mg-Mn в результате СП деформации растяжением до 300 % при температуре  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  и скорости деформации  $\dot{\varepsilon}=5\times10^{-3}\text{ c}^{-1}$  увеличивается до 400-500 нм, а при температуре  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  с относительным удлинением 580 % и скорости деформации  $\dot{\varepsilon}=10^{-2}\text{ c}^{-1}$  увеличивается до 1 мкм.

Одной из главных причин проявления высоких значений удлинений при пониженных температурах в фольговом материале является высокая однородность и стабильность исходной УМЗ структуры сплава Al-Mg-Mn, измельченное зерно облегчает ЗГП [40] и аккомодацию дислокационного скольжения, поэтому СП наблюдается при более высоких скоростях деформации и более низких температурах. Также необходимо отметить положительное влияние зернограничных сегрегаций атомов Mg и дисперсных частиц второй фазы  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ . Дисперсные частицы в реализации эффекта СП играют двойную роль. Находясь в теле зерен частицы фазы  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  и  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , ограничивают ВДС, оставляя приоритет за ЗГП; выделяясь на ГЗ, частицы фазы  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  и сегрегации атомов Mg ограничивают миграцию дислокаций и ГЗ, увеличивая время полной рекристаллизации, сдерживает рост зерен [94].

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

Реализация высокоскоростной НТСП в НС сплаве Al-Mg-Mn обусловлена не только формированием УМЗ структуры с размером зерен в наноразмерном диапазоне, но и образованием сегрегаций атомов Mg и наноразмерных частиц  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  фазы на ГЗ, а также частиц  $\text{Al}_6\text{Mn}$  и  $\text{Al}_3\text{Zr}$  внутри зерен, ограничивающие скольжение дислокаций и миграцию ГЗ, что в свою очередь ограничивает рост зерен.

1. Установлены особенности формирования НС состояния с регламентированным распределением частиц фаз  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ ,  $\text{Al}_6\text{Mn}$  и  $\text{Al}_3\text{Zr}$  фаз как в теле, так и по границам зерен в НС сплаве Al-Mg-Mn за счёт деформационно-термической обработки, включающей в себя: закалка с температуры 380 °C, ИПД методами КВД<sub>кт</sub> с размером зерен 95±3 нм или РКУП<sub>200</sub>-Конформ с размером зерен 200±5 нм.

2. Формирование НС состояния с регламентированным распределением частиц фаз  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ ,  $\text{Al}_6\text{Mn}$  и  $\text{Al}_3\text{Zr}$  фаз и сегрегаций атомов Mg на ГЗ в сплаве Al-Mg-Mn позволило реализовать высокоскоростную НТСП при температурах 0.56 и 0.60T<sub>пл</sub>: при температурах 250-300 °C, скорости деформации 10<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> напряжение течения составило 86 МПа, максимальное удлинение 550 %, параметр скоростной чувствительности *m* достиг 0,73.

3. НС сплав Al-Mg-Mn после КВД<sub>кт</sub> демонстрирует при КТ условный предел текучести 715±5 МПа, предел прочности 800±6 МПа при относительном удлинении до разрушения 1.2±0.2%. НС сплав Al-Mg-Mn после РКУП<sub>200</sub>-Конформ демонстрирует при КТ условный предел текучести 400±5 МПа, предел прочности 450±4 МПа при относительном удлинении до разрушения 18±0.5%. После реализации НТСП удается сохранить предел прочности на уровне 400±4 МПа, значения пластичности превысили 30 %.

4. Изотермическая прокатка при 200 °C с суммарной степенью обжатия 90 % не привела к значительному изменению УМЗ структуры в сплаве Al-Mg-Mn, размер зерен составит 200-230 нм, снизилась плотность дислокаций. В полученном фольговом сплаве Al-Mg-Mn сохранился эффект высокоскоростной

НТСП. При температуре 300 °C, скорости деформации  $10^{-2}$  с<sup>-1</sup> напряжение течения составило порядка 85 МПа, максимальные удлинения до разрушения – 660 %, параметр чувствительности напряжения течения к изменению скорости деформации  $m=0,42$ .

Высокоскоростная СП при температуре 300 °C осуществляется путем сочетания механизмов КЗГП и ВДС. Предложена схема постепенного наращивания величины кооперативного сдвига с наиболее легких участков, переходя к более трудным тройным стыкам

5. Определена роль наноразмерных частиц фазы Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> и сегрегаций атомов Mg на ГЗ в проявлении НТСП сплава Al-Mg-Mn, которые в процессе деформации поддерживают устойчивость НС состояния, сдерживают укрупнение зерен за счет уменьшения как энергии границ зерен, так и их подвижности, что оказывает положительное влияние на пластичность.

Таким образом, в термически неупрочняемом сплаве Al-Mg-Mn наблюдается проявление высокоскоростной НТСП (скорость деформации до  $10^{-2}$  с<sup>-1</sup>) при температуре 300 °C, которая осуществляется путем сочетания кооперативного ЗГП и ВДС, затрудненного внутризеренными наночастицами. ВДС способно обеспечить аккомодацию КЗГП в тройных стыках, что маловероятно для механизма миграции ГЗ из-за формирования неоднородных зернограницых сегрегаций и указанного сочетания скорости деформации и температуры.

Другими представителями Al сплавов, легированных Mg, и не содержащих Zn, являются широко используемые в России и за рубежом сплавы систем Al-Mg-Si, которые, как и сплавы системы Al-Cu-Mg в мелкозернистом состоянии не склонны к проявлению СП в серийных технологиях. Содержание Mg в этих сплавах не превышает 1,5 вес.%. С учётом уже полученных результатов, интересной представляется задача изучения особенностей перераспределения атомов легирующих элементов в результатеnanoструктурирования этих сплавов и возможности реализации СП течения. Проявление эффекта НТСП в сплавах этих систем позволило бы повысить эффективность методов получения из них деталей сложной формы.

## ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ СЕГРЕГАЦИЙ АТОМОВ Mg, Cu И НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НА РЕАЛИЗАЦИЮ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ В СПЛАВАХ СИСТЕМ Al-Mg-Si И Al-Cu-Mg

В четвертой главе рассмотрено изменение кинетики распада пересыщенного твердого раствора с образованием вторичной фазы и сегрегаций атомов легирующих элементов по границам зерен Al в процессе деформационно-термической обработки, включающей ИПД, термически упрочняемых НС сплавов систем Al-Mg-Si и Al-Cu-Mg, которые не склонны к проявлению СП в мелкозернистом состоянии. Описано механическое поведение при пониженных температурах, а также определены особенности механизма СП.

Все результаты отражены в оригинальных публикациях в соавторстве [124-148].

Привлекательными объектами для исследования СП поведения являются сплавы системы Al-Mg-Si, которые обладают сбалансированным сочетанием прочности, формуемости, свариваемости, коррозионной стойкости, малого веса и низкой стоимости [85,149]. Относительно недавно сплав 6013 системы Al-Mg-Si с размером зерен 5-10 мкм продемонстрировал СП поведение с максимальным удлинением до разрушения 375 % при температуре 540 °C: максимальная скоростная чувствительность  $m=0,5$  установлена при скорости  $5 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> [150,151]. Легирование Ni, Sc и Zr сплава 6013 позволило снизить диапазон температур до 440–520 °C и повысить скорости деформации  $10^{-3} – 10^{-2}$  с<sup>-1</sup> реализации СП, удлинение до разрушения составили 350–480 % [152,153]. Однако высокие температуры СП деформации привели к деградации мелкозернистой структуры и, следовательно, к значительному снижению прочностных характеристик в конечных изделиях, что ограничивает потенциал сплавов системы Al-Mg-Si для промышленного применения, например, формовки в условиях СП.

Другие исследователи [154] сообщили об эффекте СП сплава 6063 системы Al-Mg-Si с размером зерен менее 1 мкм, полученного методом ARB-прокатки, установлена реализация СП при температуре 300 °C в интервале высоких скоростей от  $5 \times 10^{-3}$  до  $5 \times 10^{-1} \text{с}^{-1}$ , напряжение течения составили 40 МПа и достигнуто максимальное удлинение 270 %. Авторы предположили, что возникновение такой однородной деформации (или СП) при 300 °C связано с динамическим возвратом. Повышение температуры СП деформации до 350 °C, несмотря на низкие скорости СП деформации  $5 \times 10^{-2} \text{с}^{-1}$ ,  $5 \times 10^{-3} \text{с}^{-1}$  и высокое удлинение, привело к микроструктурной нестабильности [155].

Между тем образование НС состояний в сплавах Al-Mg-Si за счет изменения кинетики распада твердого раствора с образованием вторичных фаз и сегрегаций атомов легирующих элементов по границам Al зерен приводит к уникальному сочетанию повышенных свойств, таких как прочность, пластичность и электропроводность относительно мелкозернистых аналогов [124-135].

Повышенный интерес проявлен и к обработке высокопрочных сплавов системы Al–Cu–Mg. Группа под руководством G. Sha исследовали в сплаве 2024 системы Al-Cu-Mg образование кластеров и сегрегаций атомов Cu в процессе отжига при 170 °C, применяемого для повышения прочностных свойств (T6) [156]. В сплаве присутствуют незначительное количество оксидов, равноосные кластеры атомов меди, зоны ГП и выделения S-фазы [156].

В работе [157] показано, что формирование УМЗ структуры с размером зерна 150 нм в сплаве 2024 системы Al-Cu-Mg методом КВДкт позволило достичь не только предела прочности более 1000 МПа, но и удлинений до разрушения 400 % при температуре деформации 400 °C и скорости деформации  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Авторы [157] полагают, что уровень свойств в исследуемом материале достигается за счет измельчения зерна, высокой плотности дислокаций и частиц Т-фазы  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  и Sфазы  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ , контролирующих интенсивность динамического возврата и рекристаллизации.

Задачей четвертой главы поставлено систематическое исследование структурно-фазового состояния с образованием сегрегаций атомов легирующих

элементов на ГЗ и вторичных фаз в сплавах системы Al-Mg-Si и системы Al-Cu-Mg с содержанием Mg до 1,5 вес. %, в результате ИПД и последующей низкотемпературной деформации.

#### **4.1 Особенности фазовых превращений в наноструктурированных сплавах системы Al-Mg-Si в процессе низкотемпературной деформационно-термической обработки**

С целью расширения диапазона размера зерен и структурных состояний формирование УМЗ структуры методами ИПД проводились на двух сплавах 6061 и 6060 системы Al-Mg-Si с содержанием Mg и Si (Таблица 4.1). Для получения пересыщенного твердого раствора легирующими элементами и максимального измельчения размера зерен в результате последующей интенсивной пластической деформации исходные заготовки сплавов подвергали отжигу при температуре  $530\pm5^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа с последующим охлаждением в воде [85].

В сплаве 6061 (далее Al-Mg-Si-Cu) содержание Mg и Si выше, чем в сплаве 6060, что делает его прочнее и долговечнее. В сплавах 6101 и 6060 (далее Al-Mg-Si) эти элементы содержатся в меньшем количестве, что делает их более пластичными. Содержание Cu в сплаве Al-Mg-Si-Cu приводит к более высокой плотности игольчатых полукогерентных выделений (кластеров Mg и Si) [85, 149].

Таблица 4.1. Химический состав сплавов системы Al-Mg-Si

Сплав	Содержание химических элементов, вес.%. Основа - Al						
	Mg	Si	Ti <sub>6060</sub>	Mn/Cu <sub>6061</sub>	Zn	Fe	Cr
6060	0.60±0.01	0.60±0.01	0.10±0.01	0.10±0.01	0.15±0.01	0.20±0.01	0.50±0.01
6101	0.59±0.01	0.54±0.01	0.05±0.01	0.05±0.01	0.15	0.07±0.01	-
6061	1.00±0.01	0.70±0.01	-	<b>0.15±0.01</b>	-	0.30±0.01	0.20±0.01

Часть образцов сплавов 6060 и 6061 методом КВД<sub>кт</sub>, 10 оборотов [128,135-138]; другая часть образцов размером  $\varnothing18\times110$  мм подвергнута 4 циклам

обработки при 100 °С методом РКУП в параллельных каналах (РКУП-ПК<sub>100</sub>) [124-127, 129-134, 142] по режиму *Bc* на установке, имеющей оптимальную геометрию с углом пересечения каналов  $\Phi=100^\circ$  [37]. При этом за 1 цикл величина *e* согласно [37] составляла ~2.02.

Испытания на растяжение проводили с помощью испытательной системы INSTRON 5982 в диапазоне скоростей деформации  $10^{-2} \dots 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Размер образцов для испытаний на растяжение составлял  $3.2 \times 1.1 \times 0.6$  мм<sup>3</sup>.

Параметры микроструктуры анализировали с использованием метода дифракции обратного рассеяния электронов (ДОРЭ), СЭМ с полевой эмиссионной пушкой FEI Quanta 600, оснащенном программным обеспечением TSL OIMTM. Карты ориентации получали для каждого состояния материала с размером шага сканирования 50 нм. Для повышения надежности полученных данных ДОРЭ мелкие зерна, содержащие 5 или менее пикселей, автоматически удалялись во время процедуры реконструкции зерна с помощью программного обеспечения MTEX, используемого для анализа ДОРЭ [158]. Из-за ограниченной угловой точности ДОРЭ границы с разориентацией ниже 2° исключены из рассмотрения. Порог МУГЗ и ВУГЗ составил 15°.

ПЭМ анализ показал, что в результате КВД<sub>кт</sub> сплава Al-Mg-Si сформирована однородная УМЗ структура со средним размером зерна  $180 \pm 10$  нм [136], коэффициент формы ( $K_\phi$ ) – 1,2 и преимущественно с ВУГЗ согласно анализу с помощью дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ) (Рисунок 4.1, 4.2) [138]. В структуре присутствуют выделения  $\beta''$ -фазы Mg<sub>2</sub>Si глобулярной формы размером 10-20 нм.

Согласно ДОРЭ, объемная доля ВУГЗ составила 91 %, максимальный угол разориентации ГЗ 50–60°, средний угол разориентации составил 37,2°, средний угол разориентации ВУГЗ составил 38,7° (Рисунок 4.2б). Внутри отдельных зерен также обнаружены скопления решеточных дислокаций (Рисунок 4.1б).

Исследования с помощью высокого разрешения ПЭМ и АПТ на микроскопе JEOL ARM-200F по оси зоны <001> дополнительно выявили локально несколько наномасштабных выделений формой диска/иглы (диаметр ~3 нм, толщина ~1 нм),

соотношение Mg/Si близко к единице, что соответствует  $\beta''$ -фазе  $Mg_2Si$  (Рисунок 4.3).

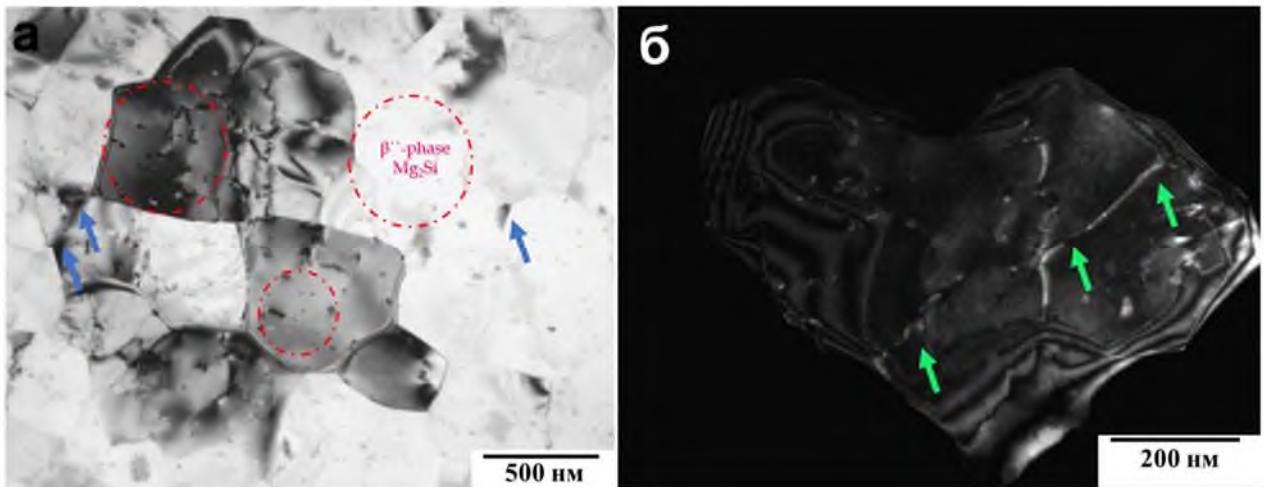


Рисунок 4.1 – Микроструктура НС сплава Al-Mg-Si после КВД<sub>КТ</sub>: светлопольное изображение, ПЭМ (а); наномасштабные выделения  $\beta$ -фазы  $Mg_2Si$  и дислокации (ПЭМ) (б) [138]

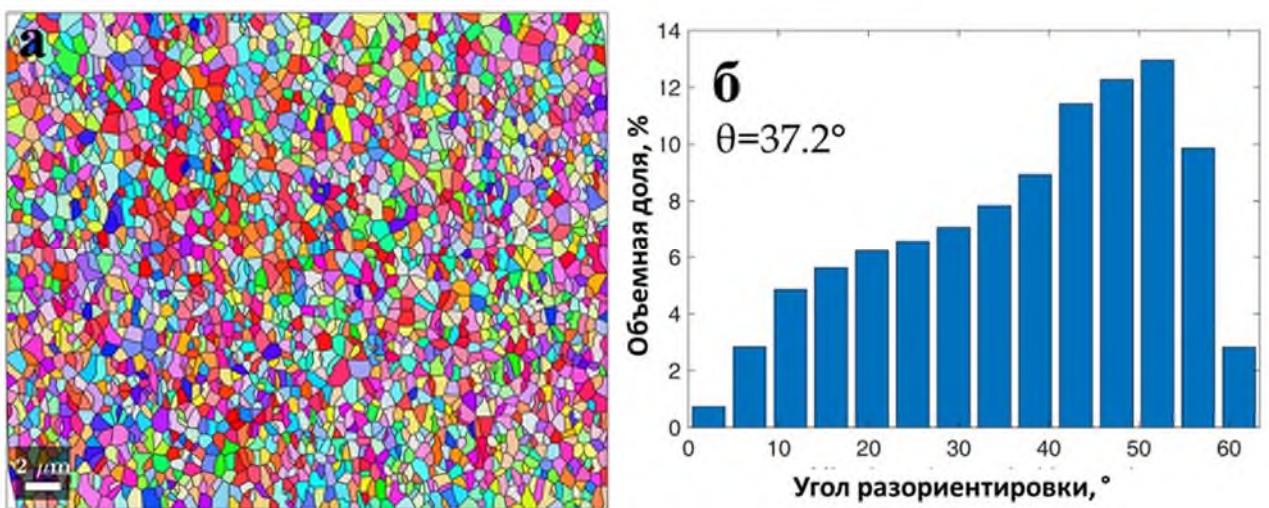


Рисунок 4.2 – Микроструктура НС сплава Al-Mg-Si после КВД<sub>КТ</sub>: карта ДОРЭ (поперечное направление) (а); распределение разориентации ГЗ (б) [138]

ПЭМ выявил отдельные наноразмерные частицы (размером менее 2 нм) внутри и на ГЗ (Рисунок 4.1б), которые идентифицированы как  $\beta''$ -фаза  $Mg_2Si$  (метастабильная модификация) [138]. Наномасштабные выделения обнаружены не во всех Al зернах, такие флюктуации могут быть вызваны сегрегациями атомов Mg и Si на ГЗ, а также гетерогенной скоростью зародышебразования.

С помощью АПТ измерено содержание Al, Mg и Si в разных зернах, среднее значение составило 0,67 ат.% Mg и 0,65 ат.% Si в интервале  $0,4 \text{ ат.}\% < \text{Mg} < 0,7 \text{ ат.}\%$  и  $0,3 \text{ ат.}\% < \text{Si} < 0,8 \text{ ат.}\%$ . Также обнаружена ГЗ, содержащая сегрегацию атомов Si и Mg (Рисунок 4.3г). Картрирование (Рисунок 4.3д,е) показывает, что локальная концентрация Si выше, чем Mg, примерно до 0,75 и 3 атомов/ $\text{nm}^2$  для Mg и Si, соответственно. Оценена концентрация Mg и Si на ГЗ:  $\Gamma_{\text{Mg}}=0.75$  и  $\Gamma_{\text{Si}}=3$  атома/ $\text{nm}^2$  соответственно. Доля  $X^{\Gamma_3}_i$  атомов  $i$ , необходимая для скопления атомов на ГЗ ( $\Gamma_i$ ), записывается как:

$$X^{\Gamma_3}_i = \Gamma_i V_{\text{ат}} S / (2V) \quad (4.1)$$

где  $S$  - средняя поверхность границы зерен,  $V$  – средний объем зерна,  $V_{\text{ат}}$  – средний атомный объем в структуре Al ( $V_{\text{ат}} \sim 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^3$ ) [135].

Если предположить, что зерна сферические, то отношение поверхности к объему  $S/V$  записывается как  $6/d$ , где  $d$  – диаметр зерна. После КВД<sub>КТ</sub> средний диаметр зерна составляет  $d=180 \pm 10$  нм. В таких условиях можно оценить среднюю долю Mg и Si, которые сегрегировали на ГЗ, если все они покрыты одинаковым скоплением атомов. Согласно уравнению (4.1) установлено: 0,01 ат.%  $< X^{\Gamma_3}_{\text{Mg}} < 0,04$  ат.% и 0,04 ат.%  $< X^{\Gamma_3}_{\text{Si}} < 0,15$  ат.%.

Доля  $X^f_i$  атомов растворенного вещества  $i$  необходимая для образования этих частиц записывается как функция объемной доли  $F_v$  и средней доли магния и кремний  $i$  в частицах  $X^p_i$  [135]:

$$X^f_i = F_v X^p_i \quad (4.2)$$

По результатам АПТ установлено, что  $X^p_{\text{Mg}} \sim X^p_{\text{Si}} \sim 25$  ат.%. Кроме того, количество Mg и Si в твердом растворе демонстрирует некоторые колебания от одного зерна к другому с разбросом концентраций в диапазонах: 0,4 ат.%  $< \text{Mg} < 0,7$  ат.% и 0,3 ат.%  $< \text{Si} < 0,8$  ат.%. Таким образом, принимая во внимание сегрегации на ГЗ ( $X^{\Gamma_3}_{\text{Mg}} \sim 0,025$  ат.% и  $X^{\Gamma_3}_{\text{Si}} \sim 0,1$  ат.%), обеднение матрицы Mg и Si в результате распада твердого раствора находится в диапазоне  $\sim 0$  до 0,3 ат.%. Согласно уравнению (4.2) это приводит к  $0 < F_v < 1,2\%$ . Тогда плотность выделения  $N$  записывается как функция объемной доли  $F_v$  и среднего объема выделения  $V_p$  [135]:

$$N = F_v / V_p \quad (4.3)$$

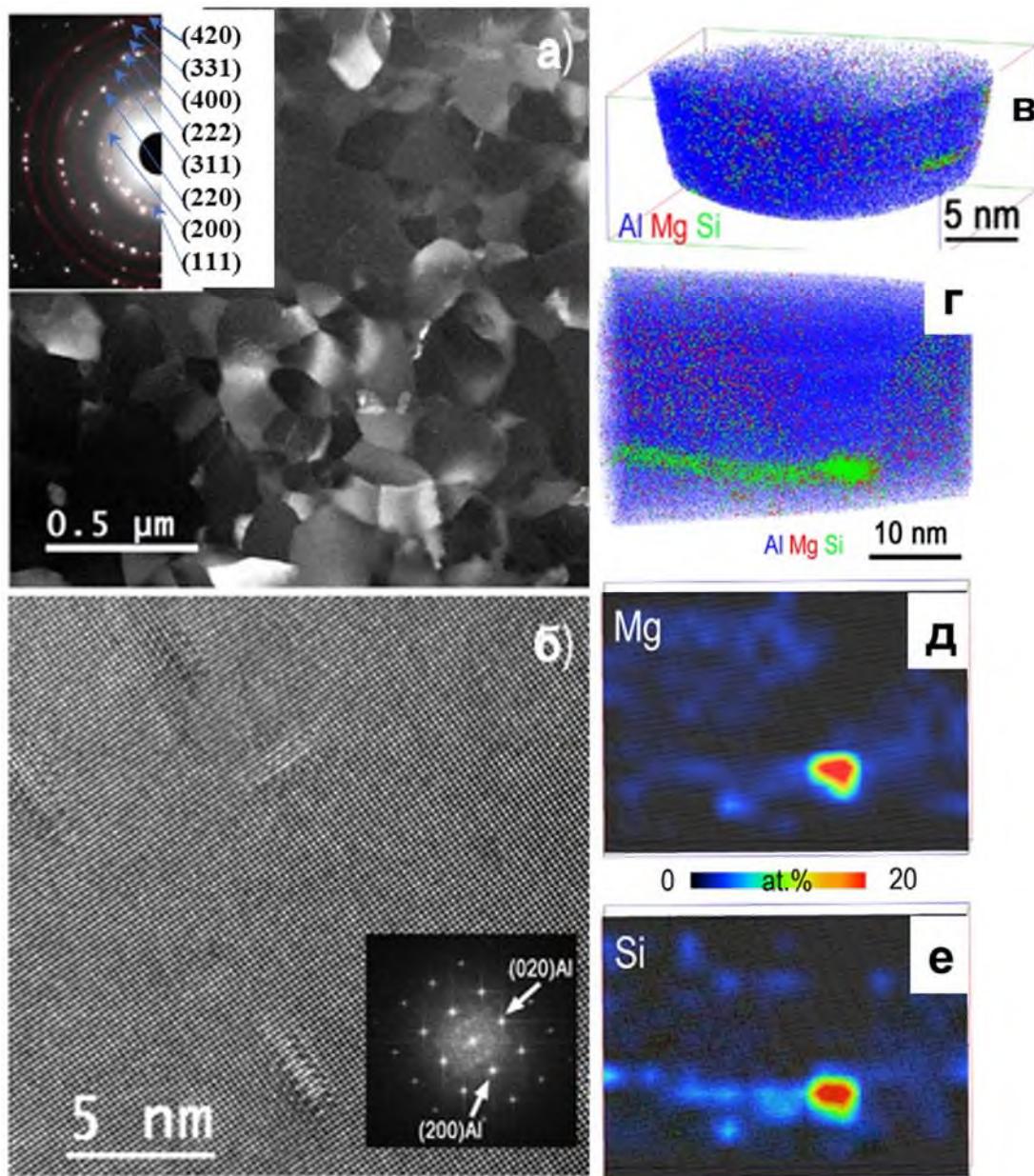


Рисунок 4.3 - Микроструктура сплава Al-Mg-Si после КВД<sub>КТ</sub>: СПЭМ, темное поле с электронограммой (а); ПЭМ, высокое разрешение в оси зоны Al <001>, показывающее дискообразные наномасштабные выделения  $\beta''$ -фазе Mg<sub>2</sub>Si вдоль направлений <100> и <010> (б); 3D-реконструкция объема, АПТ: наномасштабный и дискообразный кластер атомов Mg и Si (Al (синий), Mg (красный) и Si (зеленый)). Соотношение Mg и Si в этом выделении близко к единице (в); сегрегация атомов Mg и Si (Al (синий), Mg (красный) и Si (зеленый)) (г); 2D-карта сегрегации атомов Mg и Si, рассчитанные на ГЗ с объемом выборки  $2 \times 2 \times 2 \text{ нм}^3$  (д,е) [135]

Частицы имеют форму диска диаметром около 3 нм и толщиной 1 нм, таким образом  $V_p \sim 7 \text{ нм}^3$  согласно (4.3) это приводит к максимальной плотности  $N \sim 1.7 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ . Если предположить, что выделения распределены однородно, то среднее расстояние  $\lambda$  между частицами записывается:

$$\lambda = 1/N^{1/3} \quad (4.4)$$

Это приводит к  $\lambda > 8 \text{ нм}$ , хорошо согласуется с наблюдениями высокоразрешающим ПЭМ (Рисунок 4.3б).

Плотность глобулярных выделений размером менее  $< 10 \text{ нм}$  находится в диапазоне  $1 \times 10^{21}$  до  $5 \pm 10^{21}$ .

Формирование УМЗ структуры в результате обработки КВД<sub>КТ</sub> значительно увеличило предел прочности при одновременном снижении удлинения сплава Al-Mg-Si по сравнению с мелкозернистым аналогом (Таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Механические свойства НС сплава Al-Mg-Si [135,138]

Обработка / состояние	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	HV
Закаленное / крупнозернистое	$120 \pm 2$	$185 \pm 3$	$20,0 \pm 0,5$	$40,0 \pm 2$
T6 / мелкозернистое	$180 \pm 2$	$240 \pm 2$	$8,0 \pm 0,4$	$80,0 \pm 2$
КВД <sub>КТ</sub> / НС	$500 \pm 4$	$530 \pm 4$	$6,5 \pm 0,2$	$118,0 \pm 5$
КВД <sub>КТ</sub> + СП при $150 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{HC}^*$	$360 \pm 3$	$380 \pm 3$	$7,0 \pm 0,3$	$107,5 \pm 5$
*Пояснения в разделе 4.4				

Подобные УМЗ структуры получены в НС сплаве Al-Mg-Si-Cu, обработанном методом КВД<sub>КТ</sub>.

С целью расширения набора структур сформирована однородная УМЗ структура со средним размером зерна  $360 \pm 15 \text{ нм}$  в сплаве Al-Mg-Si-Cu с повышенным содержанием Mg и Si, а также наличием Cu в составе, с помощью обработки методом РКУП-ПК<sub>100</sub>, 4 цикла, (Рисунок 4.4).

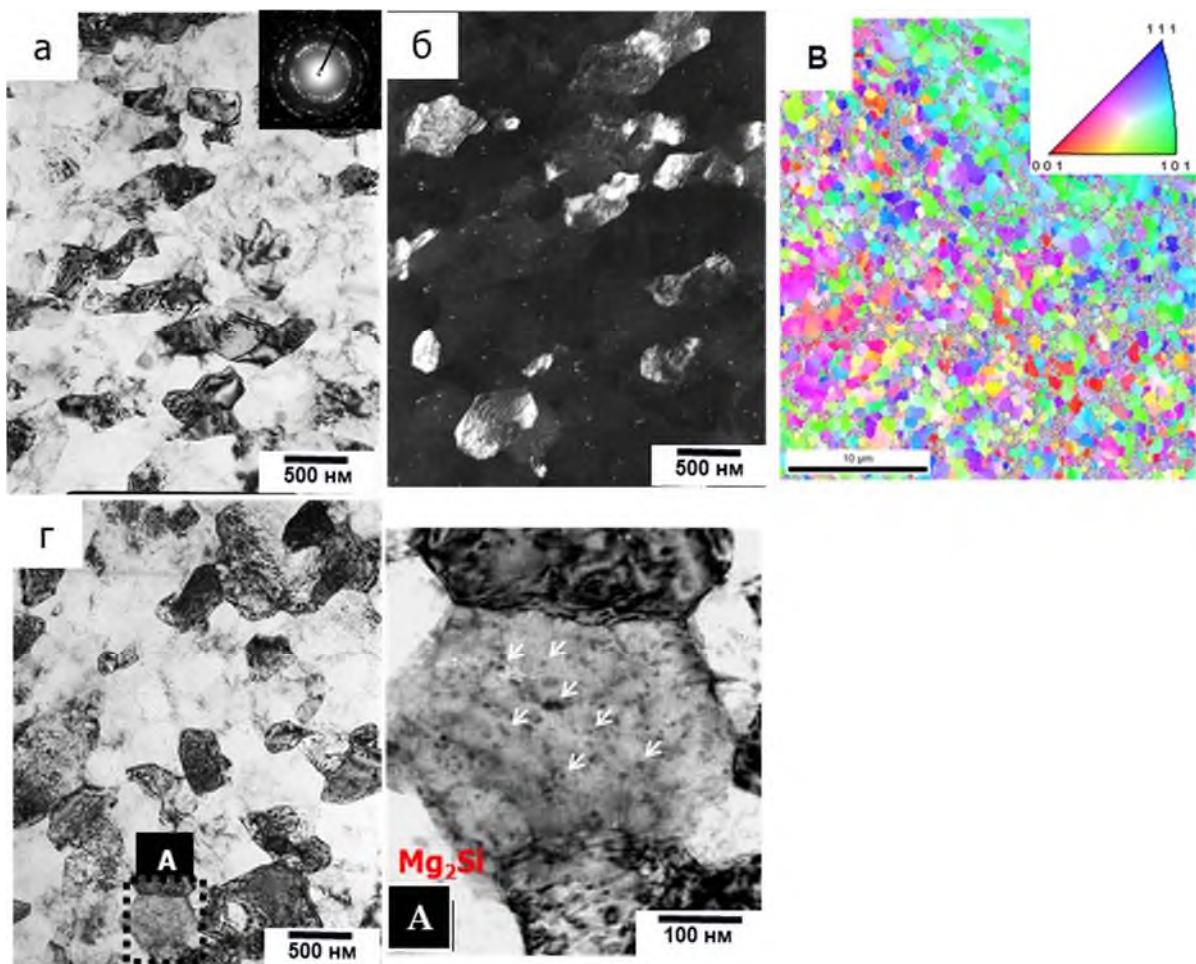


Рисунок 4.4 – Микроструктура НС сплава Al-Mg-Si-Cu после обработки РКУП-ПК<sub>100</sub>: в продольном сечении заготовки (а-в); в поперечном сечении заготовки (г); карта ДОРЭ (в). Участок А – дисперсные частицы β-фазы (Mg<sub>2</sub>Si), выделившиеся в процессе деформации [129, 132]

В продольном сечении заготовки зерна имеют несколько вытянутую форму вдоль направления сдвиговой деформации, размер зерен  $300 \pm 12$  нм, коэффициент формы  $K_{\phi}=1,4$  (Рисунок 4.4а,б). В поперечном же сечении заготовки преобладают зерна равноосной формы с преимущественно ВУГЗ, размер зерен  $380 \pm 20$  нм, коэффициент формы  $K_{\phi}=1,2$  (Рисунок 4.4г). Согласно анализу ДОРЭ объемная доля ВУГЗ в продольном сечении заготовки составила 39,5 %.

В результате 4 циклов РКУП-ПК<sub>100</sub> формирование в сплаве УМЗ структуры сопровождается снижением  $\rho_d \sim 1.8$  раза, а также значительным уменьшением величины  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  и ростом  $D_{OKP}$ , по сравнению с соответствующими характеристиками материала после первого цикла обработки (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Характеристики структуры сплава Al-Mg-Si-Cu (PCA) [129, 134]

Обработка	$D_{OKP}$ , нм	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ , %	$a$ , Å	$\rho_\delta$ , $\text{м}^{-2}$
Закалка с 530 °C	-	-	$4.0535 \pm 0.0001$	-
T6 <sup>1</sup>	-	-	$4.0531 \pm 0.0001$	-
1 цикл РКУП-ПК	$89 \pm 14$	$0.14 \pm 0.02$	$4.0520 \pm 0.0002$	$\sim 1.9 \times 10^{14}$
4 цикла РКУП-ПК	$106 \pm 10$	$0.10 \pm 0.01$	$4.0506 \pm 0.0001$	$\sim 1.1 \times 10^{14}$

<sup>1</sup> – закалка с температуры 530 °C в воду + ИС при температуре 160 °C, 12 ч.

Электронно-микроскопические исследования также позволили установить, что в результате 4 циклов РКУП-ПК, сопровождающегося динамическим распадом твердого раствора, в НС сплаве Al-Mg-Si-Cu образуются дисперсные выделения вторичной упрочняющей фазы Mg<sub>2</sub>Si размером 4-6 нм как по Г3, так и в теле зерен (Рисунок 4.4, области А и В). Существенное уменьшение параметра кристаллической решетки сплава ( $a$ ), установленное методом PCA (Таблица 4.3), свидетельствует о том, что распад твердого раствора начался уже в результате первого цикла РКУП-ПК.

Столь значительное ускорение распада является результатом активизации диффузии в материале, вызванной как повышением концентрации вакансий  $C_V \approx 1.0 \times 10^{-4}$  [159] и  $C_V \approx 7.5 \times 10^{-5}$  [160], так и увеличением их подвижности в ходе ИПД. Кроме того, определенный вклад в образование вторичной фазы вносят и дислокации, которые, как известно, в процессе своего движения при деформации способны захватывать атомы легирующих элементов и переносить их к местам формирования выделений.

Дополнительные исследования методом АПТ образцов НС сплава Al-Mg-Si-Cu (Рисунок 4.5), обработанных РКУП-ПК<sub>100</sub> установили, что после закалки в воду наблюдается равномерное распределение атомов всех легирующих элементов (Mg, Si, Cu) в Al матрице (Рисунок 4.5а).

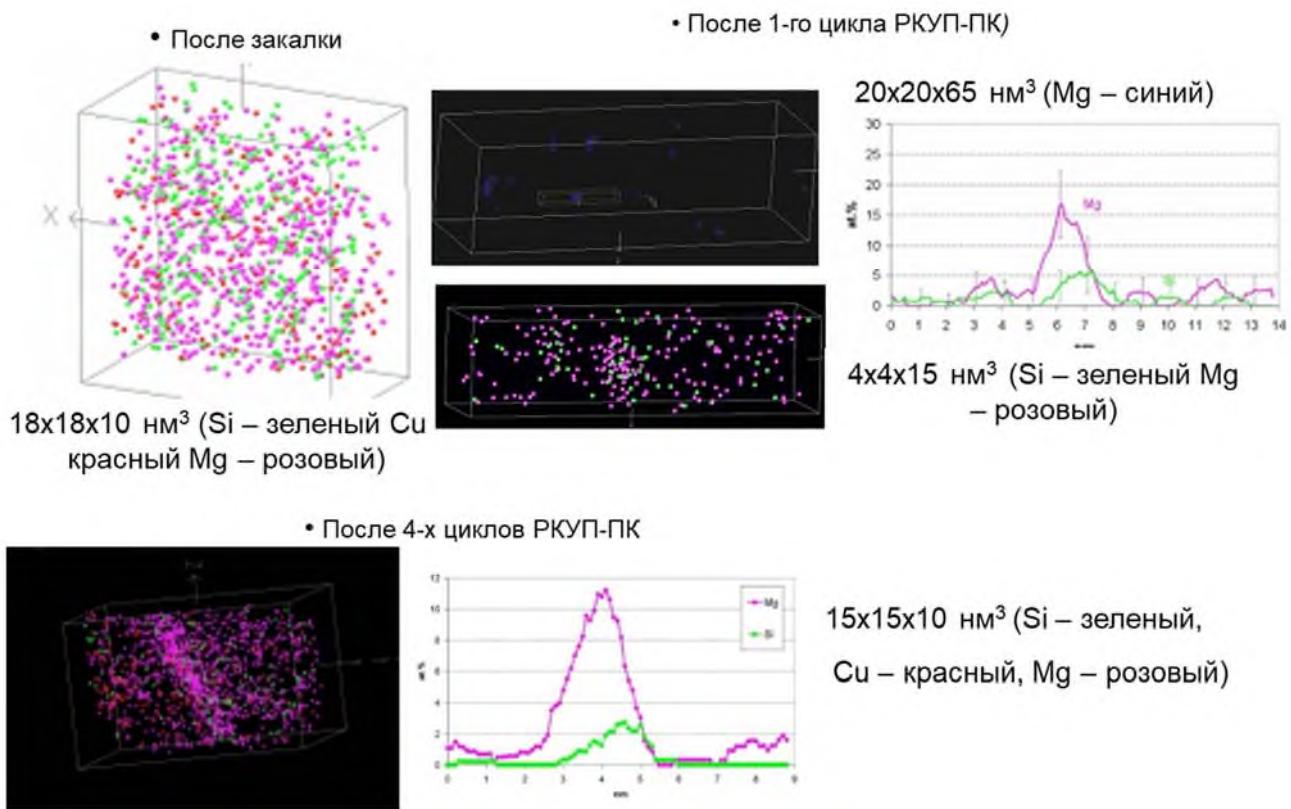


Рисунок 4.5 – Распределение атомов Al, Mg и Si в НС сплаве Al-Mg-Si-Cu после: закалки с температурой 530 °C, после обработки РКУП-ПК<sub>100</sub>: 1 цикл; 4 цикла. Mg – розовый, Si – зеленый, Cu – красный (АПТ) [161]

В результате первого цикла РКУП-ПК<sub>100</sub> образовались скопления атомов Mg и Si размером 2-3 нм (Рисунок 4.5б). Обнаруженные в материале выделения имеют форму и размеры, аналогичные зонам Гинье-Престона, образующимся в сплавах системы Al-Mg-Si после закалки в процессе естественного старения [85]. В результате 4 циклов РКУП-ПК наряду с частицами стабильной  $\beta$ -фазы, обнаруженной при проведении ПЭМ анализа, в УМЗ структуре сплава выявлены наноразмерные сегрегации атомов Mg на Г3 (Рисунок 4.5в).

В результате обработки РКУП-ПК<sub>100</sub> в НС сплаве Al-Mg-Si-Cu микротвердость  $HV$  увеличилась с  $410 \pm 8$  МПа до  $1100 \pm 18$  МПа [129]. Для сопоставления также представлены данные испытаний сплава после упрочняющей термической обработки на максимальную прочность (T6), выполненной по стандартному режиму [85]. Полученные результаты испытаний НС сплава Al-Mg-Si-Cu хорошо согласуются с изменениями его структуры. Однородная УМЗ структура, сформированная в сплаве Al-Mg-Si-Cu в результате 4 циклов РКУП-ПК<sub>100</sub>,

приводит к упрочнению материала, который демонстрирует значительное равномерное удлинение при КТ, которое составляет ~8 % (Рисунок 4.6).

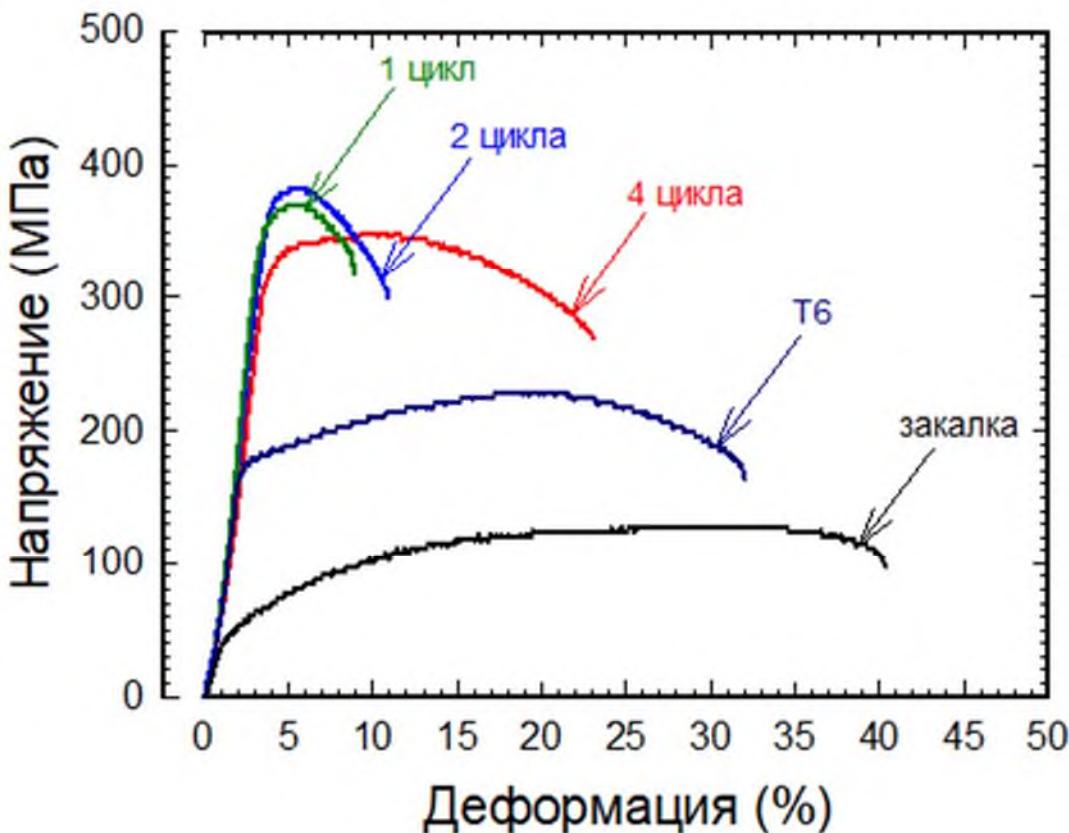


Рисунок 4.6 – Кривые растяжения образцов НС сплава Al-Mg-Si-Cu после стандартных обработок и после обработки РКУП-ПК<sub>100</sub> [129]

#### **4.2 Термическая стабильность и деформационное поведение наноструктурированных сплавов системы Al-Mg-Si**

Установлен интервал термической стабильности, твердость материала изменяется незначительно вплоть до температур 250 °C и при 300 °C снижается практически до уровня, характерного для состояния после стандартной закалки Т6 (Рисунок 4.7). Разупрочнение связано с увеличением размера зерен, образовавшихся в результате деформации, и уменьшением плотности дефектов.

Подобные результаты термической стабильности получены на всех исследуемых сплавах системы Al-Mg-Si (Рисунок 4.8) [131-133].

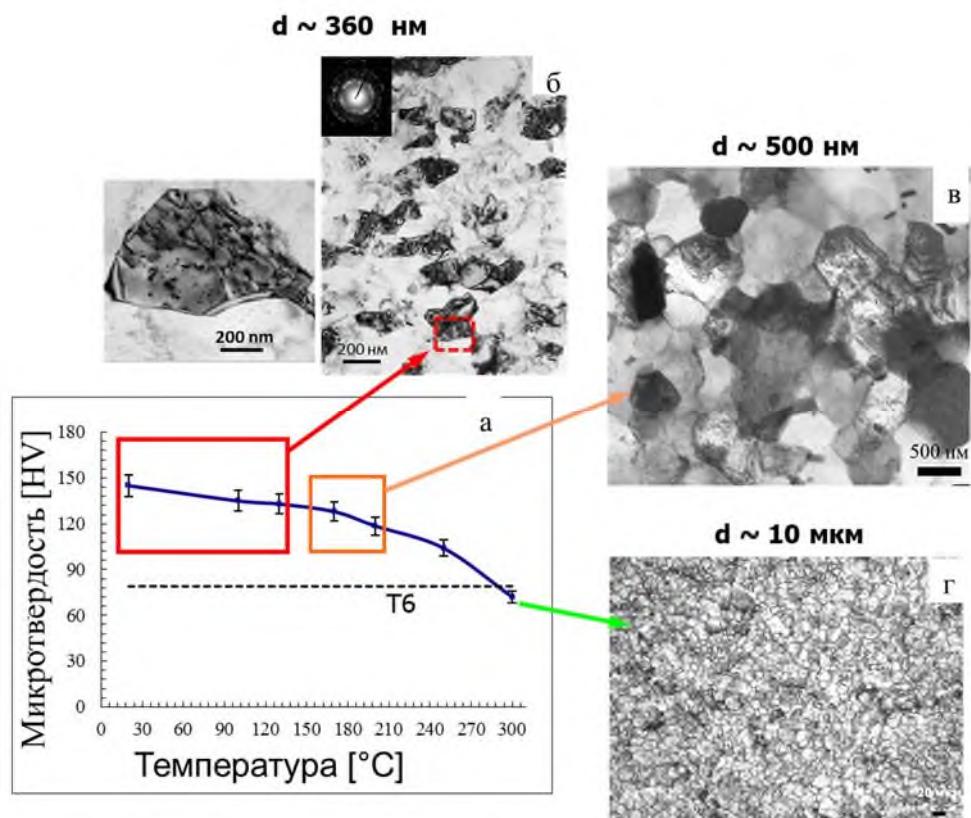


Рисунок 4.7 – Изменение микротвердости и микроструктуры НС сплава Al-Mg-Si-Cu (РКУП-ПК<sub>100</sub>) в результате отжигов в интервале температур 100-300 °C

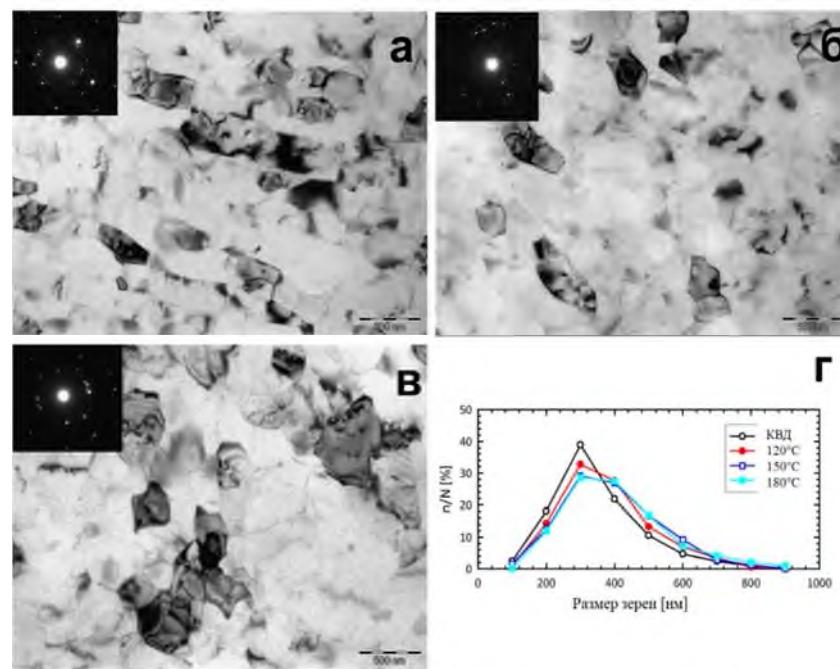


Рисунок 4.8 - Микроструктура после отжигов при температурах 120 (а), 150 (б) и 180 °C (в); гистограммы распределения зерен по размерам после отжигов при температурах 120, 150 и 180 °C (г) НС сплава Al-Mg-Si (КВДКТ)

После анализа термической стабильности в результате отжигов исследовано СП поведение в процессе механических испытаний при температурах 160 °C, 200 °C и 250 °C НС сплава Al-Mg-Si-Cu (РКУП-ПК<sub>100</sub>). На рисунке 4.9 представлены типичные кривые растяжения. С уменьшением скорости деформации пластичность материала увеличивается. Максимальные значения удлинения до разрушения (240 %) достигаются при скорости деформации  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Параметр скоростной чувствительности ( $m$ ) равен 0,31-0,32.

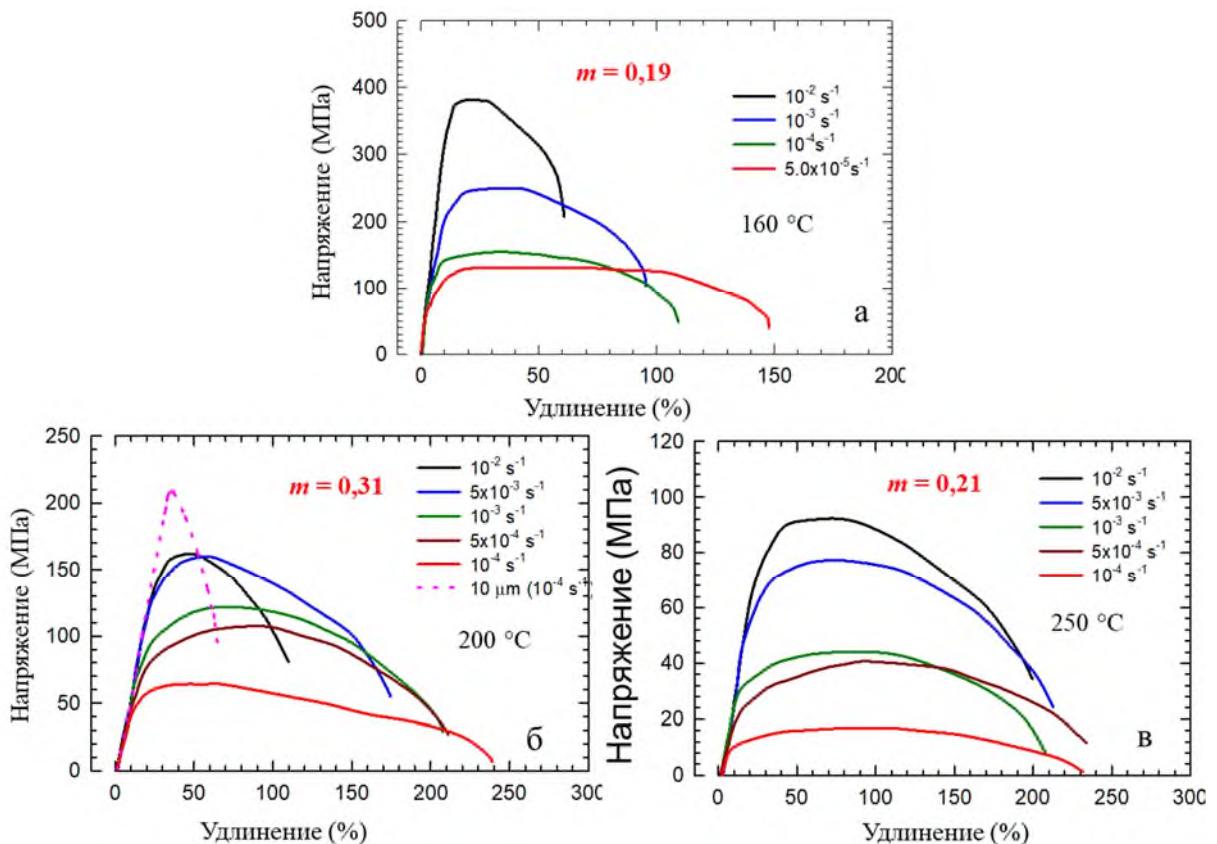


Рисунок 4.9 – Кривые растяжения образцов НС сплава Al-Mg-Si-Cu (РКУП-ПК<sub>100</sub>) при температурах: 160 (а); 200 (б) и 250 °C [136]

Для анализа механического поведения НС сплава Al-Mg-Si (КВД<sub>КТ</sub>) проведены испытания на растяжение при скорости деформации от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup>, при температурах 120, 150, 180 °C [137,138]. На рисунке 4.10 представлена зависимость напряжения течения и удлинения от скорости деформации по результатам статических испытаний НС сплава Al-Mg-Si; напряжения течения уменьшаются с увеличением скорости деформации и температуры [137].

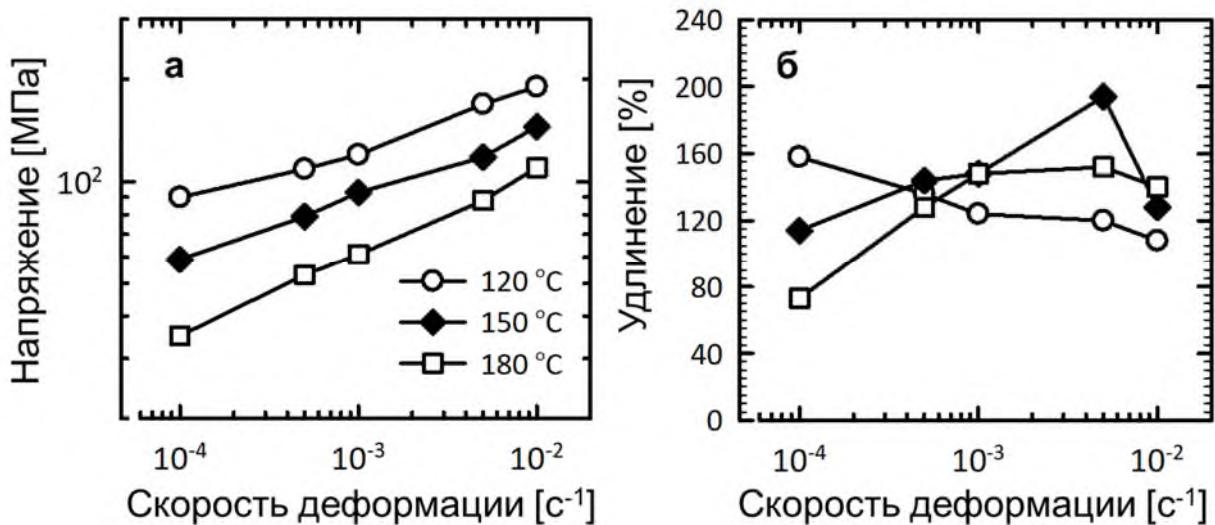


Рисунок 4.10 - Зависимость напряжения течения и удлинения от скорости деформации по результатам статических испытаний при 120, 150 и 180 °C НС сплава Al-Mg-Si (КВД<sub>КТ</sub>) [137]

Типичные кривые растяжения, полученные в результате механических испытаний при 120, 150 и 180 °C НС сплава Al-Mg-Si (КВД<sub>КТ</sub>), представлены на Рисунке 4.11а.

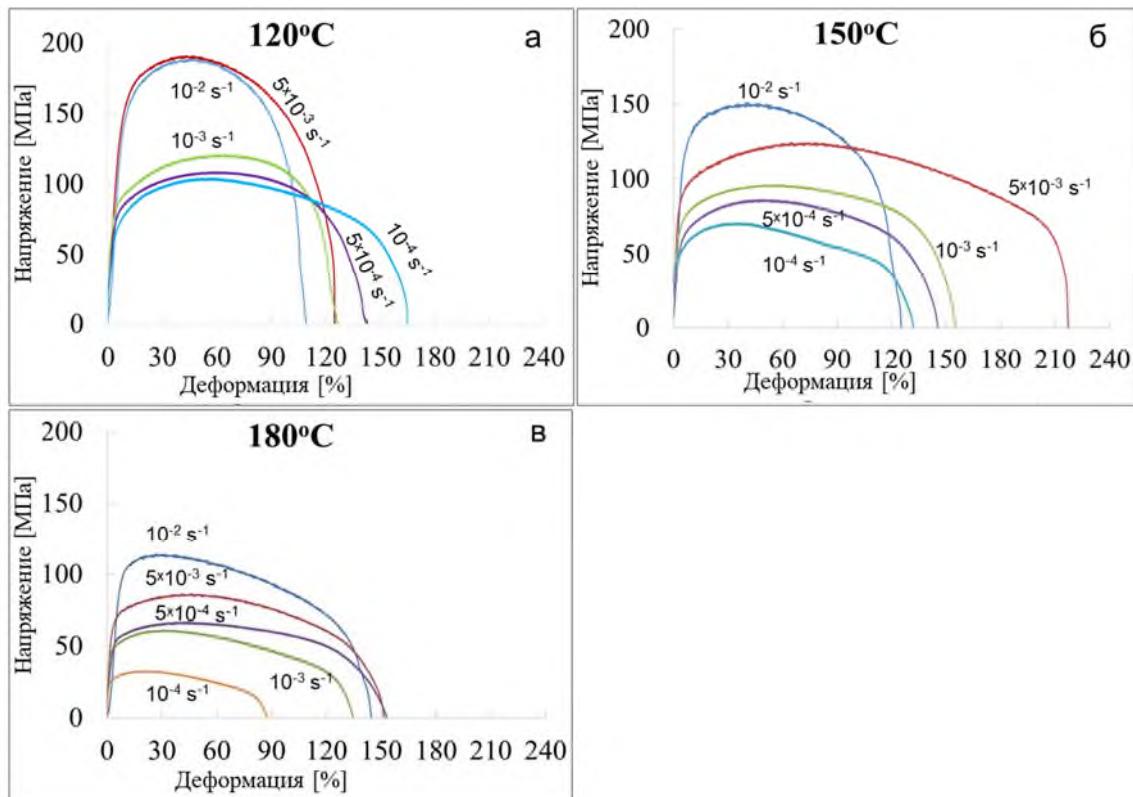


Рисунок 4.11 – Кривые растяжения образцов НС сплава Al-Mg-Si (КВД<sub>КТ</sub>) при: 120 (а); 150 (б); 180 °C (в) [138]

С уменьшением скорости деформации пластичность материала увеличивается, максимальные значения удлинения до разрушения 160 % достигаются при скорости деформации  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup>, параметр скоростной чувствительности ( $m$ ) равен 0,29. Повышение температуры испытания до 150 °C приводит к проявлению необычно высокоскоростной сверхпластичности: удлинения до разрушения 220 %, при этом напряжение течения сохраняется на достаточно высоком уровне при скорости деформации  $5 \times 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>, параметр скоростной чувствительности ( $m$ ) равен 0,32 (Рисунок 4.11б). Дальнейшее повышение температуры статических испытаний до 180 °C приводит к снижению пластичности до 150 % (Рисунок 4.11в). Максимальные удлинения достигаются при 150 °C при скорости деформации  $5 \times 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>. Параметр скоростной чувствительности ( $m$ ) равен 0,22. Следует отметить, что при 180 °C ярко выраженных максимумов пластичности нет.

Для всех случаев кривые характеризуются выраженным деформационным упрочнением и плавным снижением напряжения течения после достижения пиковых значений. Предполагается, что наблюдаемое деформационное упрочнение связано с ВДС, без стадии стационарного течения, как это наблюдалось в [36, 37].

#### **4.3 Анализ механизма низкотемпературной сверхпластичности наноструктурированного сплава Al-Mg-Si**

Для детального анализа механизма низкотемпературной деформации выбраны три состояния НС сплава Al-Mg-Si (КВД<sub>КТ</sub>) после деформации с режимами, при которых наблюдались максимальные удлинения и параметры  $m$  при каждой из температур испытаний. Исследования проведены на рабочей части образцов после механических испытаний помощью ДОРЭ (с торца рабочей части образца) и ПЭМ (с поверхности образца) согласно схеме на рисунке 4.12, в тех же плоскостях проанализирована структура на образце после КВД<sub>КТ</sub>.

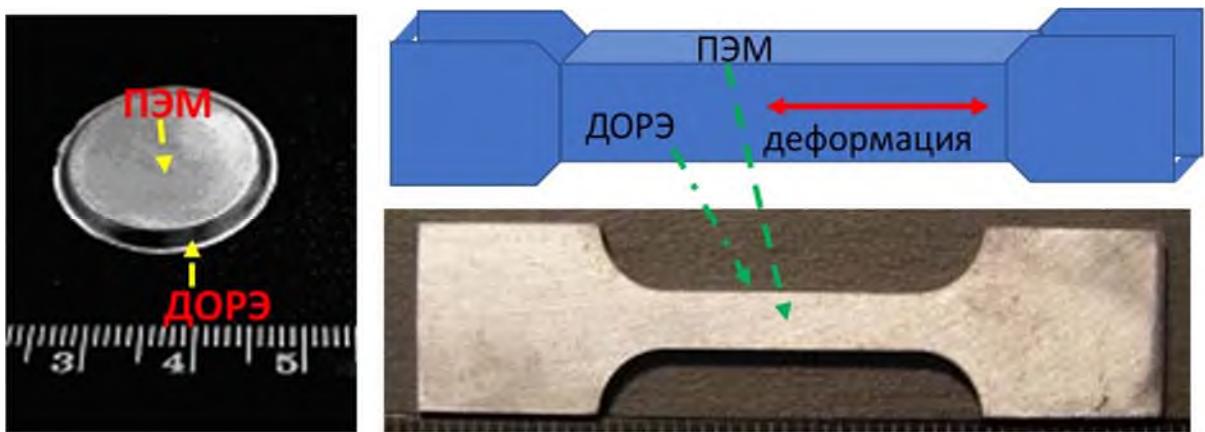


Рисунок 4.12 – Схема анализа структуры образца НС сплава Al-Mg-Si (КВДКТ) рабочей части образца после растяжения

Согласно [35, 36] высокая доля ВУГЗ в НС сплаве Al-Mg-Si в исходном состоянии предотвращает аномальный рост зерна (Рисунок 4.2в,г). Размер и форма зерна немного изменились после деформации растяжения (Рисунок 4.13). ДОРЭ анализ НС сплаве Al-Mg-Si после деформации при температуре 120 °C показал, что доля МУГЗ и ВУГЗ не изменилась, составив 9 и 91 % соответственно (Рисунок 4.14). Средний угол разориентации составил 37,1°, средний угол разориентации ВУГЗ составил 38,8°, значения углов разориентации ГЗ сместились ближе к диапазону 40-50°, средний размер зерна составил  $0,90 \pm 0,05$  мкм,  $K_{\phi}=1,3$  [138].

После деформации при температуре 150 °C доля МУГЗ увеличилась до 16 %, а доля ВУГЗ – до 84 % (Рисунок 4.14). Средний размер угла разориентации составил 34,9°, средний угол разориентации ВУГЗ – 34,5°, максимальные значения угла разориентации границ зерен находятся в диапазоне 50-60°, средний размер зерна составил  $0,8 \pm 0,05$  мкм,  $K_{\phi}=1,5$  (Рисунок 4.14в) [138].

Деформация при температуре 180 °C привела к уменьшению доли МУГЗ до 6 % и увеличению доли ВУГЗ – до 94 % (Рисунок 4.14д). Средний угол разориентации составил 38,6°, средний угол разориентации ВУГЗ составил 40,8°, пик угла разориентации границ зерен наблюдался при 45°, размер зерна составил  $0,95 \pm 0,05$  мкм,  $K_{\phi}=1,5$  (Рисунок 4.14д) [138].

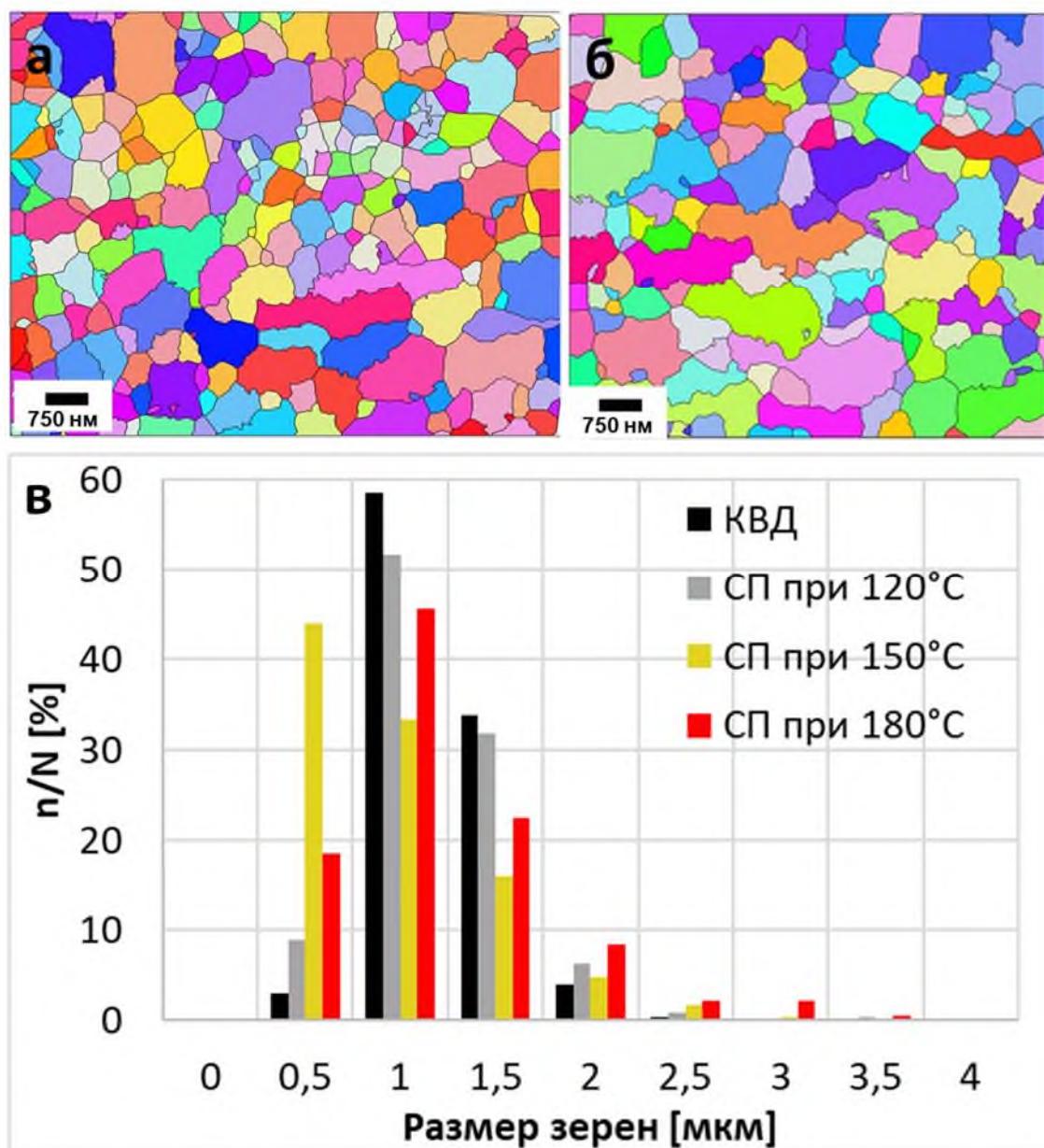


Рисунок 4.13 – Карты ДОРЭ образцов НС сплава Al-Mg-Si после деформации при 150 (а) и 180 °C (б). Гистограмма распределения зерен по размеру после КВД<sub>кт</sub> и после КВД<sub>кт</sub>+деформации при 120, 150 и 180 °C [138]

Хотя микроструктуры выглядят равноосными, количественный анализ ДОРЭ выявил наличие удлиненных зерен, разделенных МУГЗ. Типичные примеры показаны на рисунке 4.15, где МУГЗ с разориентацией менее 15° окрашены в белый цвет. Рисунок 4.15 показывает, что малоугловые границы субзерен разделяют более крупные удлиненные зерна, причем при температуре 150 °C в большей степени. Эти наблюдения предполагают, что кажущаяся

равноосная микроструктура могла развиться в результате разделения удлиненных зерен, что предполагает наличие интенсивного ВДС; это наблюдение согласуется с данными, недавно опубликованными в литературе [37-40].

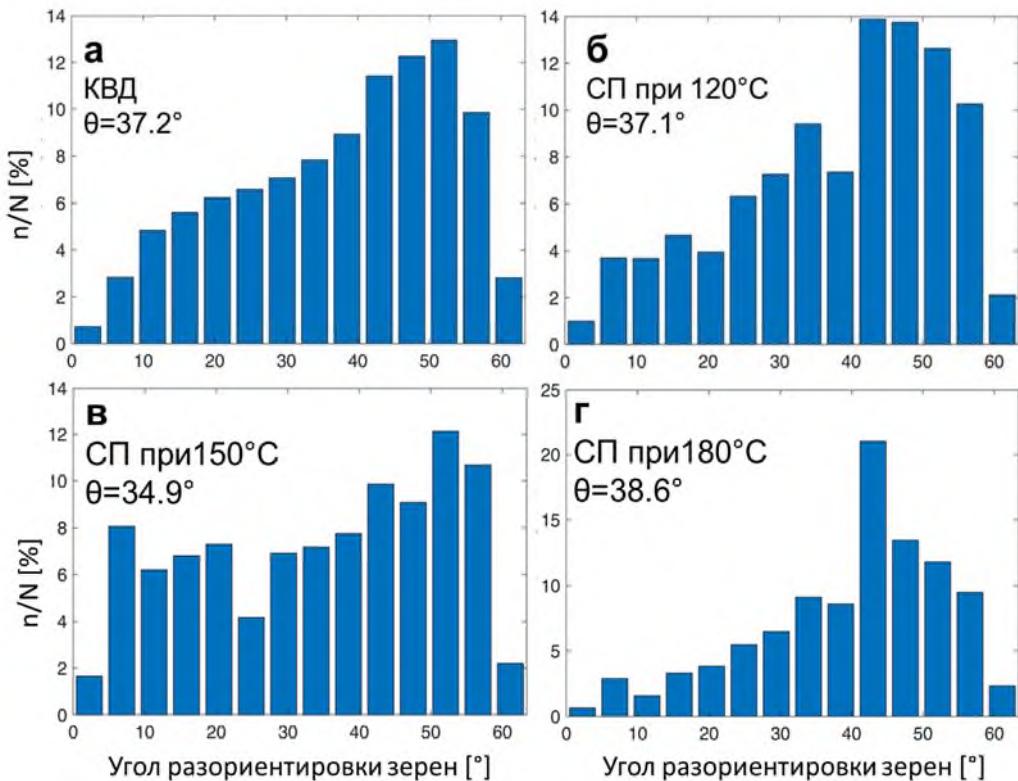


Рисунок 4.14 – Распределение углов разориентации ГЗ в зависимости от их объемной доли НС сплава Al-Mg-Si после: КВДкт (а); механических испытаний при температурах 120 (б); 150 (в) и 180 °C [138]

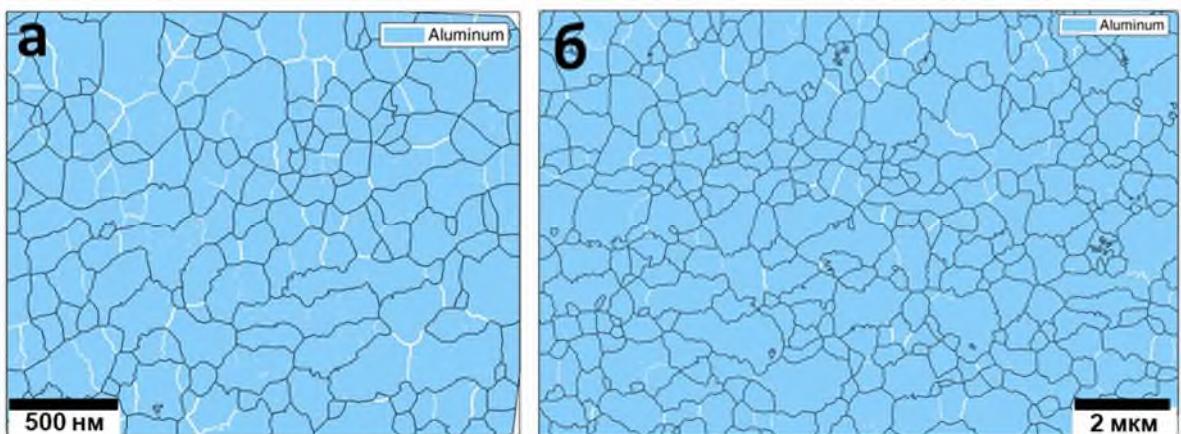


Рисунок 4.15 – Реконструкция границ зерен с помощью данных ДОРЭ, показывающая появление МУГЗ (белые линии) в микроструктуре рабочей части образца НС сплава Al-Mg-Si в результате деформации со скоростью деформации  $5 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  при температурах 150 °C (а) и 180 °C (б) [138]

С помощью анализа ПЭМ установлен распад твердого раствора в процессе деформации, который более выражен при температуре деформации 180 °C. Размер глобулярных вторичных выделений Mg<sub>2</sub>Si составил 10-15 нм после деформации при 120 °C, при 180 °C -15-25 нм (Рисунок 4.16а,в). При этом размер глобулярных частиц Mg<sub>2</sub>Si после деформации при 150°C составил 6-10 нм. Плотность решеточных дислокаций становилась выше с ростом температуры деформации.

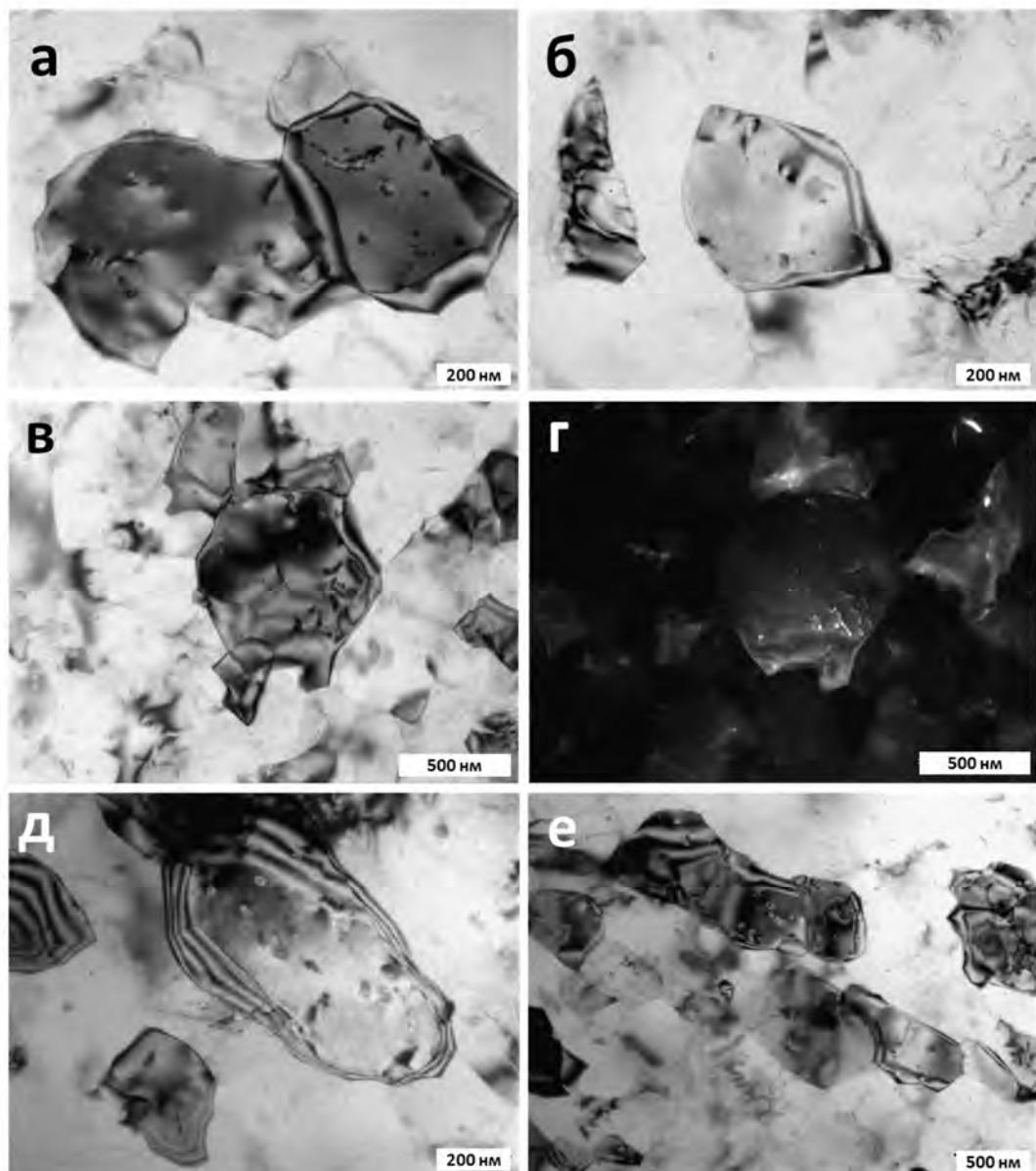


Рисунок 4.16 – Микроструктура НС сплава Al-Mg-Si, демонстрирующая выделения Mg<sub>2</sub>Si фазы и дислокации после деформации при: температурах 120 (а,б); 150 (в,г) и 180 °C (д,е) [138]

При анализе структуры не обнаружено значительного изменения размера зерен (Рисунок 4.17) в результате деформации при температурах 120, 150 и 180 °C. Самый узкий интервал размеров зерен 200...500 нм установлен в структуре после СП деформации при температуре 150 °C, при этом пик размера зерен после статического отжига при этой же температуре ниже, чем после СП деформации (Рисунок 4.17б).

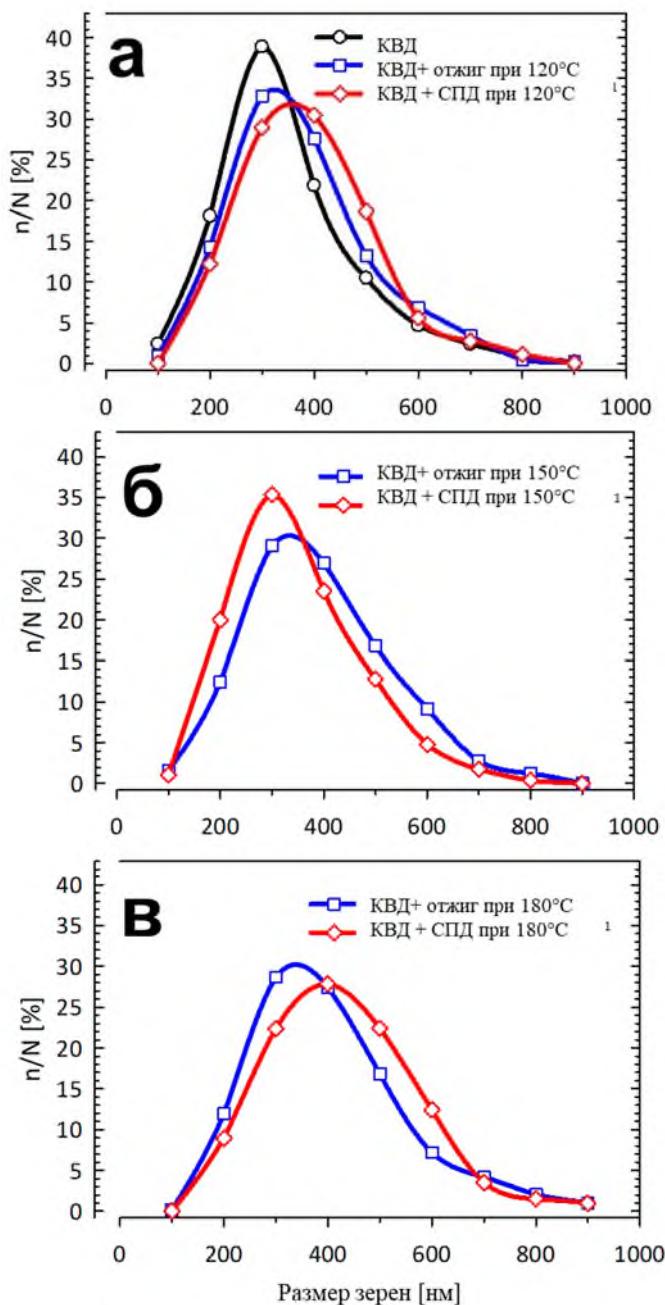


Рисунок 4.17 – Гистограммы распределения зерен по размерам после: КВД<sub>КТ</sub> (а), отжига и СП деформации при температурах: 120 (а), 150 (б) и 180 °C (в) [138]

Полюсные фигуры (111), рассчитанные по данным ДОРЭ, представляют локальную текстуру, сформированную в НС сплаве Al-Mg-Si в результате КВД<sub>кт</sub> и последующей деформации при температурах 150 и 180 °C (Рисунок 4.18). Для наглядности полюсные фигуры для НС состояния после КВД<sub>кт</sub> ориентированы так, чтобы были совмещены с направлением сдвига. Полюсные фигуры для НС сплава, полученного с помощью КВД<sub>кт</sub> (Рисунок 4.18а), демонстрируют особенности текстуры деформации с умеренной интенсивностью максимальной плотности полюсов (текстурный индекс, обозначающий отклонение от случайной текстуры, составил 2,47). Деформация при температурах 150 и 180 °C привела к заметному рассеянию текстуры, видимому на полюсных фигурах (Рисунок 4.18б,в), текстурный индекс снизился до 1,22 и 1,31, соответственно. Таким образом, деформация 150 и 180 °C приводит к развитию случайной текстуры. Этот процесс может быть вызван интенсифицированными некристаллографическими режимами деформации, такими как скольжение по Г3 или вращение границ зерен [138].

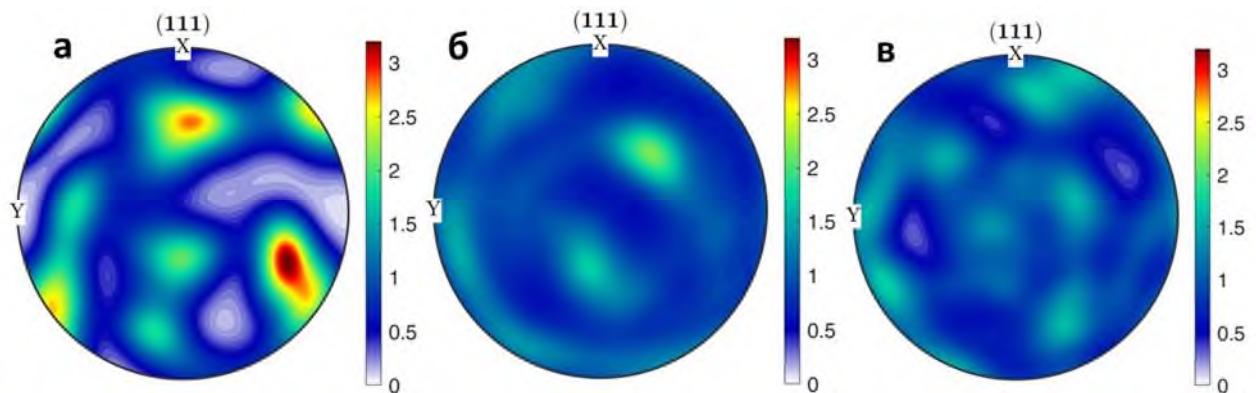


Рисунок 4.18 – Полюсные фигуры для НС сплава Al-Mg-Si, полученного в результате КВД<sub>кт</sub> (а) и после последующей деформации при температурах 150 (б) и 180 °C (в) [138]

#### 4.4 Влияние низкотемпературной деформации на механические свойства наноструктурированного сплава Al-Mg-Si

Микротвердость, измеренная после НТСП, согласуется с исследованиями микроструктуры. Более высокая микротвердость НС сплава Al-Mg-Si оценена после испытаний на растяжение: при  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $108\pm5\text{ HV}$ , в то время как при  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  она составила  $107\pm5\text{ HV}$ , а при  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $85\pm4\text{ HV}$ . Твердость после деформации при  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  снижается до уровня, характерного для крупнозернистого сплава, подвергнутого обработке Т6 (см. Таблица 4.2).

Для оценки прочности НС сплава Al-Mg-Si после низкотемпературной деформации проведены испытания на растяжение при КТ на образцах, подвергнутых предварительно 70 % деформации при температуре  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  со скоростью деформации  $5\times10^{-3}\text{ c}^{-1}$  (Рисунок 4.19, таблица 4.2).

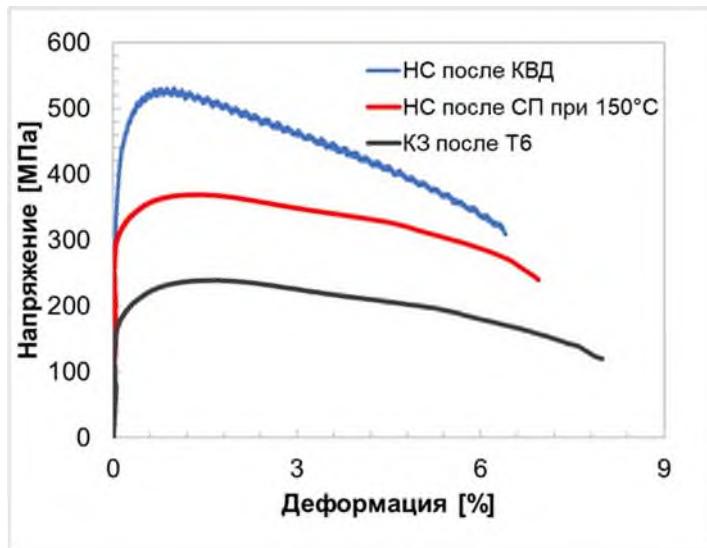


Рисунок 4.19 – Кривые растяжения при КТ для мелкозернистого сплава, обработанного Т6, и для НС сплава Al-Mg-Si в состояниях после КВД<sub>кт</sub> и после предварительной деформации при  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  [138]

Это состояние после низкотемпературной деформации выбрано как демонстрирующее максимальное удлинение до разрушения (220 %) и  $m=0,32$ . Для сравнения также представлены кривые растяжения для сплава Al-Mg-Si в мелкозернистом состоянии после термообработки Т6, которые показывают, что НС сплав Al-Mg-Si сохраняет высокую прочность  $380\pm3\text{ MPa}$  и пластичность  $7\pm0,3\%$  после низкотемпературной деформации, что открывает пути к разработке

высокопрочных изделий из сплавов системы Al-Mg-Si после формовки, что будет показано в 5 главе.

Как уже отмечено в предыдущих главах, скорость распада твердых растворов во время деформации сильно зависит от содержания типа легирующих элементов и температуры деформации и, таким образом, может быть связана с движущей силой зародышеобразования частиц вторичной фазы. На изменение кинетики распада твердого раствора также влияет значительно возросшая атомная подвижность в результате ИПД, что объясняется повышенной диффузией, вызванной вакансиями [159,160].

Для минимизации параметров, влияющих на процессы фазового превращения в процессе формирования УМЗ структуры, в начале проведено систематическое исследование на наномасштабном уровне эволюции структуры в процессе ИПД на примере модельного сплава Al-Cu. Сплавы системы Al-Cu являются базовыми для давно и широко используемых деформируемых сплавов Al-Cu-Mg, которые также, как и сплавы системы Al-Mg-Si не склонны проявлять СП поведение в мелкозернистом состоянии.

#### **4.5 Фазовые превращения в модельном наноструктурированном сплаве Al-Cu в результате низкотемпературной деформации**

На первом этапе исследования высокопрочных сплавов системы Al-Cu проанализирован распад пересыщенного твердого раствора с образованием частиц вторичной фазы и сегрегаций атомов Cu на ГЗ в процессе обработки КВД<sub>кт</sub> на примере модельного сплава Al-Cu. Результаты исследований поспособствуют анализу низкотемпературной деформации промышленных высокопрочных сплавов системы Al-Cu-Mg, с основным легирующим элементом Cu.

ПЭМ и СПЭМ анализ структуры проводили на JEOL-ARM200F, работающем при 200 кВ. СПЭМ с малым увеличением и ЭДС проводили помостью детектора JEOL JED-2300 с размером зонда 0,2 нм и углом сходимости 34 мрад. СПЭМ изображения в темном поле получены с углом рассеяния в

диапазоне 20–50 мрад, STEM-HAADF изображения получены с углом сбора электронов в диапазоне 50–180 мрад. Количественная оценка плотности распределения и объёмной доли частиц исследуемых областей выполнялась с помощью ПЭМ с энергетической фильтрацией фильтром Gatan Imaging (GIF Quantum). Карты с учетом толщины образца рассчитывали, используя длину свободного пробега электронов с энергией 200 кэВ в Al, равной 133 нм [162].

Кристаллографическую структуру частиц определяли с помощью электронной дифракции с параллельным пучком. АПТ исследования проводили с помощью энергокомпенсированного широкоугольного томографического атомного зонда (ECOWATAP) при 40 К с постоянным напряжением в диапазоне 3,5–11 кВ, долей импульсов 20% и частотой повторения импульсов 30 кГц. Трехмерные реконструкции и обработку данных проводили с помощью «программного обеспечения GPM 3D data» [145].

В модельном сплаве Al-Cu с содержанием меди 1,6 вес.% (далее Al-Cu) сформировано НС состояние с размером зерен  $300\pm20$  нм и регламентированным распределением выделившихся частицами в процессе КВД<sub>КТ</sub> с разным количеством оборотов ( $n=0.5, n=1, n=5, n=10$ ). (Рисунок 4.20) [145]. На начальной стадии деформации (до  $n=1$ ) большое количество кристаллических дефектов, возникающих в процессе пластической деформации (в основном, дислокаций), приводит к формированию УМЗ структуры (коэффициент формы зёрен составляет от 1 до 2) с МУГЗ, затем, при больших деформациях ( $n=5$ ), они постепенно преобразуются в ВУГЗ [163]. Частицы демонстрируют некоторые сложные формы, в основном расположены вдоль ГЗ и в тройных стыках, никаких других выделений не обнаружено. Динамический распад твердого раствора при КТ начинается на ранней стадии деформации ( $n=0.5$ ), далее средний размер частиц значительно уменьшается с 70 до 40 нм с увеличением степени сдвиговой деформации (Рисунок 4.21). Частицы, которые зародились и выросли на ранней стадии деформации, фрагментируются в процессе дальнейшей пластической деформации [145].

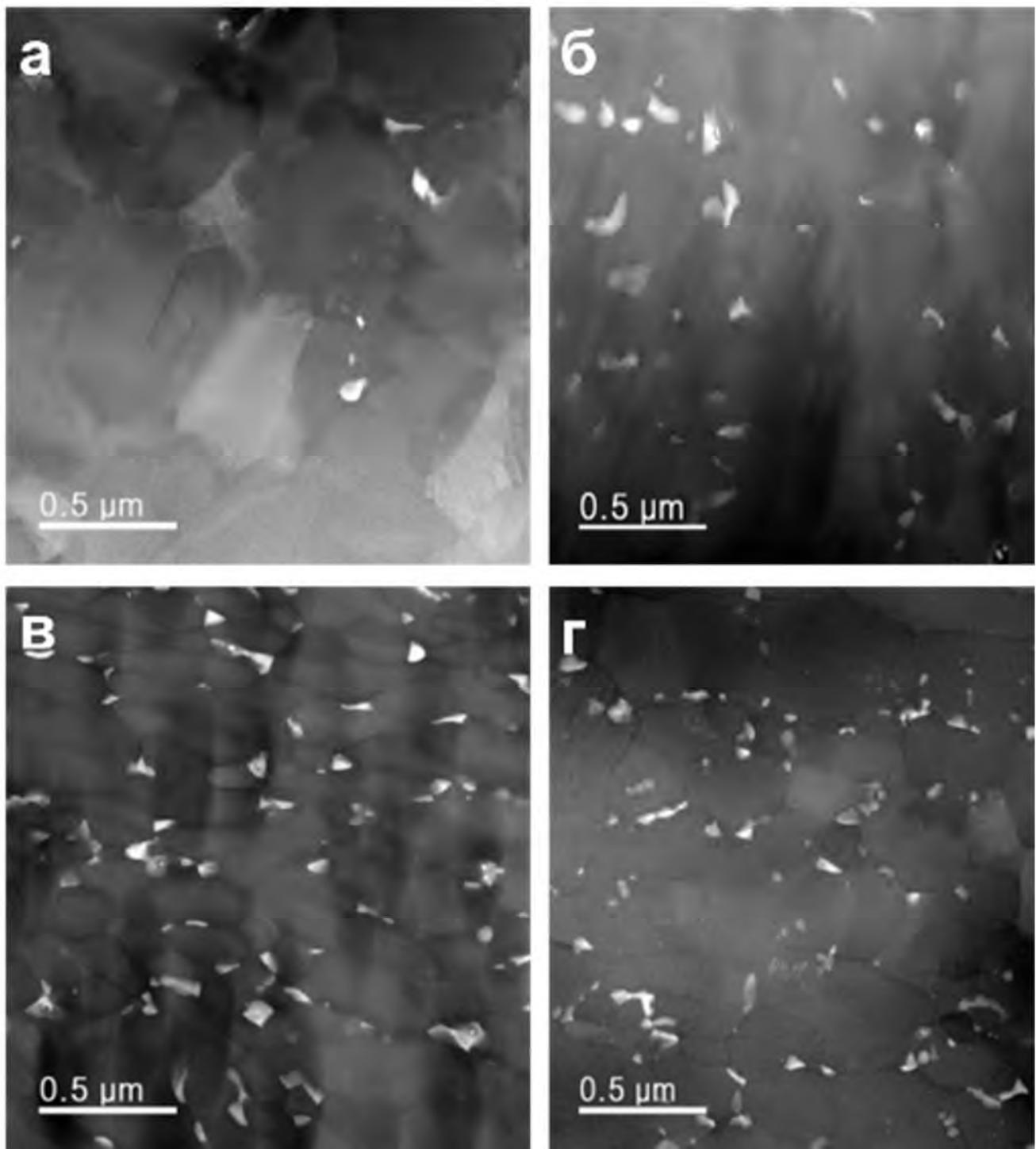


Рисунок 4.20 – Эволюция структуры сплава Al-Cu в результате КВД<sub>КТ</sub>:  $n=0.5$  (а),  $n=1$  (б),  $n=5$  (в) и  $n=10$  (г) [145]

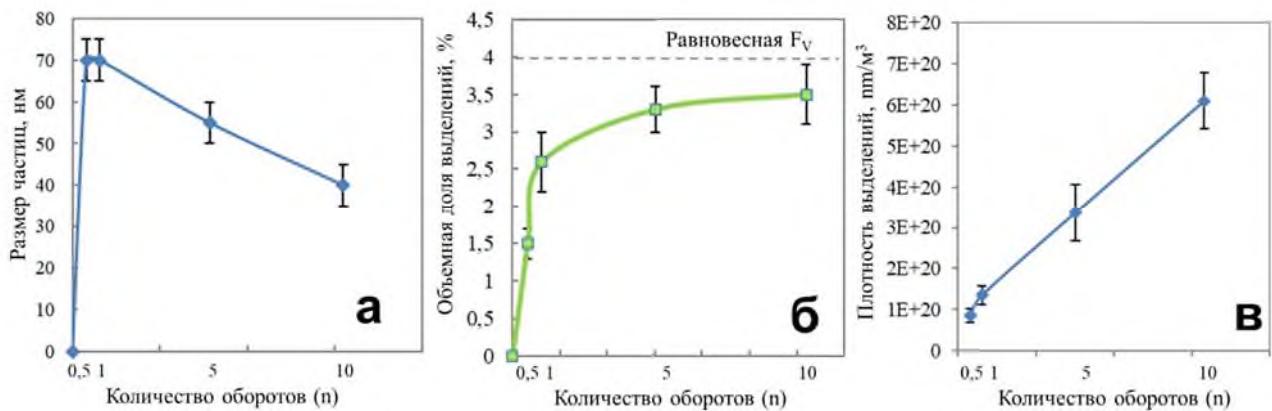


Рисунок 4.21 –Зависимости от сдвиговой деформации (КВДкТ): среднего размера частиц (а); изменения объемной доли частиц (б); плотности частиц (в) сплава Al-Cu. Пунктирная линия на (б) показывает объемную долю при КТ, рассчитанную для частиц со средней концентрацией Cu (20 ат.%) (измерено с помощью ЭДС и АПТ) [145]

С помощью электронной дифракции частицы идентифицированы как  $\theta$  и  $\theta'$  фаза CuAl<sub>2</sub>, а их состав измерен с помощью АПТ и ЭДС (Рисунок 4.22а). Профиль состава, рассчитанный для частицы, показывает содержание  $20 \pm 2$  ат.% Cu, что согласуется со значениями, полученными другими авторами для фазы  $\theta'$ -фазы CuAl<sub>2</sub> [22]. ЭДС установил, что 90 % частиц показали аналогичное содержание Cu (в диапазоне 17-23 ат.%), в то время как концентрация других частиц находилась в диапазоне от 30 до 35 ат.%, что ближе к ожидаемой стехиометрии. Изменение объемной доли частиц в зависимости от деформации сдвига демонстрирует резкое увеличение на ранней стадии деформации (до *n*=1), а затем стабилизируется (Рисунок 4.21б), что означает, что пересыщенный твердый раствор полностью распался.

Плотность частиц  $\theta$  и  $\theta'$  фазы CuAl<sub>2</sub> также увеличивается с уровнем сдвиговой деформации (Рисунок 4.21в). Однако, поскольку она связана как с объемной долей, так и с размером частиц, наклон кривой более устойчив.

Обнаружено, что некоторые ГЗ покрыты сегрегациями атомов Cu, типичный профиль состава, вычисленный вдоль ГЗ (Рисунок 4.22б) показывает ширину примерно 2 нм [145]. Если предположить, что атомы Cu находятся в

пределах одного атомного слоя на ГЗ (в соответствии со СПЭМ), то концентрация Cu на ГЗ, проанализированная в материале после  $n=0.5$  составляет около 80 % (т.е. 0,8 монослоя).

В работе [164] авторы утверждают, что зернограничная сегрегация атомов Cu, вызванная криогенной пластической деформацией, объясняется динамическим взаимодействием между атомами Cu со скользящими дислокациями. Сегрегация атомов Cu на ГЗ стабилизирует структуру [164].

С помощью СПЭМ анализа установлено, что сегрегации атомов Cu толщиной около 1 нм на ГЗ образуются во всех состояниях независимо от степени деформации (Рисунок 4.22). Анализ профиля линии ЭДС (Рисунок 4.22) подтверждает локальное обогащение Cu толщиной около 1 нм, однако на нее может влиять шероховатость или кривизна ГЗ и небольшая разориентация (т.е. не идеально параллельная электронному пучку). Одна из этих ГЗ ориентирована параллельно оси пучка с одним из зерен в оси зоны, что позволяет получить шкалу распределения Cu (Рисунок 4.22г).

Интенсивность, вычисленная на ГЗ, указывает на образование прослойки атомов меди толщиной  $0,4 \pm 0,1$  нм, что согласуется с результатами других авторов [165,166].

Зарождение относительно крупных глобулярных частиц (около 50 нм) стимулируется пластической деформацией при КТ, что подтверждается простыми оценками атомной подвижности. Эффективная длина пробега атомов при диффузии ( $\lambda$ ) Cu в Al рассчитана следующим образом [168]:

$$\lambda = (6 D_{06} t)^{1/2} \quad (4.5)$$

где  $t$  - время (10 мин), а  $D_{06}$  – коэффициент объемной диффузии Cu в Al указанный в [169], 6 – коэффициент, который зависит от геометрии кристаллической решетки (для большинства процессов в объеме материала, используется значение 6):

$$D_{06} = 4.4 \times 10^{-5} \exp \left[ -\frac{Q_b}{RT} \right] m^2/s \quad (4.6)$$

где  $Q_b$  — энергия активации (133,9 кДж/моль [170]),  $R$  — газовая постоянная и  $T$  — температура в Кельвинах.

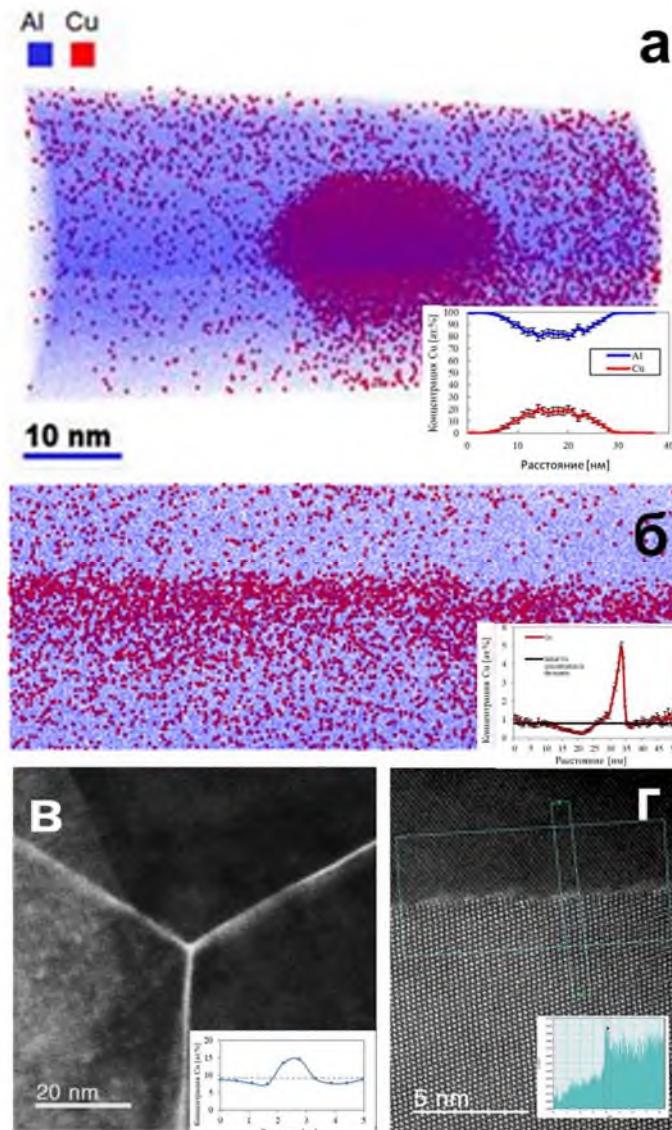


Рисунок 4.22 – Трехмерная реконструкция объема, проанализированного в НС сплаве Al-Cu после КВД<sub>КТ</sub>,  $n=0.5$ :  $\theta'$ -фазы CuAl<sub>2</sub> с соответствующим профилем состава, рассчитанного поперек частицы, частица содержит около 20 ат.% Cu (толщина объема выборки составляет 1 нм) (а); сегрегации атомов Cu на ГЗ (АПТ) (б); тройной стык и сегрегация атомов Cu на ГЗ после деформации  $n=0.5$  (СПЭМ) с анализом профиля линии ЭДС через ГЗ, показывающий локальное обогащение атомами Cu (в); изображение высокого разрешения ГЗ в НС сплаве Al-Cu в оси зоны <110> (внизу). Профиль интенсивности, рассчитанный по ГЗ (вставка), показывает сегрегацию атомов Cu толщиной около 0,4 нм (г) [145]

Учитывая возможное повышение температуры во время КВД до 50 °С, получаем  $\lambda < 1$  нм, что слишком мало для стимулирования зарождения крупных Cu частиц с высокой плотностью. При исследовании особенностей формирования УМЗ структуры сплава Al-Cu установлено, что выделения частиц фазы CuAl<sub>2</sub> наблюдались исключительно вдоль ГЗ и в тройных стыках, которые действуют как центры зародышеобразования, а поскольку ГЗ являются быстрыми путями для диффузии [35, 36], они способствуют росту частиц. На рисунке 4.23 представлена схема: резкое снижение концентрации Cu в матрице наблюдается на ранней стадии деформации (примерно до 1 оборота) наряду с увеличением доли Cu в частицах  $\theta$  и  $\theta'$  фазы CuAl<sub>2</sub>, а также на ГЗ.

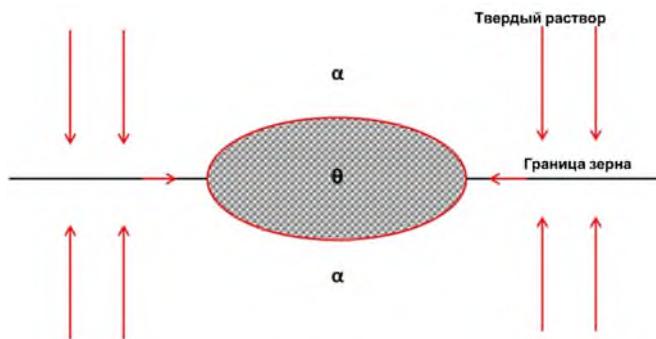


Рисунок 4.23 – Схема зарождения частицы  $\theta$  /  $\theta'$  фазы CuAl<sub>2</sub> на ГЗ и потока атомов Cu к ГЗ и вдоль ГЗ, являющиеся быстрым путем диффузии, что способствует быстрому росту частицы [145]

При более высоких степенях деформации доля атомов Cu в матрице существенно не меняется. Однако доля Cu в частицах продолжает увеличиваться, в то время как ГЗ – обедняются медью (Рисунок 4.24) [145].

По полученным результатам среднего размера зерна и снижения концентрации меди в твердом растворе оценен необходимый средний поток атомов Cu на ГЗ в процессе пластической деформации примерно  $3 \times 10^{17}$  ат/м<sup>2</sup>с<sup>1</sup>, что соответствует коэффициенту диффузии – примерно  $3 \times 10^{16}$  м<sup>2</sup>/с<sup>1</sup>. Важно отметить, что он примерно на одиннадцать порядков выше, чем коэффициент объемной диффузии при КТ, оцененный из уравнения (4.6), и соответствует ожидаемому значению около 380 °С. Как обсуждалось ранее, дефекты, созданные

в результате ИПД, значительно увеличивают атомную подвижность. Далее рассмотрен влияние вакансий, дислокаций и ГЗ на распад твердого раствора в процессе КВД<sub>КТ</sub> сплава Al-Cu.

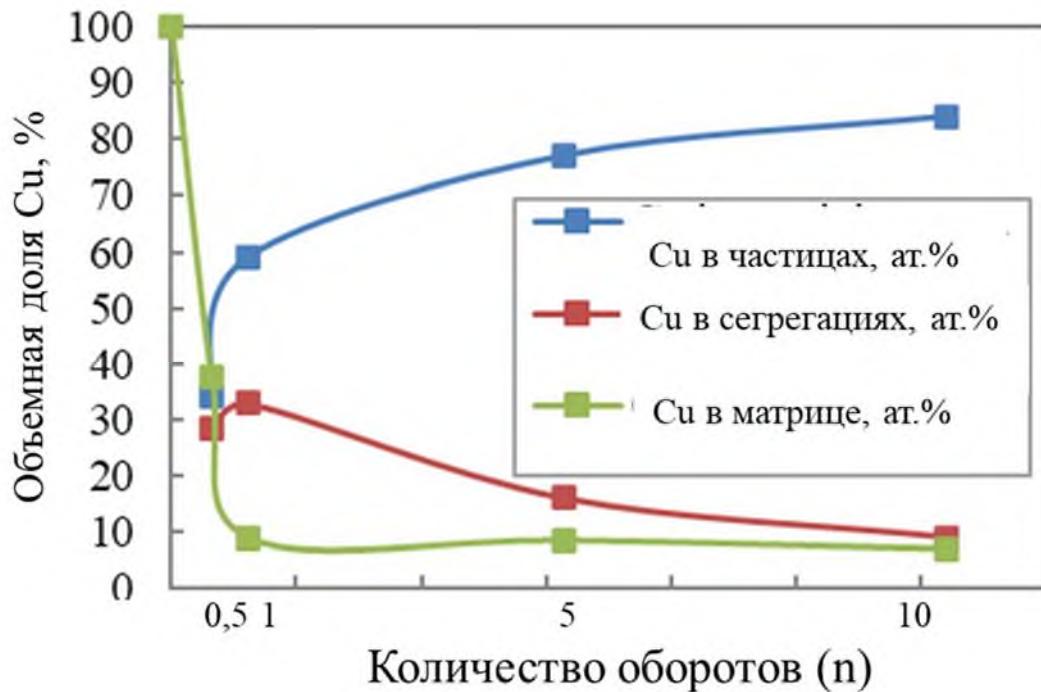


Рисунок 4.24 – Доля атомов Cu в твердом растворе, на ГЗ (сегрегации) и в частицах в зависимости от степени деформации [145]

Повышенная концентрация вакансий, являющихся необходимым условием для диффузии Cu по вакационному механизму, способствует диффузионной подвижности атомов и стимулирует распад твердого раствора.

Учитывая **вакансию**, индуцированные пластической деформацией, коэффициент диффузии  $D_{\text{ИПД}}^{\text{B}}$  записан следующим образом:

$$D_{\text{ИПД}}^{\text{B}} = D_b \left( 1 + \frac{C_{\text{ИПД}}}{C_0} \right) \quad (4.7)$$

где [169]

$$C_0 = 11.47 \exp \left[ \frac{E_f}{k_b T} \right] \quad (4.8)$$

где  $D_{\text{об}}$  — коэффициент объемной диффузии, определяемый уравнением 4.6,  $C_{\text{ИПД}}$  — концентрация вакансий в результате КВД<sub>КТ</sub> (до  $5 \times 10^{-5}$  [172-177]),  $C_0$  —

равновесная концентрация вакансий,  $E_f$  – энталпия образования вакансий в Al (0.66 эВ) [170],  $k_b$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. Принимая во внимание максимальное повышение температуры при обработке КВД<sub>кт</sub> ( $T = 50^\circ\text{C}$ )  $D_{\text{ИПД}}^{\text{в}} \approx 2,7 \times 10^{-21} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ , что на шесть порядков выше, чем объемная диффузия при КТ (уравнение 4.6), но на пять порядков меньше значения, оцененного по экспериментальным данным. Поэтому избыточные вакансы, вызванные ИПД, приводят к повышенной диффузии и распаду твердого раствора в НС модельном сплаве Al-Cu, но не являются основной причиной ускоренного распада твердого раствора.

**Дислокации**, которые непрерывно создаются в процессе деформации могут способствовать увеличению атомов Cu. Однако, если критическая скорость дислокации для увеличения атомов Cu ниже средней скорости дислокации в процессе деформации, то движущиеся дислокации не могут тянуть растворенные атомы. Критическую скорость дислокаций  $v_d$ : можно оценить следующим образом [178,179]:

$$v_d = \frac{(3+22^{0.5})AD}{2b^2k_B T} \quad (4.9)$$

где  $b$  – вектор Бюргерса ( $b \sim 2.9 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ),  $A$  – упругое энергетическое взаимодействие, которое можно записать как  $3\mu b\Omega\varepsilon/\pi$ , где  $\mu$  – модуль сдвига Al ( $\mu \sim 27 \text{ ГПа}$ ),  $\Omega$  - объем, занимаемый одним атомом в кристаллической решетке  $\Omega \sim 1.6 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$  для Al,  $\varepsilon$  — несоответствие ( $\varepsilon \sim 10\%$  – оценка, основанная на изменении решетки, возникающем в результате твердого раствора Cu) [180].

Критическая скорость дислокации представлена в виде функции температуры с учетом  $D_{ob}$  и  $D_{\text{ИПД}}^{\text{в}}$  (Рисунок 4.25) для анализа влияния повышенной атомной подвижности, вызванной избыточными вакансиями.

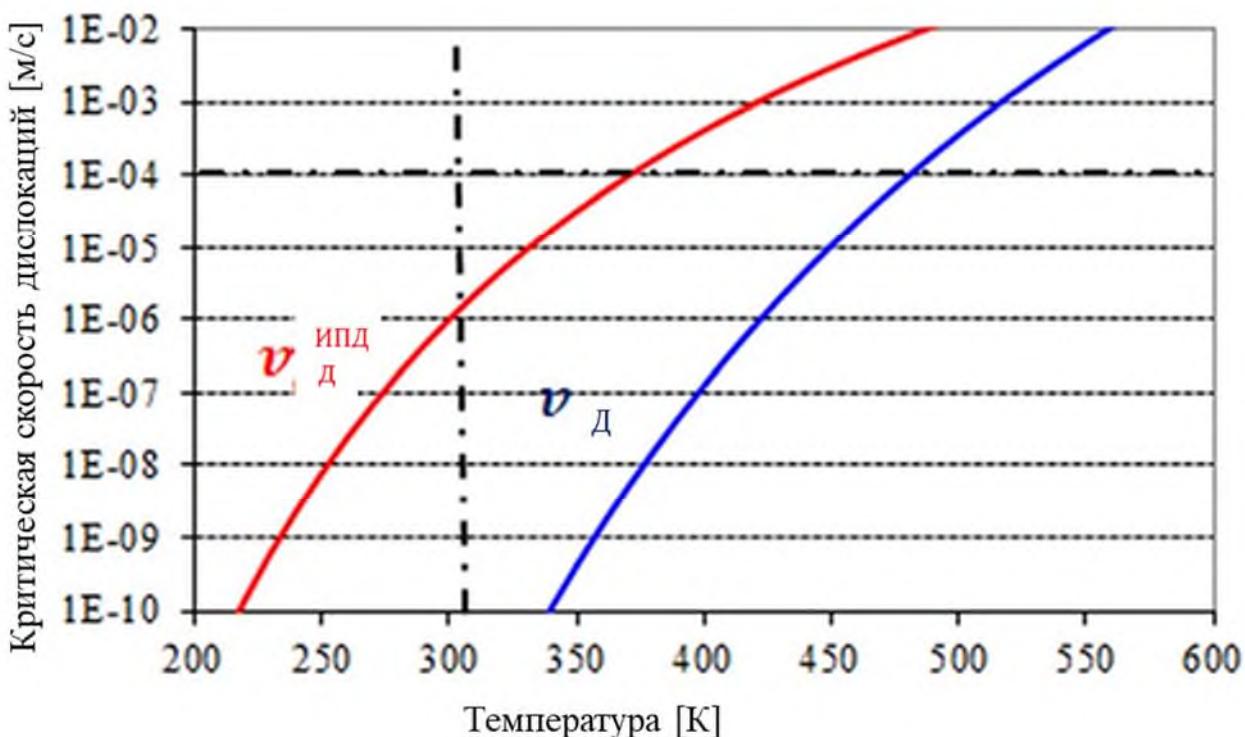


Рисунок 4.25 – Зависимость критической скорости дислокации  $v_d$  от температуры, оцененная по уравнению 4.9. Кривая, характеризующая критическую скорость дислокации  $v_d^{ИПД}$  смещается влево при повышенном коэффициенте диффузии, учитывающем вакансии, внесённые ИПД. Вертикальная пунктирная линия соответствует оцененной верхней границе температуры во время КВД<sub>кт</sub> (с учетом разогрева до 50 °C). Горизонтальная пунктирная линия ( $10^{-4}$  м/с) является оцененной нижней границей средней скорости дислокаций в результате КВД<sub>кт</sub> [145]

Средняя скорость дислокации в соответствии с экспериментальными данными оценена по уравнению 4.9 [14] и составила около  $10^{-4}$  м/с. При 50 °C (323 K) критическая скорость дислокации для увеличения атомов Cu лежит значительно ниже этого нижнего значения, даже если принять во внимание повышенную диффузию  $v_d$ , оцененную по уравнению 4.9. Таким образом, средняя скорость дислокации в результате деформации КВД<sub>кт</sub> значительно выше.

Однако, если дислокация неподвижна в течение достаточно длительного периода времени, то некоторые атомы Cu могут сегрегировать по ядру дислокации под растягивающим напряжением [180]. Эти атомы Cu закрепляют дислокацию и затрудняют ее движение, давая возможность атомам дифундировать через линию дислокации, в конечном итоге к Г3, где они обычно закрепляются в сплавах с УМЗ структурой [37]. Перемещение атомов происходит намного быстрее вдоль или вблизи дислокаций, чем через решетку [182]. Коэффициент диффузии вдоль дислокаций (трубочная диффузия)  $D_d^{\text{ИПД}}$  оценивают:

$$D_d^{\text{ИПД}} = D_{0p} \exp\left[-\frac{Q_p}{RT}\right] \quad (4.10)$$

где,  $D_{0p}$  аппроксимируется предэкспоненциальным фактором трубочной самодиффузии Al, полученным Г. Штехаунером [183] ( $D_{0p} = 1.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ) и  $Q_p$  также аппроксимируется энергией активации для трубочной самодиффузии в Al,  $Q_p = 83 \text{ кДж/моль}$  [183]. Приближения приняты из-за отсутствия экспериментальных данных для сплавов системы Al-Cu.

КВД<sub>кт</sub> приводит к увеличению плотности дислокаций ( $10^{14} < \rho < 10^{15} \text{ м}^{-2}$  [184]). Для оценки верхней границы вклада дислокаций предположим, что все они вносят вклад в транспорт атомов Cu с помощью трубочной диффузии. Тогда коэффициент объемной диффузии Cu, вызванный дислокациями, определяется как [185]:

$$D_d^{\text{ИПД}} = D_b + g D_d \quad (4.11)$$

где  $D_b$  – коэффициент объемной диффузии,  $D_d^{\text{ИПД}}$  – коэффициент трубочной диффузии и  $g$  - доля атомов, связанных с дислокациями. Если предположить, что поперечное сечение ядра дислокации содержит в среднем 2 атома, то:

$$g = \frac{2\Omega_p}{b}. \quad (4.12)$$

КВД<sub>кт</sub> приводит к  $D_{\text{д}}^{\text{ИПД}} \approx 3 \times 10^{-24} \text{ м}^2/\text{с}$ . Это на три порядка выше, чем объемная диффузия, но все еще на восемь порядков меньше значения, оцененного непосредственно из экспериментальных данных. Таким образом, трубочная диффузия способствует повышению диффузии атомов Cu, но не является основным механизмом, приводящим к быстрому распаду твердого раствора в процессе КВД<sub>кт</sub>.

**Мигрирующие границы** могут захватывать атомы Cu. Любая сдвиговая деформация должна приводить к геометрическому увеличению соотношения сторон зерен. Общее увеличение энергии  $\Delta E_{\Gamma 3}$  при эволюции структуры в результате сдвига оценено, используя уравнение:

$$\Delta E_{\Gamma 3} = 2 N \Omega \gamma_{\Gamma 3} (\gamma^2 + 1)^{1/2} - 1) / d, \quad (4.13)$$

где  $d$  – размер зерна,  $\gamma_{\Gamma 3} \sim 0,3$  Дж/м<sup>2</sup> [186] – межфазная энергия ГЗ в Al,  $N$  – постоянная Авогадро ( $N = 6,02 \cdot 10^{23}$  ат/моль),  $\Omega \sim 1.6 \cdot 10^{-29}$  м<sup>3</sup> для Al и  $\gamma$  – сдвиговая деформация. При деформации сдвигом более 4 и при размере зерна около 200 нм избыточная энергия, связанная с увеличением площади поверхности ГЗ, превышает 100 Дж/моль, что и обеспечивает высокую движущую силу для миграции.

Мигрирующие во время ИПД ГЗ могут захватывать атомы Cu, способствуя распаду пересыщенного твердого раствора. Другими словами, атомы Cu не только сегрегируют к ГЗ, но и мигрирующие ГЗ также их собирают. Такой механизм согласуется с данными АПТ: профиль концентрации Cu через границу несимметричен (Рисунок 4.22б). Асимметрия может быть прямым экспериментальным доказательством миграции ГЗ и захвата атомов Cu [186]. Для оценки является ли такой механизм основным вкладом, приводящим к распаду пересыщенного твердого раствора, необходимо оценить скорость миграции ГЗ  $U_m^{\Gamma 3}$ , которая является функцией подвижности границы и движущей силы коалесценции (укрупнения), т.е. межфазной энергии (Уравнение 4.13). В работах [187,188] показано, что в случае захвата растворенного вещества мигриирующими

ГЗ, скорость и доля растворенного вещества, находящегося на границе, сильно связаны.

Для оценки величины средней скорости ГЗ в процессе КВД<sub>кт</sub> с помощью простого геометрического подхода, можно рассмотреть зерно, подвергнутое сдвигу,  $d\gamma$ . Для поддержания стабильного размера зерна при малом приращении деформации сдвига  $d\gamma$ , соответствующий объем, замещаемый мигрирующими границами зерен,  $dV$ , записывается следующим образом:

$$dV = d^2 dL, \quad (4.14)$$

где  $dL$  — это смещение, обусловленное сдвигом, а средняя скорость границы зерна  $U_m^{\Gamma 3}$  записывается как:

$$U_m^{\Gamma 3} = dL/2dt, \quad (4.15)$$

$$dV = 2d^2 U_m^{\Gamma 3} dt, \quad (4.16)$$

$$dV/d\gamma = 2U_m^{\Gamma 3} d^2/(d\gamma/dt), \quad (4.17)$$

объем материала, который прошла мигрирующая граница:

$$V = Ld^2 = \gamma d^3, \quad (4.18)$$

$$dV/d\gamma = d^3, \quad (4.19)$$

$$U_m^{\Gamma 3} = (d/2)(d\gamma/dt), \quad (4.20)$$

При  $d = 200$  нм и  $d\gamma/dt = 0.5\text{с}^{-1}$ ,  $U_m^{\Gamma 3} = 5 \cdot 10^{-8}$  м/с.

Далее оценен поток атомов Cu ( $J_{\text{екв}}$ ) на границе зерна в случае, если все встречающиеся атомы Cu захватываются границей. Он записывается как:

$$J_{\text{екв}} = X_{\text{Cu}} U_m^{\Gamma 3} / \Omega, \quad (4.21)$$

где  $X_{\text{Cu}}$  — объемная доля Cu в твердом растворе,  $\Omega \approx 1,6 \cdot 10^{-29}$  м<sup>3</sup>.

Если рассматривать состояние после деформации 0,5 оборота, когда концентрация Cu в матрице составляет около 0,31 ат.%, (Рисунок 4.25), то  $J_{\text{екв}} \approx 1,4 \cdot 10^{19}$  ат/м<sup>2</sup>с, что в 50 раз выше значений, полученных из экспериментальных данных ( $3 \cdot 10^{17}$  ат/м<sup>2</sup>с, см. выше). Это означает, что даже если скорость ГЗ завышена уравнением (4.20), и даже если ГЗ могут захватывать лишь небольшую долю встречающихся атомов Cu, то миграция ГЗ способствует сегрегации атомов Cu из матрицы Al к ГЗ.

Таким образом оценен вклад вакансий, дислокаций и движущихся ГЗ на ускоренный распад твердого раствора при КТ с образованием частиц  $\theta$  и  $\theta'$  фазы CuAl<sub>2</sub>. Результаты исследований поспособствуют анализу механического поведения промышленных высокопрочных сплавов системы Al-Cu-Mg, с основным легирующим элементом Cu.

#### **4.6 Особенности структуры и реализация низкотемпературной сверхпластичности высокопрочного сплава Al–Cu–Mg**

##### **4.6.1 Микроструктура и термическая стабильность высокопрочного наноструктурированного сплава Al–Cu–Mg**

Для исследований выбран высокопрочный сплав 2024 системы Al-Cu-Mg с химическим составом Al-4,98Cu-1,49Mg-0,73Mn-0,04Si-0,07Fe, вес.% (далее Al-Cu-Mg) в исходном крупнозернистом состоянии после горячего изостатического прессования с шириной волокон около 30 мкм, длиной 65 мкм. Значение микротвердости составило HV<sub>0,1</sub> = 86±4.

В результате обработки КВД<sub>кт</sub> сформировано НС состояние сплава Al–Cu–Mg со средним размером зерна 100±7 нм, коэффициент формы зерен  $K_\phi=1,2$  (Рисунок 4.26а).

В теле зерен Al обнаружены единичные глобулярные частицы размером до 5 нм, частицы относятся к  $\theta$ -фазе CuAl<sub>2</sub> и S-фазе Al<sub>2</sub>CuMg [143,144,145,147,189]. Рефлексы распределены на дифракционной картине по окружности, что свидетельствует о высокоугловых разориентациях ГЗ, образовавшихся в результате КВД<sub>кт</sub>.

В предыдущем разделе на модельном сплаве Al-Cu отмечено формирование сегрегаций атомов Cu на ГЗ. В работе G. Sha [156] в сплаве 2024 системы Al–Cu–Mg после 5 оборотов КВД<sub>кт</sub> также установлено наличие сегрегаций растворенных элементов по границам алюминиевых зерен (Рисунок 4.27): основной сегрегацией являются атомы Cu, также установлена небольшая концентрация Si и Mn на

соответствующих картах распределения атомов. Сегрегация атомов Mg не так очевидна, как других атомов более однородно распределены внутри зерен [190].

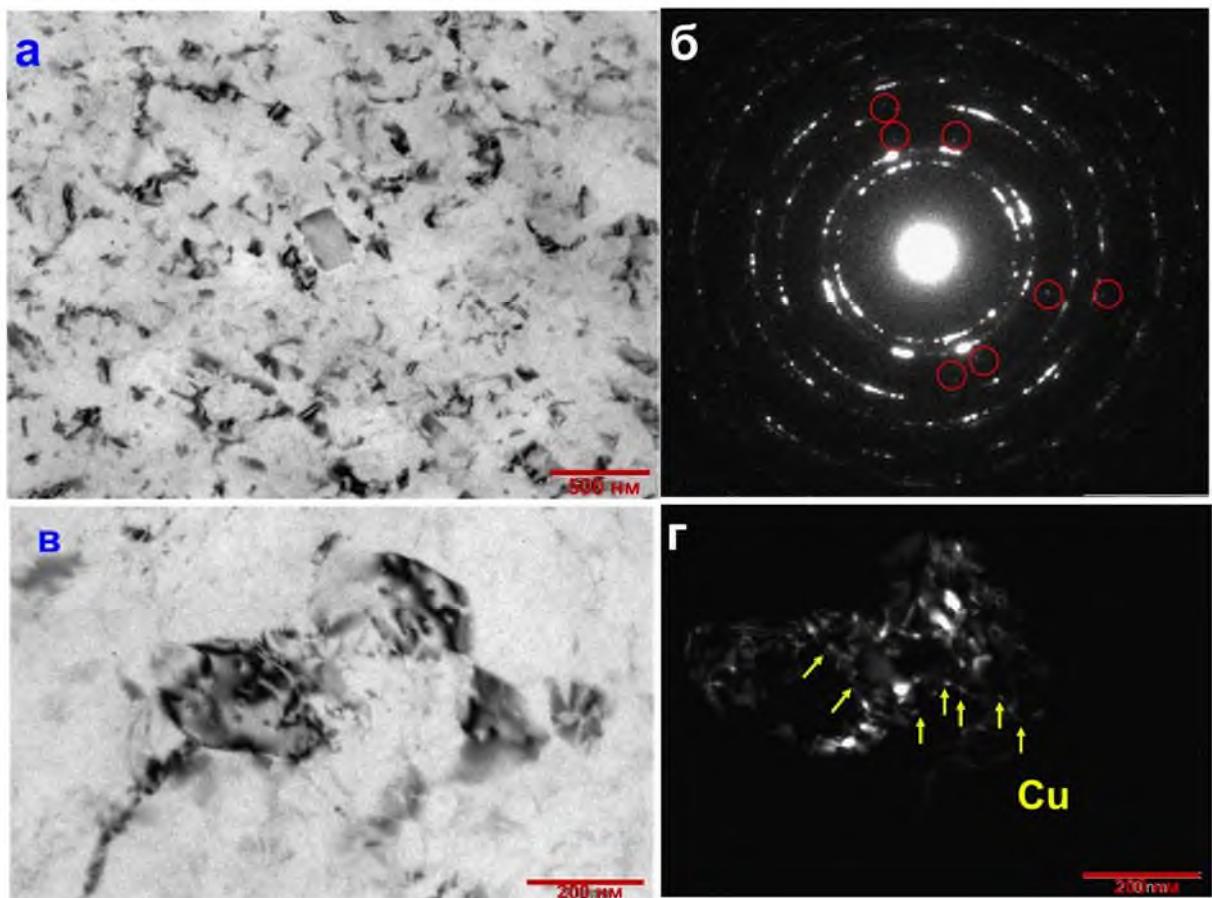


Рисунок 4.26 – Микроструктура НС сплава после 10 оборотов КВД<sub>КТ</sub>, ПЭМ [148]

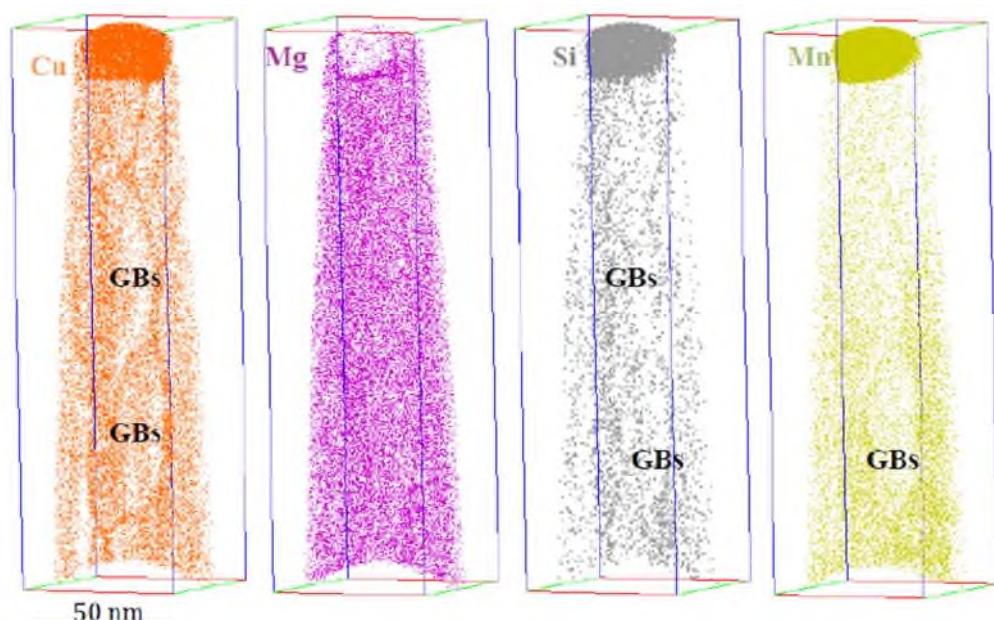


Рисунок 4.27 – Распределение легирующих элементов в сплаве 2024 системы Al–Cu–Mg после КВД<sub>КТ</sub>, АПТ [190]

Формирование такого НС состояния в сплаве Al–Cu–Mg позволило достичь условного предела текучести  $828 \pm 9$  МПа, предела прочности  $871 \pm 6$  МПа при относительном удлинении до разрушения  $7.2 \pm 0.2$  %. Характеристики прочности НС сплава в 2 раза превышают таковые после традиционной термической обработки на максимальную прочность Т6 [148]. После КВД<sub>КТ</sub> твердость НС сплава Al–Cu–Mg составила  $HV_{0.1}=286 \pm 4$ , превысив твердость сплава после Т6 ( $HV_{0.1}=138$ ) на ~ 65 %.

В результате низкотемпературных отжигов в течение одного часа в интервале температур 120–270 °C установлено изменение микротвердости НС сплава Al–Cu–Mg для оценки термической стабильности и анализа механического поведения (Рисунок 4.28).

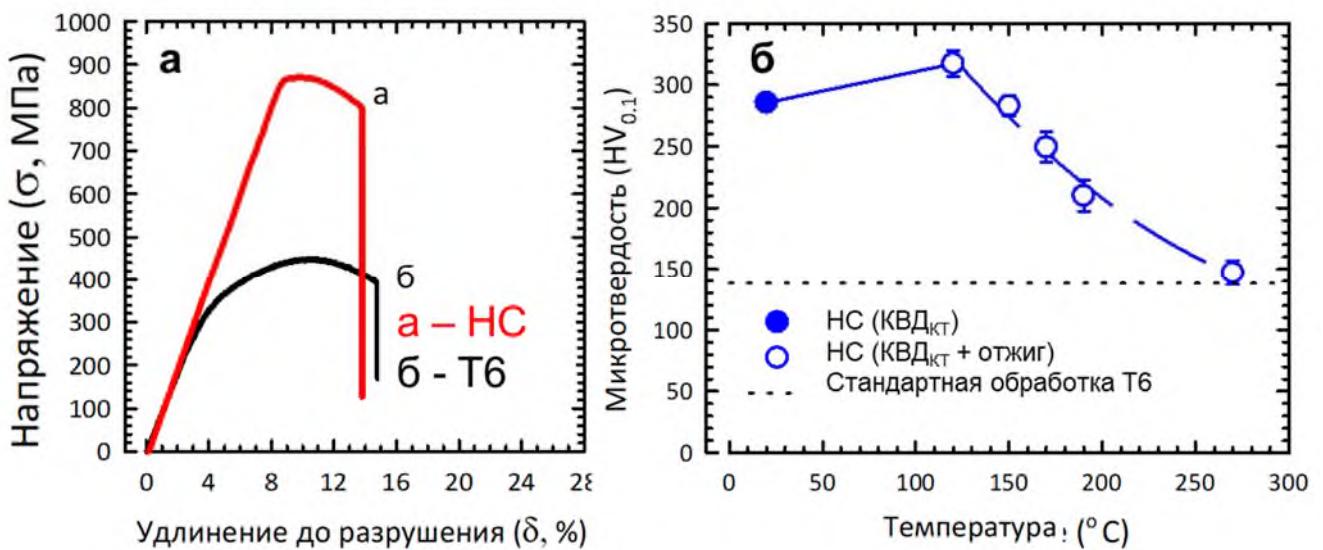


Рисунок 4.28 – Прочность (а) и зависимость микротвердости от температуры отжига (б) НС сплава Al–Cu–Mg [148]

Отжиг при температуре 120 °C приводит к увеличению значений микротвердости  $HV$  до  $317 \pm 11$ , что связано с инициированным предшествующей обработкой КВД<sub>КТ</sub> распадом твердого раствора и образованием упрочняющей вторичной  $\theta$ -фазой CuAl<sub>2</sub>. Повышение температуры отжига приводит к плавному снижению микротвердости, после отжига при 150...190 °C – уровень микротвердости сохранился 300...200  $HV$ . Твердость после отжига при 270 °C

снижается до значений твердости термической обработки Т6 (Рисунок 4.28). Снижение микротвердости после часовых отжигов связано уменьшением дефектности структуры в результате процессов возврата и рекристаллизации матрицы [33].

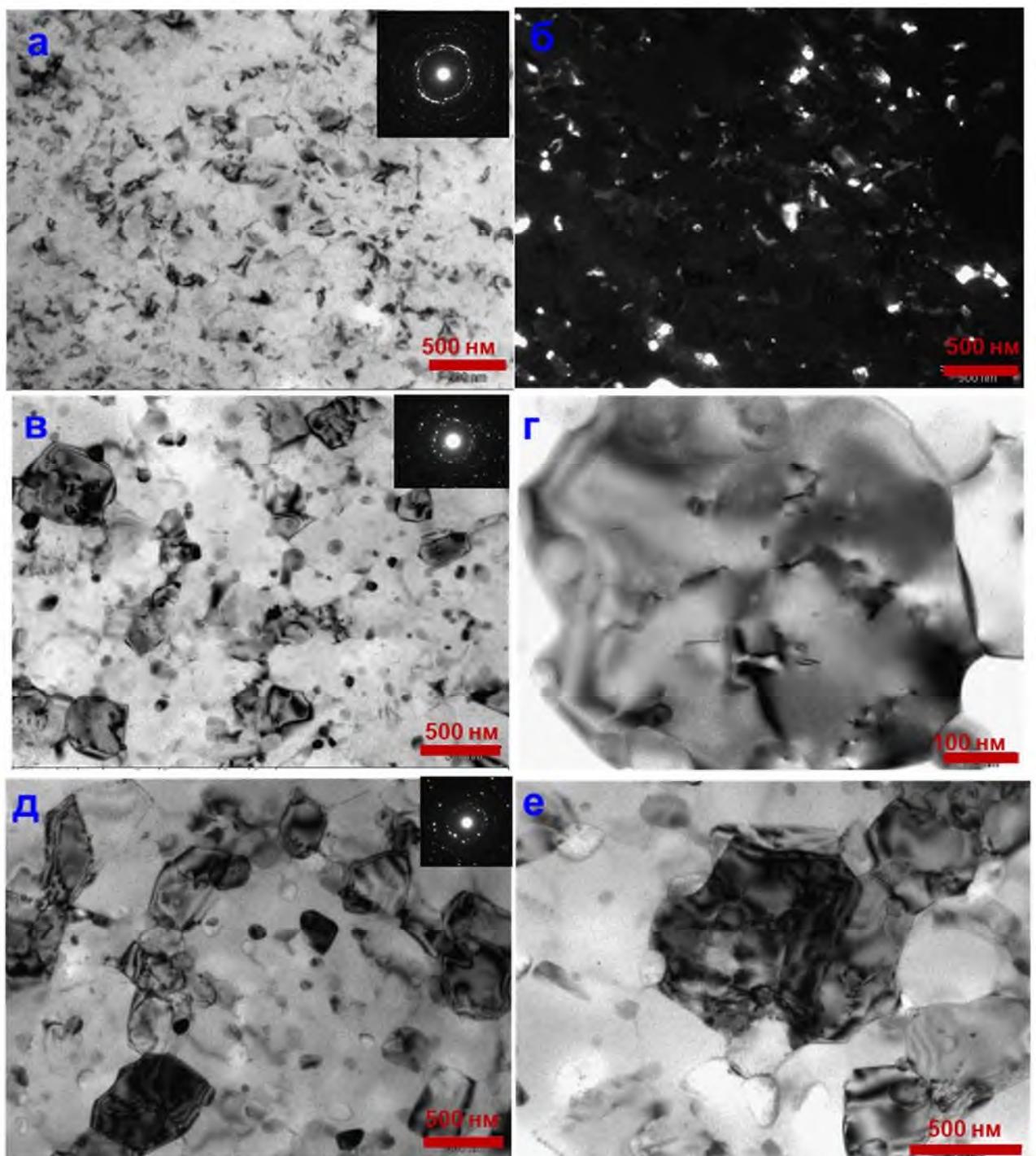


Рисунок 4.29 – Микроструктура после КВД<sub>КТ</sub> + отжиг при 120 °С (а,б), после КВД<sub>КТ</sub> + отжиг при 190 °С (в,г) и после КВД<sub>КТ</sub> + отжиг при 270 °С (д,е) [148]

Исследование микротвердости после отжигов хорошо согласуется с результатами анализа эволюции микроструктуры НС сплава Al–Cu–Mg, кратковременные отжиги не приводят к деградации структуры, размер зерен не превышает 500 нм в том числе и при температуре 270 °C (Рисунок 4.29).

Средний размер зерен при температуре 120 °C увеличивается до 130±10 нм, при температурах 190 и 270 °C достигает 245±7 и 390±11 нм, соответственно (Рисунок 4.30). Гистограмма распределения размера зерен НС сплава Al–Cu–Mg после КВД<sub>кт</sub> и последующих часовых отжигов приведена на рисунке 4.30.

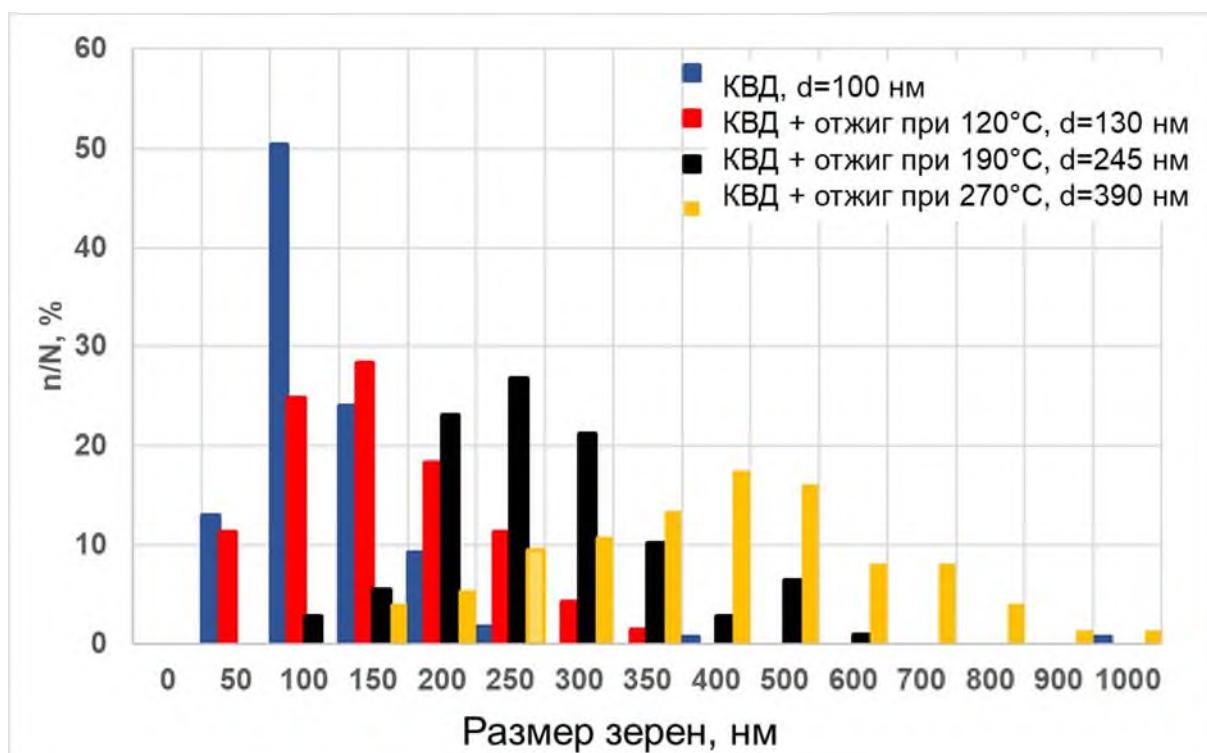


Рисунок 4.30 – Гистограмма распределения зерен по размерам НС сплава Al–Cu–Mg [148]

Пик размера зерен после отжигов находится в интервале при температуре: 120 °C – 100...200 нм; 190 °C – 200...300 нм; 270 °C – 350...500 нм. Также ПЭМ анализ показал распад твердого раствора с образованием вторичной θ-фазы CuAl<sub>2</sub> и S-фазы Al<sub>2</sub>CuMg как в теле алюминиевых зерен, так и по ГЗ после отжигов при 120, 190 и 270 °C (Рисунок 4.29). С увеличением температуры отжига до 270 °C процесс распада твердого раствора протекал более интенсивно, чем при

температурах 120 и 190 °С. Размер глобулярных частиц вторичной  $\theta$ -фазы CuAl<sub>2</sub> и S-фазы Al<sub>2</sub>CuMg составил 10-20 нм после отжига при температуре 190 °С, отжиг при 270 °С привел к укрупнению глобулярных частиц внутри зерен, размер частиц составляет 20-40 нм. Также с увеличением температуры отжигов уменьшается плотность решёточных дислокаций, что контролирует процессы возврата и рекристаллизации (Рисунок 4.29). Таким образом можно сделать вывод, что сплав Al–Cu–Mg в НС состоянии сохраняет термическую стабильность до температур 270 °С.

#### 4.6.2 Эффект низкотемпературной сверхпластичности наноструктурированного сплава Al–Cu–Mg

Механические испытания на растяжение образцов НС сплава Al–Cu–Mg проведены в диапазоне температур 190–270 °С, позволяющих сохранить НС состояние сплава, но при этом уже протекают процессы возврата, которые приводят к незначительному снижению дефектности/наклена материала и формированию сегрегаций атомов легирующих элементов и частиц вторичных фаз в теле Al зерен и по их границам, подавляющих процессы возврата и рекристаллизации. Механические испытания для определения удлинений до разрушения и коэффициента скоростной чувствительности ( $m$ ) проводили в интервале скоростей деформации  $10^{-2}$ – $5 \times 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>. На рисунке 4.31 представлена зависимость удлинения до разрушения и напряжения течения от скорости деформации. С увеличением температуры деформации повышаются значения удлинения при этом они смещаются в сторону высоких скоростей (10<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup>) (Рисунок 4.31). С повышением температуры механических испытаний снижаются напряжения течения, что является типичным поведением для СП материалов [191–192].

Интересные результаты получены при температуре 190 °С максимальные удлинения составили 130 %, но при этом при переходе в область низких скоростей происходит резкое падение напряжения течения в 2-3 раза, коэффициент

скоростной чувствительности напряжения течения составил  $m=0,51$  (Рисунок 4.32а).

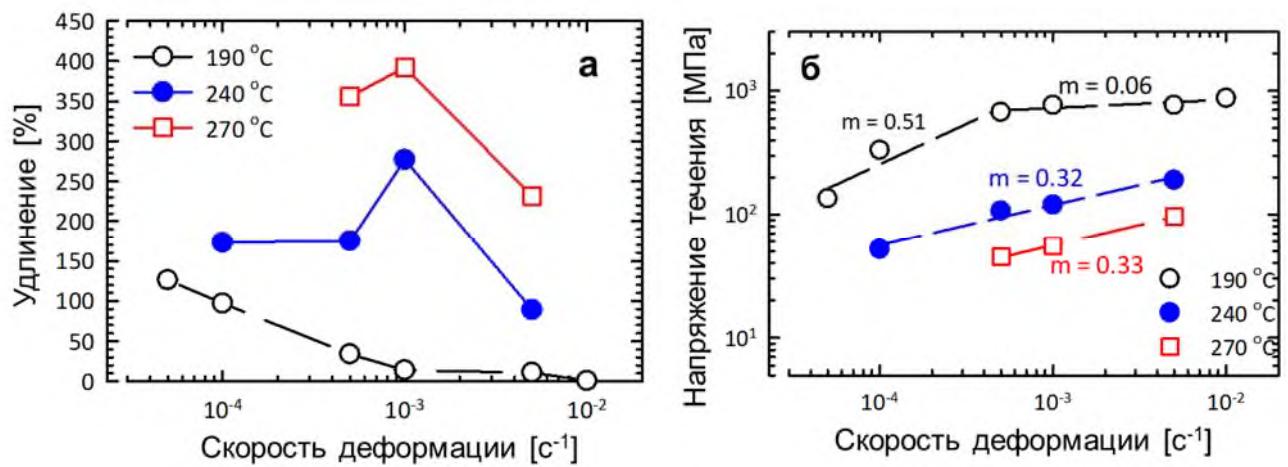


Рисунок 4.31 – Зависимость удлинения от скорости деформации (а); зависимость напряжения течения от скорости деформации НС сплава Al–Cu–Mg [148]

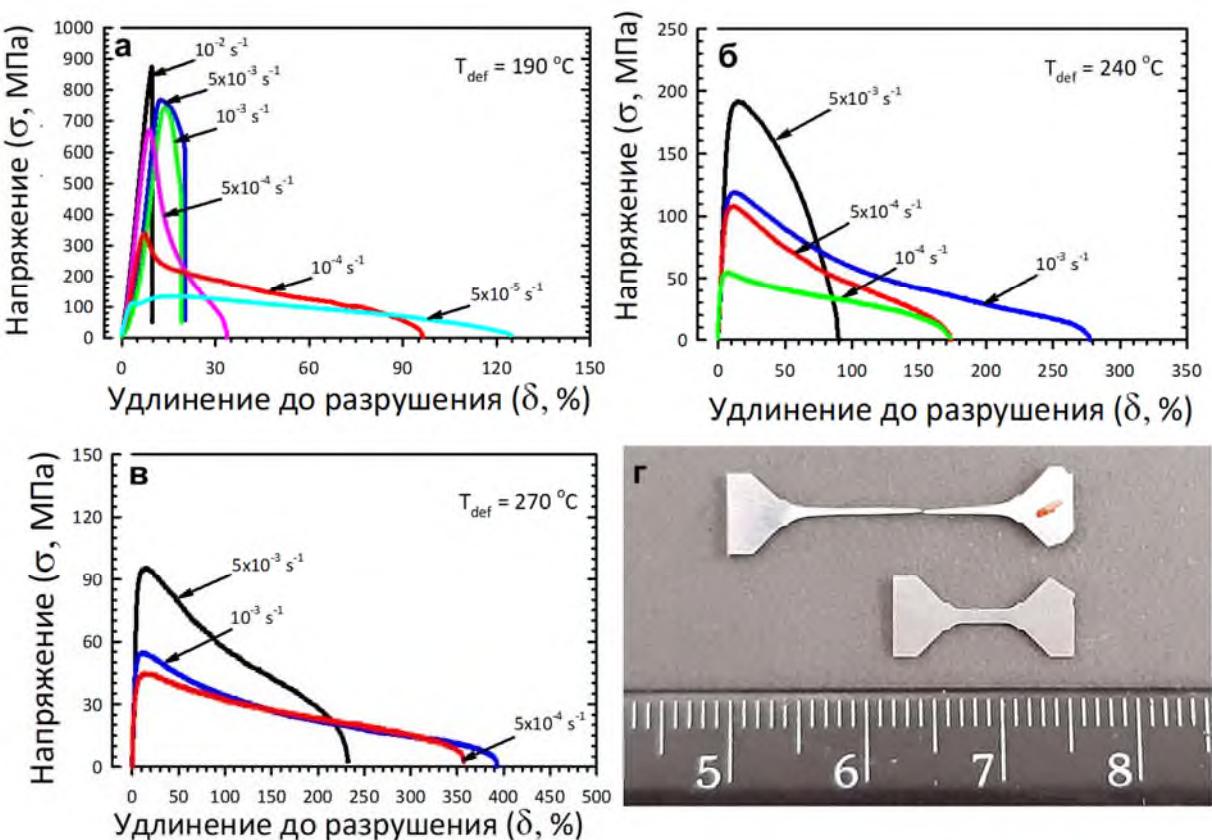


Рисунок 4.32 – Кривые растяжения НС сплава Al–Cu–Mg при температуре: 190 (а), 240 (б), 270 °C (в); и образец после СП при 270 °C и скорости деформации 10<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup>(г) [148]

В результате испытаний при температуре 240 °С максимальные удлинения 280 % достигнуты при скоростях деформации  $10^{-3}$  с<sup>-1</sup>, параметр (*m*) составил 0,32 (Рисунок 4.32б). Повышение температуры испытаний до 270 °С (0,60T<sub>пл</sub>) привело к достижению максимальных удлинений 350-400 % при скоростях деформации  $5 \times 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>– $10^{-3}$  с<sup>-1</sup>, параметр (*m*) составил 0,32-0,33 (Рисунок 4.32в).

Таким образом, судя по величине показателя *m* и достигнутым показателям удлинения исследуемый сплав Al–Cu–Mg в НС состоянии впервые проявляет признаки НТСП при температурах 240 и 270 °С [148].

На рисунке 4.33 представлен деформационный рельеф НС сплава Al–Cu–Mg после СП деформации при температурах 240 и 270 °С. По мере развития деформации усиливается участие ЗГП, активно формируются полосы КЗГП. Пор на поверхности образцов не обнаружено. С увеличением температуры деформации увеличивается длина полосы КЗГП (Рисунок 4.33б).

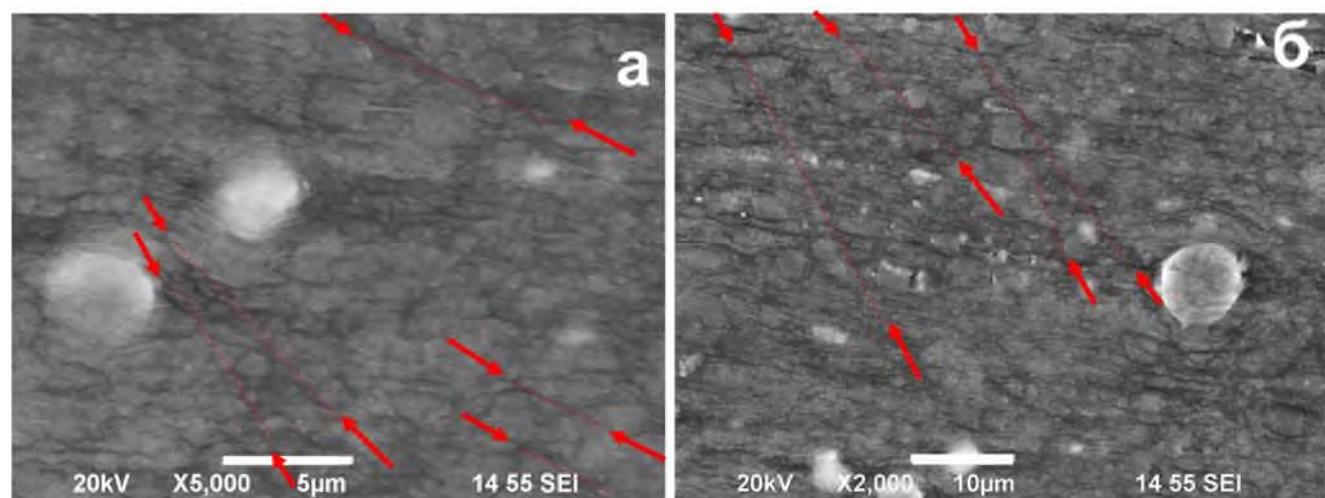


Рисунок 4.34 – Деформационный рельеф НС сплава Al–Cu–Mg после СП деформации при: 240 °С,  $10^{-3}$  с<sup>-1</sup> (а); 270 °С,  $10^{-3}$  с<sup>-1</sup> (б) [148]

#### 4.6.3 Структура и свойства наноструктурированного сплава Al–Cu–Mg после низкотемпературной деформации

Проанализирована микроструктура НС сплава Al–Cu–Mg после СП деформации при температурах 240 и 270 °С (Рисунок 4.34). Размер зерен в обоих случаях не превышает 1 мкм, установлен продолжавшийся распад твердого

раствора с образованием упрочняющих частиц S-фазы  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  и  $\theta$ -фазы  $\text{CuAl}_2$  в результате низкотемпературной деформации, который более выражен при температуре деформации  $270^\circ\text{C}$ . Размер глобулярных выделений составил 15-20 нм после деформации при  $240^\circ\text{C}$ , при  $270^\circ\text{C}$  – 15-25 нм (Рисунок 4.34). В зернах обнаружено некоторое количество решеточных дислокаций, в тройных стыках и по ГЗ находятся частицы упрочняющих фаз, которые сдерживают миграцию ГЗ и подавляют рост зерен [148].

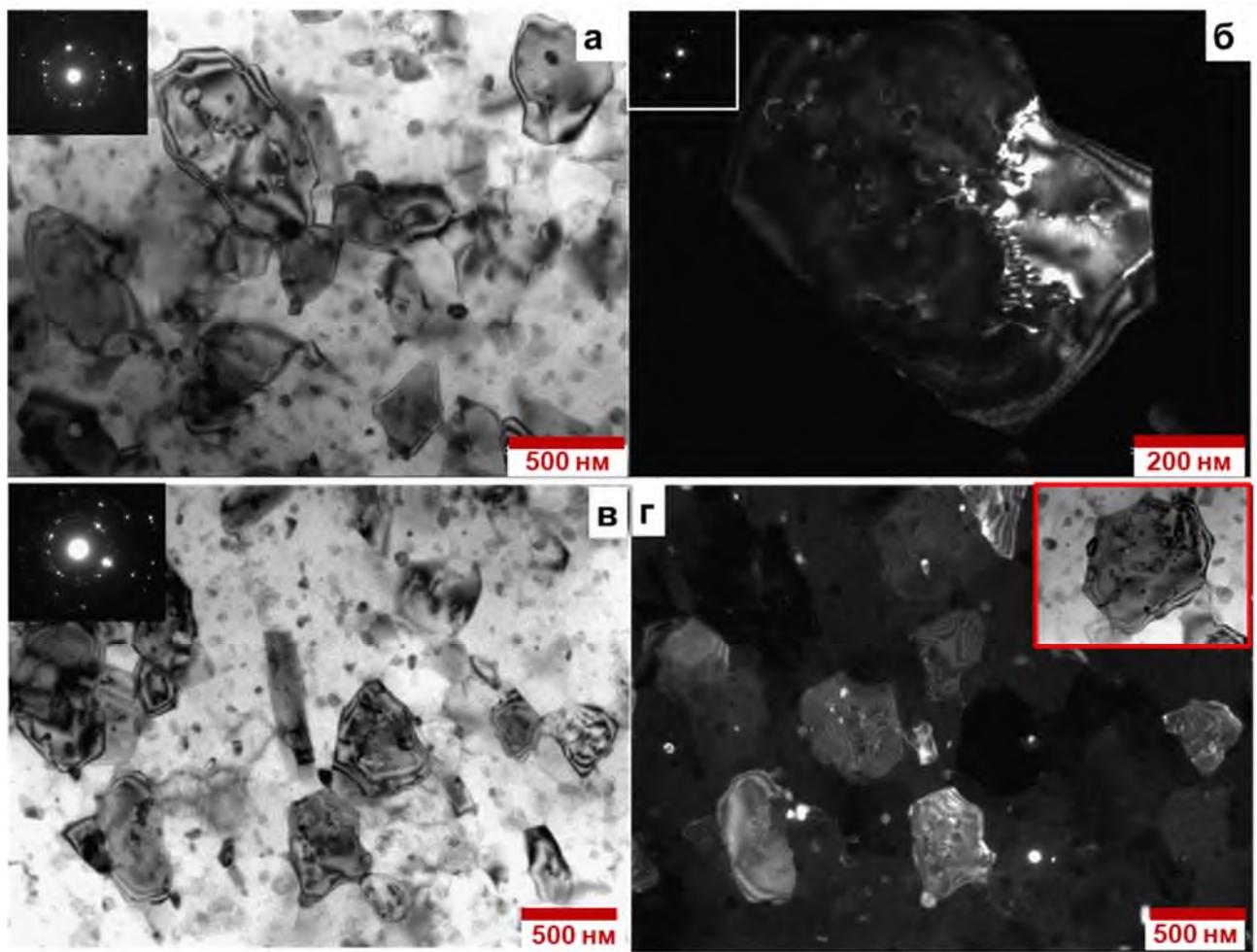


Рисунок 4.34 – Микроструктура НС сплава  $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Mg}$ , демонстрирующая частицы в тройных стыках и по ГЗ, и дислокации внутри зерен, после низкотемпературной деформации при: 240 (а,б);  $270^\circ\text{C}$  (в,г) [148]

Анализ микротвердости рабочей части образцов после СП деформации установил, что при температуре  $240^\circ\text{C}$  микротвердость сохраняется на уровне  $\text{HV}_{0,1}=160\pm 6$ , при  $270^\circ\text{C}$  –  $\text{HV}_{0,1}=150\pm 3$  (таблица 4.4). Твердость после СП

деформации при 270 °С снижается до уровня, характерного для крупнозернистого сплава, подвергнутого обработке Т6 ( $HV_{0,1}=138$ ).

Таблица 4.4 – Микротвердость НС сплава Al–Cu–Mg [148]

Обработка / Состояние	T6 / КЗ	КВД <sub>КТ</sub> / НС	T6 / КЗ + деформация при 450°С	КВД <sub>КТ</sub> + СП <sub>190°С</sub> / НС	КВД <sub>КТ</sub> + СП <sub>240°С</sub> / НС	КВД <sub>КТ</sub> + СП <sub>270°С</sub> / НС
$HV_{0,1}$	138±2	286±4	91±4	211±4	160±6	150±3

## ВЫВОДЫ ПО 4 ГЛАВЕ

Результаты исследований структурно-фазовых превращений в термически упрочняемых сплавах систем Al-Mg-Si, Al-Cu и Al-Cu-Mg установили, что формируется специфическое распределение легирующих элементов в виде вторичных фаз, а также сегрегаций атомов легирующих элементов на ГЗ, что приводит к реализации НТСП в интервале температур 150-270 °С.

1. Показано формирование НС состояния в процессе КВД<sub>КТ</sub> в сплавах Al-Mg-Si и Al-Mg-Si-Cu со средним размером зерна 180±5 нм, которое сопровождается образованием частиц  $\beta''$ -фазы Mg<sub>2</sub>Si размером 10-20 нм, а также сегрегаций атомов Mg и Si на ГЗ.

2. Установлены признаки НТСП при температурах 150 °С, 200 °С и 250 °С в НС сплавах Al-Mg-Si и Al-Mg-Si-Cu. С уменьшением скорости деформации пластичность материала увеличивается. Максимальные значения удлинения до разрушения (240 %) достигаются при температуре 150 °С и скорости деформации  $10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ,  $m=0,31-0,32$  в НС сплаве Al-Mg-Si.

3. Равномерное распределение наноразмерных частиц  $\beta''$ -фазы Mg<sub>2</sub>Si (размером 2–10 нм), а также сегрегации атомов Mg и Si на ГЗ в НС сплаве системы Al-Mg-Si играют важную роль в подавлении роста зерен и обеспечении устойчивого течения в процессе СП деформации при температуре 150 °С. Наряду с этим, стабильность зеренной структуры при НТСП поддерживается высокой долей ВУГЗ (более 90 %) в НС состоянии, полученном в результате КВД<sub>КТ</sub>.

Низкотемпературная деформация приводит к переориентации зерен в сторону случайной текстуры, что вызвано интенсифицированными некристаллографическими режимами деформации, такими как скольжение по границам и их вращение.

4. На примере модельного сплава Al-Cu в процессе ИПД показана кинетика распада пересыщенного твердого раствора с образованием частиц и сегрегаций атомов Cu толщиной до 1 нм на ГЗ. Распад твердого раствора приближается к завершению при достижении сдвиговой деформации в 5 оборотов. Частицы  $\theta$  и  $\theta'$  фазы CuAl<sub>2</sub> формируются на ГЗ, в процессе дальнейшей деформации частицы фрагментируются и закрепляют ГЗ. Оценено участие вакансий, дислокаций и ГЗ в ускоренном распаде твердого раствора Al-Cu при КТ.

5. УМЗ структура сплава Al-Cu-Mg со средним размером зерна  $100\pm7$  нм в сочетании с наномасштабными частицами  $\theta$  и  $\theta'$  фазы CuAl<sub>2</sub> и S'-фазы Al<sub>2</sub>CuMg и сегрегацией атомов Cu на ГЗ обеспечила достижение предела прочности  $828\pm9$  МПа и предела текучести  $871\pm6$  МПа, пластичность 7 %. В НС сплаве Al-Cu-Mg установлена реализация НТСП при температуре 270 °C и скорости деформации  $10^{-3}$  с<sup>-1</sup>, достигнутые удлинения составили 400 %,  $m=0,33$ . НТСП осуществляется путем сочетания, кооперативного ЗГП и ВДС, затрудненного присутствием наночастиц в теле зерен.

6. Установлено, что равномерное распределение наноразмерных частиц  $\theta$  и  $\theta'$  фазы CuAl<sub>2</sub> и S'-фазы Al<sub>2</sub>CuMg, а также зернограницы сегрегаций атомов Cu играют важную роль в подавлении динамического роста зерен и обеспечении устойчивого течения в процессе СП деформации при температуре 270 °C. Установлено, что сплав Al-Cu-Mg после СП деформации демонстрирует значения прочности 150-160 HV, что обусловлено сохранением однородной УМЗ структуры.

По результатам исследований, отраженных в первых четырех главах, в НС сплавах систем Al-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Si, Al-Cu-Mg формируется специфическое распределение легирующих элементов в виде ультрадисперсных вторичных фаз и сегрегаций атомов легирующих элементов, либо прослоек на ГЗ,

что приводит к уникальному комплексу свойств, одновременно повышается прочность и реализуется СП. Обнаруженные особенности механического поведения НС сплавов открывают новые возможности для создания перспективных технологий получения конструкционных материалов с минимальной деградацией структуры и свойств в процессе изготовления полуфабрикатов или изделий сложной формы.

## ГЛАВА 5 ИННОВАЦИОННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

В пятой главе обобщены условия (размер зерен, температура и скорость деформации) и критерии (пластичность, напряжения и коэффициент скоростной чувствительности) реализации НТСП в НС сплавах систем Al-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Si, Al-Cu-Mg и представлено инновационное применение эффекта НТСП в сплавах этих систем. Все результаты пятой главы отражены в оригинальных публикациях в соавторстве [6,74,93,95,136,194,195]:

### **5.1 Обобщающий анализ влияния структурно-фазовых состояний и наличия сегрегаций на эффект НТСП в сплавах систем Al-Zn, Al-Zn-Mg-Zr, Al-Zn-Mg, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Si, Al-Cu, Al-Cu-Mg**

Как уже установлено во многих работах основным механизмом СП деформации является ЗГП, для которого необходимо обеспечить условия, при одновременной реализации сдвигов по ГЗ и аккомодацию сдвигов в тройных стыках зерен [41,42,46,115,196-198]. Авторами установлено, что для эффективной аккомодации ЗГП в тройных стыках зерен необходимы малые размеры зерен (чем мельче зерно, тем лучше) [41,42,46,115,196-198], а условием развития собственного ЗГП является возможность поддержания при деформации неравновесного состояния границ зерен [40,45,196-198]. По результатам исследований авторами [42,196-198] описано реологическое уравнение ЗГП, которое предсказывает вклад размера и ширины границы зерна в напряжение течения,  $\sigma_{\text{ЗГП}}$ , через соотношение:

$$\sigma_{\text{ЗГП}} = \sqrt{\frac{3GkT}{2\mathbf{d}b^2} \ln \left( \frac{\dot{\varepsilon} \mathbf{d}^3}{10\delta D_{\Gamma 3}} + 1 \right)} \quad (5.1)$$

где  $G$  – модуль сдвига,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $d$  – размер зерен,  $b$  – вектор Бюргерса,  $\dot{\varepsilon}$  – скорость деформации,  $\delta$  – ширина ГЗ (равная  $2 \times b$ ) и  $D_{\text{ГЗ}}$  – коэффициент зернограничной диффузии.

Связь между напряжением течения и скоростью деформации, предсказанная уравнением 5.1, не линейна, а чувствительность к скорости деформации варьируется в зависимости от материала (основных легирующих элементов), размера зерна, ширины ГЗ и температурно-скоростных условий испытаний.

По результатам настоящей работы уменьшение размера зерна до 100-500 нм за счет формирования НС состояния в Al сплавах с преимущественно высокоугловыми ГЗ и регламентированным распределением вторых фаз и сегрегаций атомов легирующих элементов по ГЗ методами ИПД позволило значительно снизить температуру реализации СП вплоть до комнатной (Рисунок 5.1).

Определена роль легирующих элементов в проявлении НТСП: легирование Al сплавов с ультрамелкими зернами цинком приводит к образованию зернограничных прослоек атомов Zn шириной 2-3 нм, которые облегчают ЗГП и способствуют развороту Al зерен за счёт благоприятных для скольжения плоскостей Zn фазы вдоль ГЗ. С увеличением содержания Zn (до 30 %) снижается температурный диапазон вплоть до комнатной реализации эффекта СП.

Легирование Mg, Si и Cu приводит к образованию сегрегаций атомов Mg шириной до 5-6 нм, сегрегаций Si и Cu шириной до 1 нм, которые закрепляют границы Al зерен и затрудняют их миграцию в процессе деформации (НТСП). При этом образованные наноразмерные частицы вторичных фаз подавляют ВДС.

Обобщающий анализ экспериментальных результатов влияния структурно-фазовых состояний, в том числе наличия сегрегаций Zn, Mg, Cu, Si на реализацию НТСП в НС сплавах Al-Zn-Mg-Zr, Al-Zn-Mg, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Si, Al-Cu, Al-Cu-Mg с размером зерен 100-400 нм представлен в виде карты температурно-скоростных условий протекания НТСП на рисунке 5.1 и численными значениями в таблице 5.1.

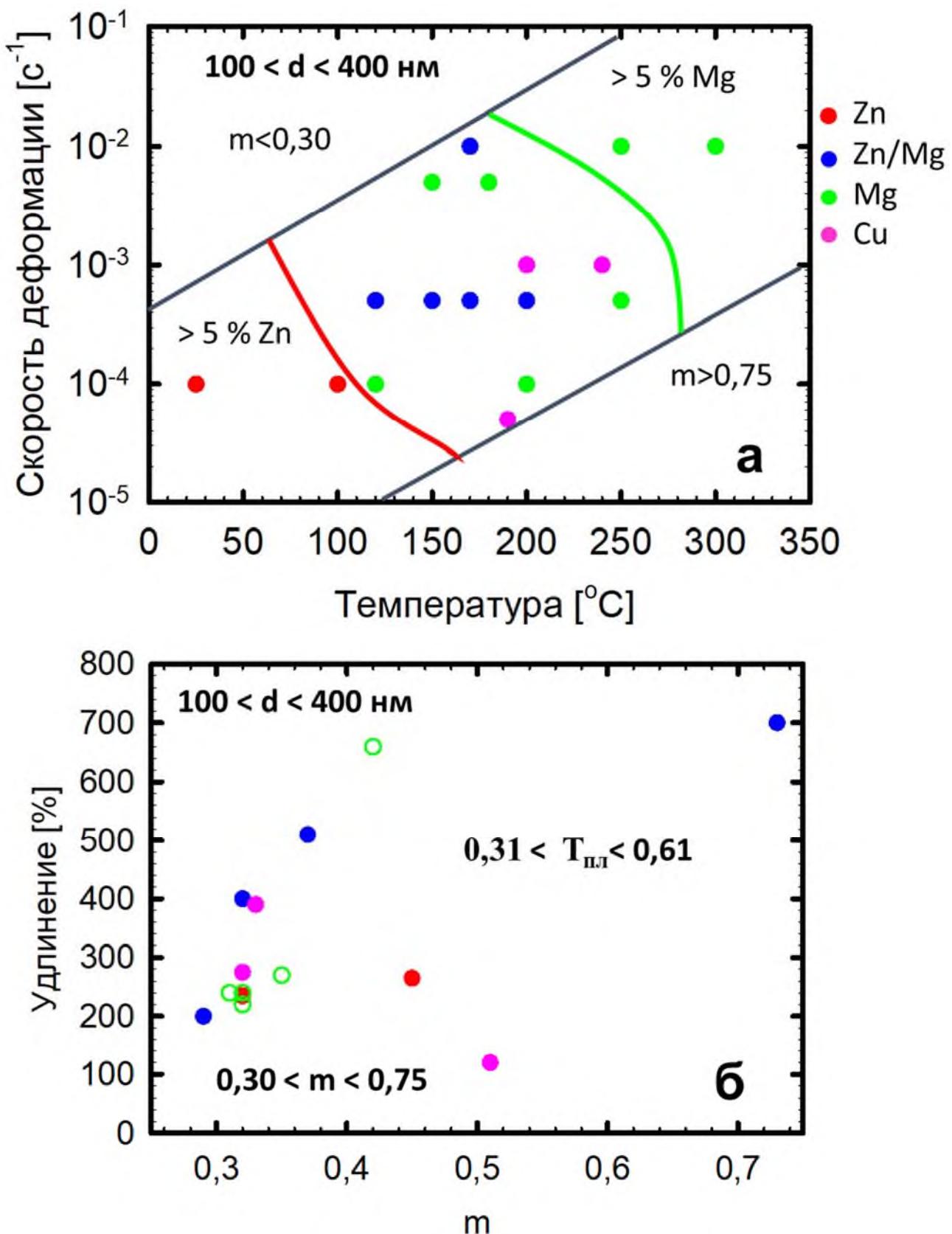


Рисунок 5.1 – Карта температурно-скоростных условий протекания НТСП НС сплавов Al-Zn, Al-Zn-Mg-Zr, Al-Zn-Mg, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Si, Al-Cu-Mg [195]

Таблица 5.1 – Условие и критерии проявления СП в исследуемых Al сплавах

Сплав // наличие сегрегаций	СП мелкозерни стых аналогов	Условие для СП			Критерии СП		
		$d$ (нм)	$T$ (°C)	$\dot{\varepsilon}$ $\text{c}^{-1}$	$m$	$\delta$ (%)	$\sigma$ (МПа)
Al-30Zn // Zn	-	$350\pm30$	20 ( $0,31T_{\text{пл}}$ )	$10^{-4}$	0.32	235	125
			100 ( $0,40T_{\text{пл}}$ )	$10^{-4}$	0.45	265	35
Al-Zn-Mg-Zr // Zn, Mg	$440\text{-}460 \text{ }^{\circ}\text{C},$ $1\times10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [196]	180±20	120 ( $0,42T_{\text{пл}}$ )	$5\times10^{-4}$	0.29	200	160
			<b>150 (<math>0,45T_{\text{пл}}</math>)</b>	<b><math>5\times10^{-4}</math></b>	<b>0.32</b>	<b>400</b>	<b>80</b>
		130±15	170 ( $0,47T_{\text{пл}}$ )	$10^{-3}$	0.37	510	50
Al-Zn-Mg-Cu // Zn, Mg	$540 \text{ }^{\circ}\text{C},$ $1\times10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [105-108]	95±10	250 ( $0,56T_{\text{пл}}$ )	$5\times10^{-3}$	0.35	270	80
		200±20	<b>300 (<math>0,61T_{\text{пл}}</math>)</b>	<b><math>10^{-2}</math></b>	<b>0.42</b>	<b>660</b>	<b>85</b>
Al-Mg-Si // Mg, Si	$540 \text{ }^{\circ}\text{C},$ $5\times10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [105-108]	180±20	150 ( $0,45T_{\text{пл}}$ )	$5\times10^{-3}$	0.32	220	60
		360±30	200 ( $0,51T_{\text{пл}}$ )	$10^{-4}$	0.31	240	60
			250 ( $0,56T_{\text{пл}}$ )	$10^{-4}$	0.32	240	15
Al-Cu-Mn // Cu	$500 \text{ }^{\circ}\text{C},$ $1\times10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [189]	100±10	190 ( $0,50T_{\text{пл}}$ )	$5\times10^{-5}$	0.51	120	120
			240 ( $0,55T_{\text{пл}}$ )	$10^{-3}$	0.32	275	120
			<b>270 (<math>0,58T_{\text{пл}}</math>)</b>	<b><math>10^{-3}</math></b>	<b>0.33</b>	<b>390</b>	<b>50</b>

Оптимальными температурно-скоростными условиям проявления низкотемпературной СП модельного НС сплава Al-30Zn с размером зерен  $350\pm5$  нм являются – КТ и скорость деформации  $10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ; НС сплавов системы Al-Zn-Mg с размером зерен 100-180 нм, полученных ТМО с использованием КВД<sub>кт</sub>, является температура  $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$  и скорость деформации  $10^{-3} \text{ c}^{-1} \text{ c}^{-1}$ , при этом, рекордное общее удлинение 700 % при  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$   $0,50 T_{\text{пл}}$ ; НС сплава Al-Mg-Mn с размером зерен  $200\pm5$  нм –  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  и скорость деформации  $10^{-2} \text{ c}^{-1}$  рекордное общее удлинение 660 % (как в объемном, так и в фольговом материале); наноструктурированный сплав Al-Cu-Mn проявил СП при  $270 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , скорости деформации  $10^{-3} \text{ c}^{-1}$  и удлинение составило 390 %.

Испытания на растяжение в установленных температурно-скоростных

условиях деформации в мелкозернистых аналогах, исследуемых Al сплавов, не позволили реализовать СП поведение; максимальная пластичность не превышала: 100 % в сплавах систем Al-Zn-Mg и Al-Mg-Mn, 50 % в сплавах систем Al-Mg-Si и Al-Cu-Mg, при этом параметр скоростной чувствительности варьировался от 0,15 до 0,23.

Таким образом, установлены три характерных сценария, обеспечивающие НТСП в НС Al сплавах разных систем. Легирование цинком Al сплавов с ультрамелкими зернами приводит к образованию зернограничных прослоек атомов Zn шириной 2-3 нм, которые облегчают ЗГП и способствуют развороту Al зерен. С увеличением содержания Zn (до 30 %) в НС сплавах Al-Zn температура реализации СП снижается вплоть до КТ. Присутствие других легирующих элементов, таких как Mg, приводит к образованию неоднородных зернограничных сегрегаций и наночастиц вторичной фазы в теле зёрен, которые ограничивают миграцию границ зёрен и подавляют ВДС, требуя, таким образом, увеличения вклада в деформацию ЗГП, для протекания которого, в свою очередь, необходимо усиление диффузионных процессов, обеспечивающих аккомодацию УМЗ структуры к ЗГП. Соответственно, температура проявления СП сдвигается в область более высоких значений (~170-200 °C). В термически неупрочняемом сплаве Al-Mg-Mn наблюдается проявление высокоскоростной НТСП (скорость деформации до  $10^{-2}$  с<sup>-1</sup>) при температуре 300 °C, которая осуществляется путем сочетания кооперативного ЗГП и ВДС, затрудненного внутризеренными наночастицами. В данном случае, ВДС способно обеспечить аккомодацию КЗГП в тройных стыках, что маловероятно для механизма миграции ГЗ из-за формирования неоднородных зернограничных сегрегаций и указанного сочетания скорости деформации и температуры.

## **5.2 Реализация сверхпластичности в условиях многоосной низкотемпературной деформации**

После анализа СП поведения экспериментальных наноструктурированных образцов исследованных сплавов Al-Zn, Al-Zn-Mg-Zr, Al-Zn-Mg, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Si, Al-Cu-Mg при низких температурах в условиях одноосного растяжения, весьма важно оценить потенциальную возможность получения из них готовых изделий сложной формы методами штамповки, гибки, вытяжки или формовки, когда материалы не деформируются одноосно, а должны подвергаться деформации по сложным траекториям деформации. Поэтому далее представлены результаты оценки возможности демонстрировать повышенную формуемость при пластической деформации в условиях сложного напряженного состояния наноструктурных образцов с использованием схемы многоосной деформации выдавливанием/вытяжкой, в основе которой лежит метод Эриксена [199], широко используемый для оценки технологической пластичности различных металлов и сплавов [200-205]. Метод Эриксена заключается во вдавливании в исследуемый образец пуансона сферической формы определенного размера и фиксации глубины вдавливания, вызвавшей многоосное растяжение, и разрыв исследуемого металлического образца до появления сквозной трещины.

### **5.2.1 Моделирование течения материала в процессе низкотемпературного многоосного деформирования**

Моделирование процесса твердофазной вытяжки проводилось с использованием программного комплекса «Деформ» (Лицензия ПК СФТС. Ключ №9190/Уфа, Россия). Ввиду симметрии модель разбита на ячейки 0,03 мм с выдвижением переднего фронта для математического описания течения материала.

С целью возможности изготовления сложнопрофильного изделия из листового материала произведена оценка ресурса пластичности (формуемости)

НС сплава Al-Zn-Mg. Моделирование испытания на вытяжку осуществляли при скоростях деформации  $10^{-3}$  и  $10^{-2}$  с<sup>-1</sup> и температурах 120 и 150 °C, при которых НС Al-Zn-Mg сплав проявил эффект НТСП. Температуру проведения испытаний по многоосной схеме решено снизить относительно ранее установленной оптимальной (170 °C), чтобы снизить влияние температурно-скоростного воздействия на деградацию наноразмерных параметров структуры и, соответственно, уровень прочности. При температуре одноосного растяжения 170 °C экспериментальные образцы НС сплава Al-Zn-Mg демонстрировали избыточный ресурс пластичности.

Для математического моделирования процесса вытяжки методом конечных элементов в качестве входных данных использованы истинные кривые напряжения-деформации, записанные в режиме СП при одноосном растяжении согласно гипотезе единой кривой (для всех видов напряженного состояния (одноосного, двухосного и трехосного) в условиях простого нагружения справедлива единая зависимость между напряжениями и деформациями) [205]. Для кривых, записанных в режиме СП (Глava 2), принято, что деформация до 100...150 % является равномерной, что позволяет построить истинные диаграммы «напряжение-деформация» в условиях постоянных объемов.

Истинная деформация  $\bar{\varepsilon}$  определена по данным инженерной деформации  $\varepsilon$  [205]:

$$d\bar{\varepsilon} = dl/l \quad (5.2)$$

$$\bar{\varepsilon} = \ln(1+\varepsilon) \quad (5.3)$$

Моделирование показало, что наиболее интенсивная деформация (до 2) происходит на стадии деформации примерно 90 % (Рисунок 5.2), при этом повышение температуры приводит к снижению значения до 1. При этом снижение скорости деформации с  $10^{-2}$  до  $10^{-3}$  с<sup>-1</sup> способствует повышению интенсивности деформации до 1,5 (Рисунок 5.2в). При расчёте определена максимальная интенсивность деформаций, при которой образец не разрушится (Рисунок 5.2а-в), повышение значений интенсивности деформации до 4,2 при температуре 120 °C приводит к образованию первой трещины. Повышение температуры до 150 °C

снижает значение до 3 (минимальное значение), при этом снижение скорости при этой же температуре значительно увеличивает интенсивность пластической деформации до 6 (Рисунок 5.2г-е) [194].

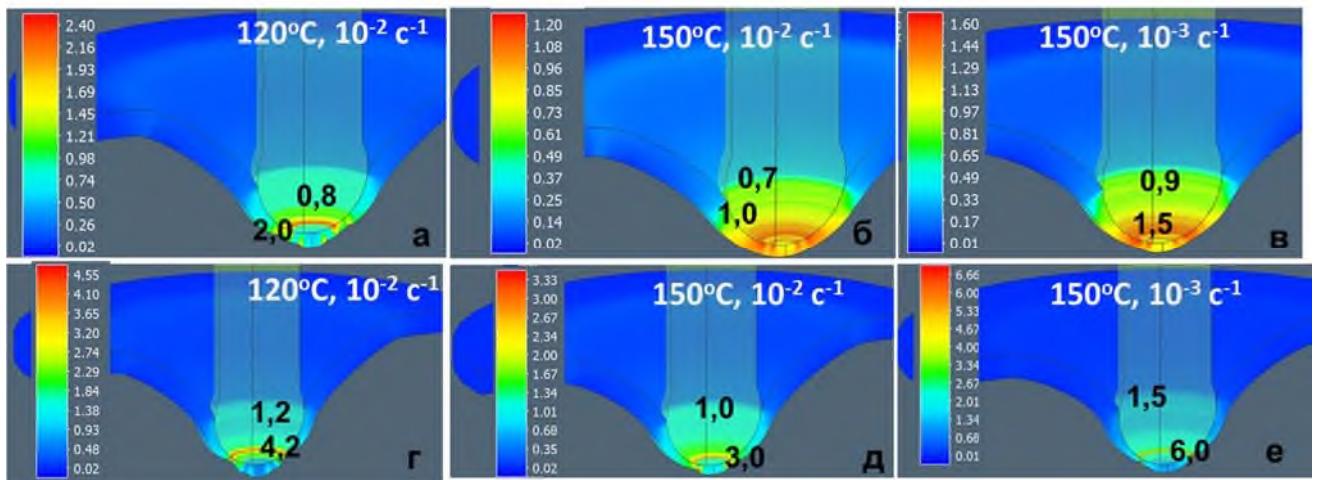


Рисунок 5.2 – Распределение эффективной пластической деформации при температурно-скоростных условиях:  $120^{\circ}\text{C}, 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  (а, г);  $150^{\circ}\text{C}, 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  (б, д);  $150^{\circ}\text{C}, 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  (в, е). Образование первой трещины (г, д, е) [194]

Наиболее равномерная толщина образца достигнута в процессе деформации при  $150^{\circ}\text{C}, 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  (Рисунок 5.2б).

Известно, что наиболее опасной и напряженной является первая стадия вытяжки [194,206]. Результаты моделирования показывают, что максимальные эквивалентные напряжения возникают на стадии деформации 60-70 % (Рисунок 5.3) и не превосходят значения напряжения при одноосном растяжении (Рисунок 2.14).

Повышение температуры до  $150^{\circ}\text{C}$  и скорости деформации до  $10^{-2} \text{ c}^{-1}$  (в, г) приводит к значительному снижению эквивалентных напряжений (Рисунок 5.4).

Для подтверждения результатов моделирования проведены экспериментальные испытания на вытяжку по методу Эриксена при температурах 120 и  $150^{\circ}\text{C}$  с разными скоростями.

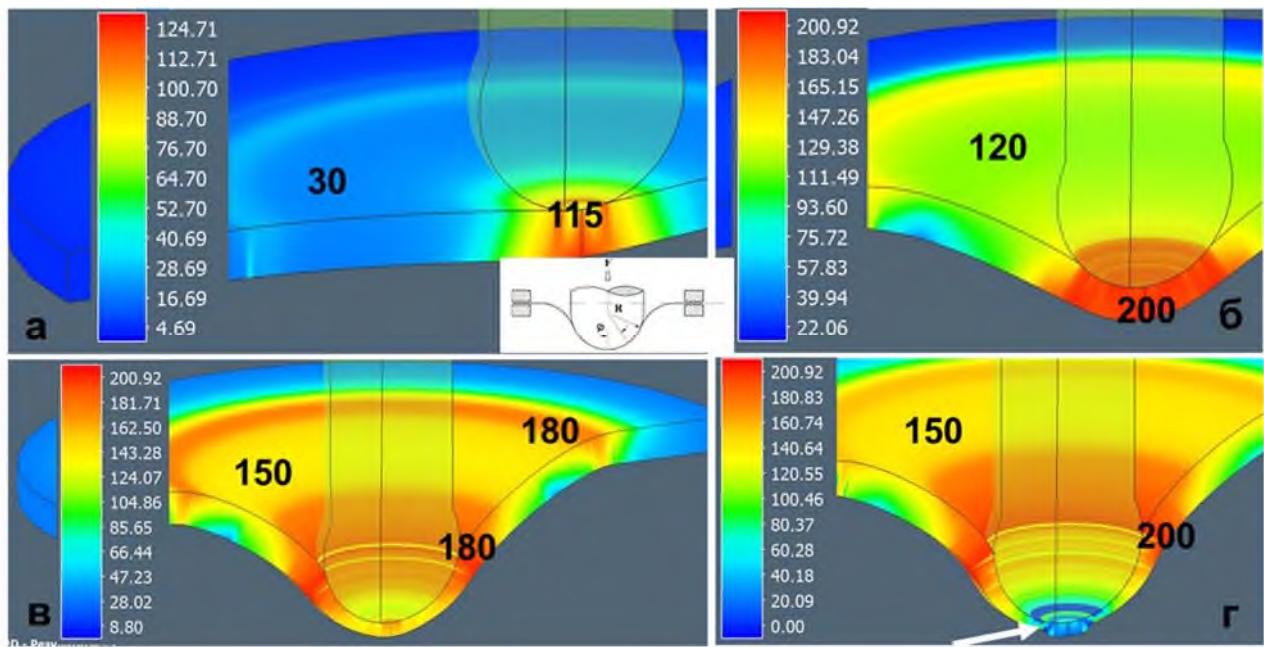


Рисунок 5.3 – Распределение интенсивности эквивалентных напряжений: при деформации вытяжкой при температурно-скоростных условиях  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{-2}\text{ }\text{c}^{-1}$ : начало деформации (а); 40 % деформации (б); 90 % деформации (в); образование первой трещины (белая стрелка) (г) [194]

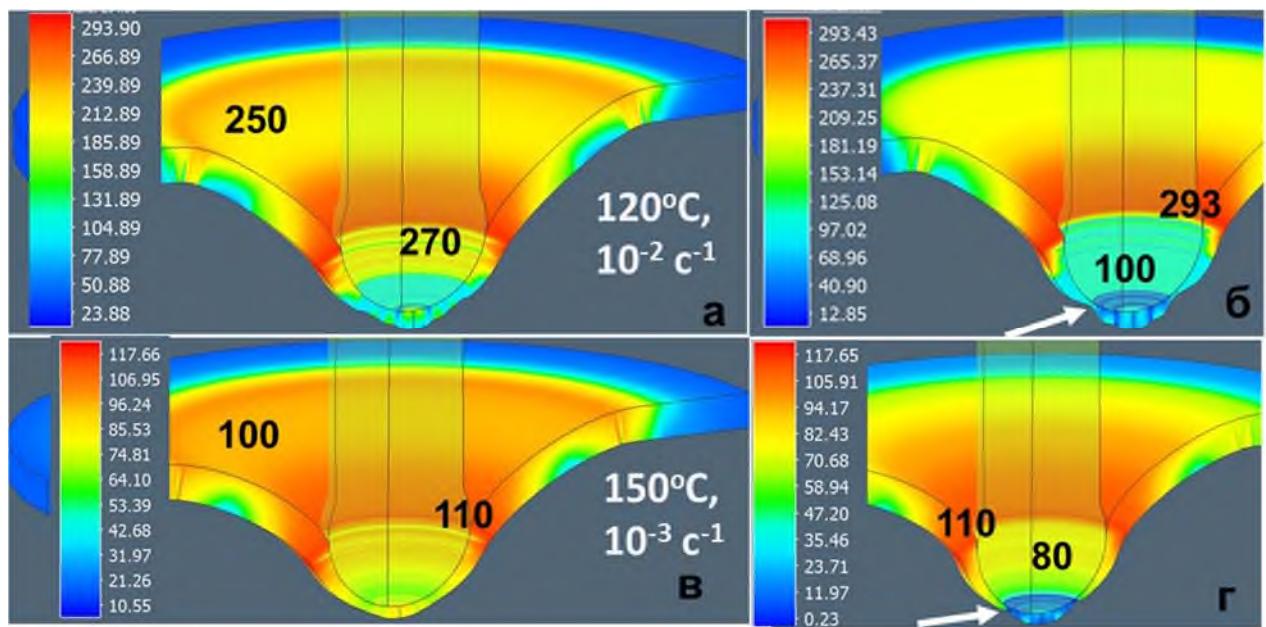


Рисунок 5.4 – Распределение интенсивности эквивалентных напряжений: при деформации вытяжкой при температурно-скоростных условиях:  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{-2}\text{ }\text{c}^{-1}$  (а, б);  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{-3}\text{ }\text{c}^{-1}$  (в, г). Белыми стрелками показана первая трещина [189]

### 5.2.2 Механическое поведение наноструктурированных Al сплавов в процессе низкотемпературного многоосного деформирования

Результаты эксперимента хорошо согласуются с результатами моделирования. Оценку эквивалентной деформации, реализованной в ходе проведенных испытаний на многоосное растяжение, производили по толщине деформированных дисков, расположенных на участке  $\phi = 20\text{--}45^\circ$  относительно вертикальной оси купола [194]. Истинную (эквивалентную) деформацию определяли, как [206]:

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{t_0}{t}\right) \quad 5.4$$

где  $t_0$  – начальная толщина, а  $t$  – конечная толщина образца.

По результатам исследования построены графики зависимости максимальной нагрузки ( $F_{\max}$ ) и величины истинной эквивалентной деформации от температурно-скоростных условий испытаний на многоосное растяжение экспериментальных наноструктурных образцов модельного сплава системы Al-Zn-Mg (Рисунок 5.5). На графиках также приведены значения, полученные в результате оценки течения материала в процессе моделирования.

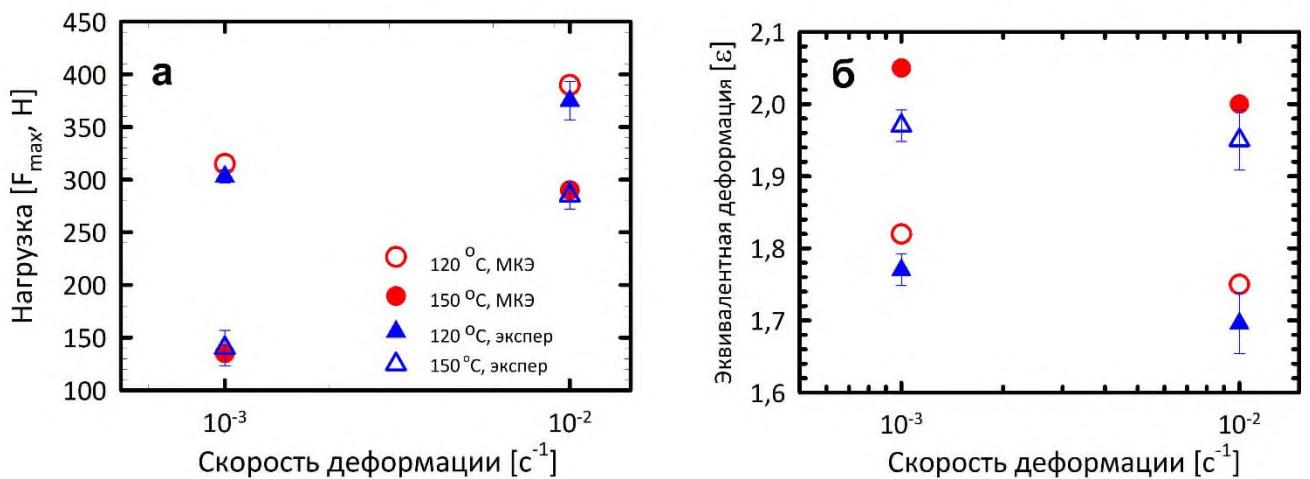


Рисунок 5.5 – Графики зависимости нагрузки ( $F_{\max}$ ) (а) и величины истинной эквивалентной деформации (б) от скорости испытаний при многоосном растяжении при температурах 120 и 150 °C наноструктурированных образцов сплава Al-Zn-Mg [194]

С повышением температуры и понижением скорости деформации происходит снижение величины максимальной нагрузки при многоосном растяжении (Рисунок 5.5а). Также отмечается заметное увеличение истинной деформации (Рисунок 5.5б).

Рисунок 5.6а,б иллюстрирует поперечный срез после испытаний на многоосное растяжение образцов НС сплава Al-Zn-Mg, а также их внешний вид.

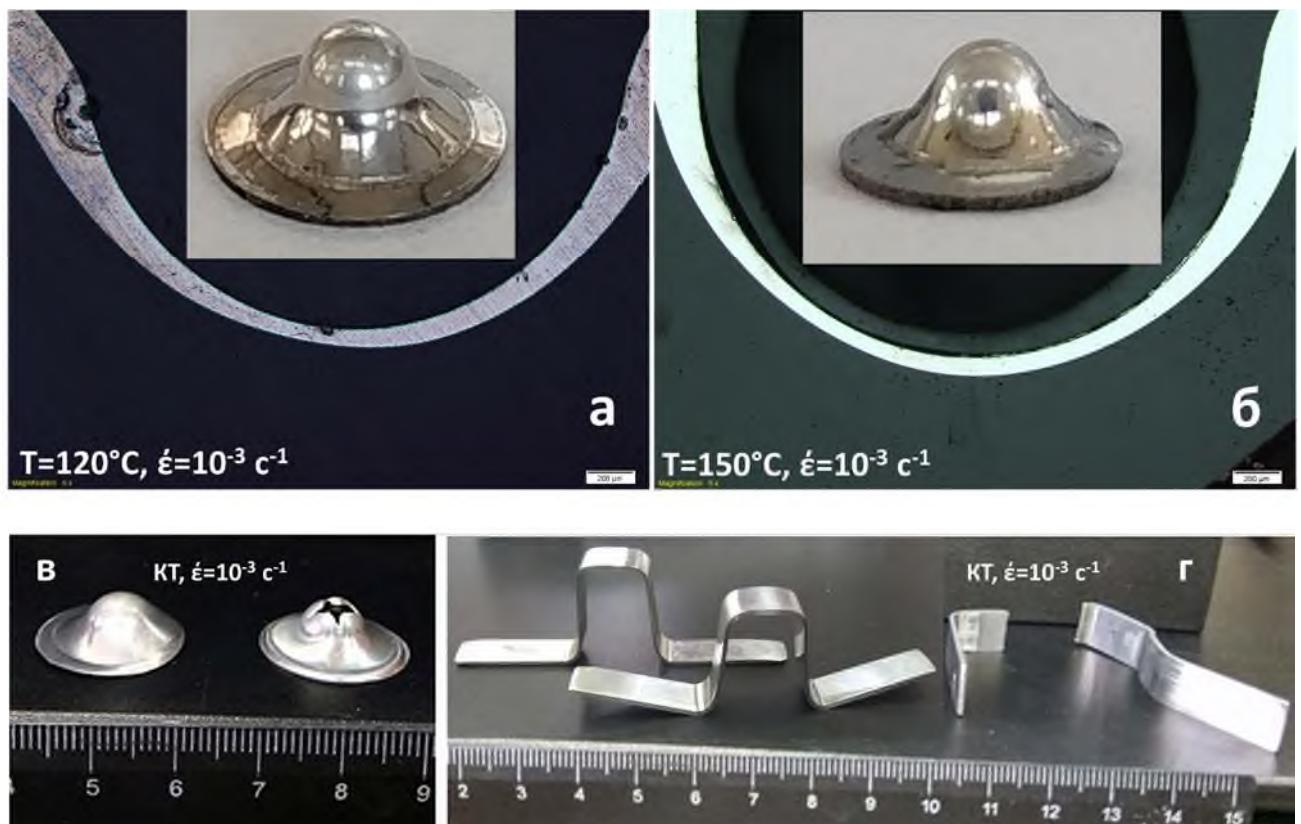


Рисунок 5.6 – Поперечный срез образцов из НС сплава Al-Zn-Mg и их внешний вид после испытаний на многоосное растяжение при температурах 120 и 150 °C, скорости деформации  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (а, б); внешний вид образцов из НС сплава Al-30Zn после испытаний на многоосное растяжение при КТ (справа приведен разрушенный образец сплава Al-30Zn в мелкозернистом состоянии с размером зерен около 10-15 мкм) (в); образцы из НС сплава Al-Mg-Si-Cu после испытания на многоосное растяжение по Эриксену КТ (справа приведен разрушенный образец из сплава Al-Mg-Si-Cu в мелкозернистом состоянии с размером зерен около 10 мкм) [6,136,194]

По результатам численного моделирования и эксперимента определены параметры многоосного растяжения образцов из НС сплава Al-Zn-Mg:

- минимальное значение нагрузки  $F_{\max}$  (около 300 Н) и максимальная истинная эквивалентная деформация (менее 2) при температуре деформации 150 °C и скорости деформации  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ;
- разрушение образцов может происходить при достижении величины истинной эквивалентной деформации более 2,75.

Результаты исследования необычного СП поведения УМЗ сплава системы Al-Zn-Mg при весьма низких температурах 120-150 °C демонстрируют, что его природа связана с активизацией зернограничного проскальзывания в этих условиях вследствие присутствия сегрегаций Zn на ГЗ. Это открывает путь для разработки в алюминиевых сплавах нового процесса СП формовки изделий сложной формы с высокими эксплуатационными свойствами. Определены условия проявления НТСП наноструктурированного сплава Al-Zn-Mg в условиях многоосного нагружения/растяжения, используя ранее установленные температурно-скоростные параметры. Показано, что образцы демонстрируют наиболее высокие параметры пластичности (максимальную величину истинной эквивалентной деформации) при температуре 150 °C. Отмеченное отсутствие разупрочнения высокопрочных образцов НС сплава Al-Zn-Mg после отжига при температурах 120....170 °C (Рисунок 2.10, Глава 2), несмотря на увеличение среднего размера зерна, обусловлено образованием наноразмерных частиц упрочняющей фазы  $\eta'$  ( $MgZn_2$ ), которое инициировано термическим воздействием на материалы исследования, а также их гомогенным распределением в Al матрице.

Также подвергнуты многоосному растяжению при КТ наноструктурированные образцы Al-30Zn сплава, который проявил признаки СП при КТ. Внешний вид образцов после вытяжки представлен на рисунке 5.6в. Поверхностный слой НС образцов не разрушился, что является положительным результатом. Для сравнения справа приведен образец из сплава Al-30Zn в

мелкозернистом состоянии с размером зерен около 10-15 мкм, испытанный в тех же условиях.

В третьей главе показано получение фольгового материала НС сплава Al-Mg-Mn в условиях СП (прокатка до 90 %) поэтому рассмотрена возможность получения тонкого листового полуфабриката прокаткой в условиях СП наноструктурированного сплава Al-Mg-Si-Cu с меньшим содержанием Mg (1 вес.%).

Режим прокатки выбирался для сохранения целостности заготовки, но её нагрев при прокатке не должен приводить к укрупнению УМЗ структуры сплава Al-Mg-Si-Cu [124, 126-128, 132, 1133]. Прокатку проводили при КТ с суммарной степенью обжатия 85 % (~7 % за один проход), получен фольговый материал толщиной 1 мм (Рисунок 5.7).

После прокатки мелкозернистого материала с максимальной степенью обжатия 85 % (состояние Т9) значения предела прочности составляют 275 МПа (Таблица 5.2, Рисунок 5.7).

Таблица 5.2 – Механические свойства НС сплава Al-Mg-Si-Cu [161]

состояние	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta_p$ , %	$\delta$ , %
4 цикла РКУП-ПК <sub>100</sub>	345±5	305±5	8.0±1.1	20.0±1.5
РКУП-ПК <sub>100</sub> + прокатка	360±8	400±5	1.5±0.5	7.5±0.5
РКУП-ПК <sub>100</sub> + прокатка + отжиг 130°C, 12 ч.	360±8	410±5	8.0±0.5	14.5±0.5
T6	178±3	230±4	19.0±1.0	30.0±1.0
T9	245±3	275±4	-	10.0±1.0

Прокатка НС состояния сплава Al-Mg-Si-Cu повысила значение предела прочности на 50 % (400 МПа), δ составило 8 %. Для увеличения пластичности проведен низкотемпературный отжиг листового материала НС сплава Al-Mg-Si-Cu. Полученная прочность ранее не достигалась в термически упрочняемых сплавах системы Al-Mg-Si и сопоставима с уровнем прочности, достигаемым в легированных конструкционных сплавах системы Al-Cu-Mg в состоянии Т

(закалка и естественное старение), временное сопротивление и условный передел текучести которых составляет 440 и 295 МПа, соответственно, при весьма невысокой пластичности - 17 % [161].

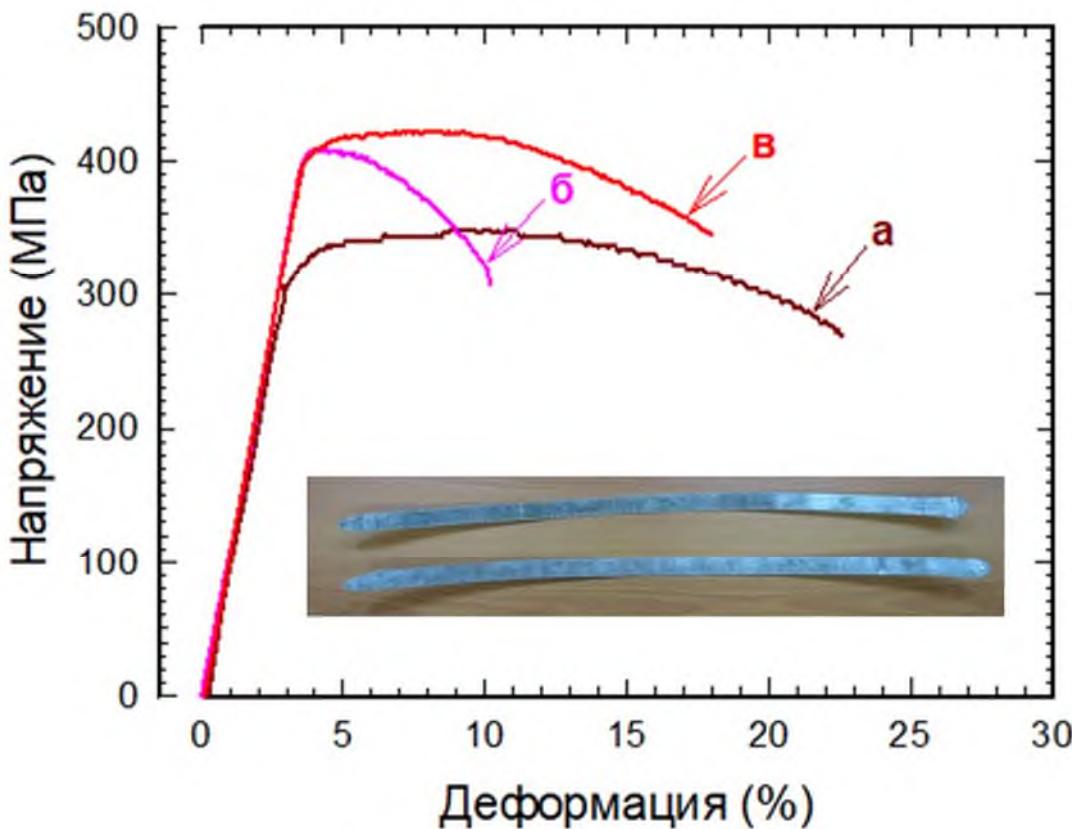


Рисунок 5.7 – Кривые растяжения образцов НС сплава Al-Mg-Si-Cu: после РКУП-ПК<sub>100</sub> (а); РКУП-ПК<sub>100</sub> + прокатка (б); РКУП-ПК<sub>100</sub> + прокатка + отжиг 130 °C, 12 ч (в). Внешний вид листового материала, полученного в условиях НТСП [161]

Испытание выдавливанием листового полуфабриката при КТ НС сплава Al-Mg-Si-Cu после прокатки подтвердили высокую технологическую пластичность (Рисунок 5.6 г). Ширина образцов составляла 10 мм, толщина – 1 мм, длина – 100 мм.

Представляется перспективным практическое использование полученных листовых полуфабрикатов из сплавов этих систем, например, для изготовления листовых профилей в строительной отрасли.

### **5.3 Формирование металломатричного композита с наноструктурированной матрицей и непрерывным высокопрочным волокном**

Одним из направлений в авиационной промышленности является применение в конструкциях перспективной техники металломатричных композиционных материалов (МКМ), армированных непрерывными высокомодульными высокопрочными волокнами [207-218]. Одним из наиболее перспективных методов получения композитов, упрочненных непрерывными волокнами бора или карбida кремния, признано горячее изостатическое прессование в режиме сверхпластичности матричного материала из алюминиевых, магниевых и титановых сплавов.

Например, в ранних работах Астанина В.В. [214] предложена технология твердофазного изостатического компактирования МКМ из матричного листового полуфабриката и непрерывного волокна диаметром 140-200 мкм с чередованием слоев матрица–волокно при температурах 450...500 °C на примере мелкозернистого сплава АМг6 с размером зерен около 10 мкм. Авторы установили, что в процессе компактирования осуществляется заполнение матричным материалом пространства между волокнами, деформационная сварка слоев матричного материала между собой и диффузионное соединение матричного материала с упрочняющими волокнами с образованием продуктов реакции матрицы и волокна (бориды и карбиды) [214]. Продукты реакции обеспечивают прочную связь волокон с металлической матрицей, но в тоже время их переизбыток (в результате обработки при повышенной температуре) приводит к возникновению концентраторов напряжения на поверхности волокна, в результате происходит деградация волокон [214]. Другим фактором потери прочности МКМ может служить механическое разрушение волокон из-за чрезмерно высоких и неоднородно распределенных давлений при компактировании. Развитие перечисленных процессов зависит от температуры, давления и времени компактирования. Применение эффекта СП матричного фольгового материала значительное улучшает условия получения композита

[214,215]. Реализация СП зависит от отношения размера деформируемого тела  $D$  к размеру зерен  $d$ : при  $D/d \leq 10$  сверхпластичность исчезает, несмотря на сохранение требуемой мелкозернистой структуры, и прочих условий. Для получения в композите объемной доли волокон 40...60 %, минимальное расстояние между волокнами  $\varnothing 140\text{--}150$  мкм составляет 10...20 мкм при размере зерна 5...10 мкм материала матрицы делает невозможной реализацию эффекта СП в процессе компактирования композита.

Для развития получения МКМ композитов необходимо снизить размер зерен до наноструктурированного состояния, чтобы выполнить условие масштабного фактора  $d \leq 0,1t$  для реализации эффекта СП в фольге матричного материала [214-215].

В настоящей работе в качестве матрицы использовали фольгу НС сплава Al-Mg-Mn с размером зерен менее 1 мкм [219], получение которой описано в 3 главе.

Величина размера зерен  $d$  с учетом влияния масштабного фактора зависит от толщины фольги  $t$ , при укладке волокон определяется как:

$$t = \frac{D\sqrt{\pi V_f}}{2} \left( \frac{1}{V_f} - 1 \right), \quad (5.5)$$

где  $D$  – диаметр волокна,  $V_f$  – объемное содержание волокон в МКМ.

Уникальная возможность наноструктурированной фольги затекать в узкие зазоры между волокнами (около 20 мкм) позволит существенно снизить температурно-силовые параметры компактирования композитов и тем самым улучшить их качество [214-215]. В главе 3 показано, что НС сплав Al-Mg-Mn демонстрирует СП поведение при относительно низких температурах до 300 °C и высоких скоростях деформации до  $10^{-2}$  с<sup>-1</sup>, подходящих для выполнения изостатического прессования в режиме СП. После анализа всех собранных данных установлено наиболее перспективное сочетание параметров прессования: скорость деформации  $10^{-3}$  с<sup>-1</sup> и температура 300 °C. Эти параметры обеспечивают минимальные значения пластического течения в условиях деформации, что благоприятно для оптимизации параметров моделирования с целью получения

качественного бездефектного изделия. Минимально возможная температура компактирования композита в режиме СП позволит сохранить УМЗ структуру основного металла, снизить или полностью устраниТЬ термическую деградацию волокон (потеря прочности) и одновременно повысить эксплуатационные свойства матрицы. Низкая температура также привлекательна с точки зрения требований энергосбережения.

По результатам исследований механического поведения, отраженных в 3 главе, в ходе 3D моделирования методами конечных элементов исследовано напряженно-деформированное состояние композита: НС фольговая матрица из сплава Al-Mg-Mn после изотермической прокатки, наполнитель – высокопрочное непрерывное волокно.

Моделирование процесса твердофазного прессования проводили с использованием программного комплекса «Деформ» (Лицензия ПК СФТС. Ключ №9190/Уфа, Россия). Ввиду симметрии образца матрица МКМ модель размером 5×5 мм разбита на ячейки 0,02 мм с выдвижением переднего фронта для математического описания течения материала матрицы в межволоконное пространство. В композите с диаметром волокон 140 мкм и заполнением около 40 % (для достижения высокой прочности) расстояние между волокнами задавалось 20 мкм [110, 220]. При моделировании уплотнения композита в режиме НТСП скорость деформации поддерживалась около  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Для узлов, контактирующих с волокном, учитывались силы трения, пропорциональные нормальному давлению, коэффициент трения (Al) составлял 0,35. Температуру принимали 300 °C, скорость поперечного перемещения - 0,004 мм/сек. Используется инструмент без теплопередачи. Так как длина волокон значительно превышает их сечение и величину шага укладки, в работе рассматривалась деформация матричного материала как двумерная.

Соотношение силы и смещения для линейной статической задачи выражается как:

$$Ku = f, \quad (5.6)$$

где  $K$  — жесткость системы матрицы,  $u$  — смещение узлов, а  $f$  — вектор силы. Предполагая двумерный ( $2D$ ) случай, уравнение (5.3), выглядит как:

$$\begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

После решения для вектора смещения  $u$ , деформации в каждом элементе рассчитаны из соотношения деформации-смещения в терминах узлового смещения элемента как:

$$\varepsilon_{el} = \beta u_{el} \quad (5.8)$$

Напряжения в элементе получаются из соотношений напряжение-деформация:

$$\sigma_{el} = L \varepsilon_{el}, \quad (5.9)$$

где  $\sigma_{el}$  и  $\varepsilon_{el}$  — напряжения и деформации  $u_{el}$  в элементах,  $a$  — вектор смещения, связанный с узловыми точками элемента;  $\beta$  и  $L$  — соотношения деформация-смещение и напряжение-деформация.

Для моделирования процесса методом конечных элементов в качестве входных данных необходимы истинные кривые напряжения-деформации для правильного воспроизведения напряжений течения. Для кривых, записанных в режиме СП (Рисунок 3.13, Глава 3), принято, что деформация до 100...150 % является равномерной согласно гипотезе единой кривой [206], что позволяет построить истинные диаграммы «напряжение-деформация» в условиях постоянных объемов, полученные кривые показаны на рисунке 5.8а.

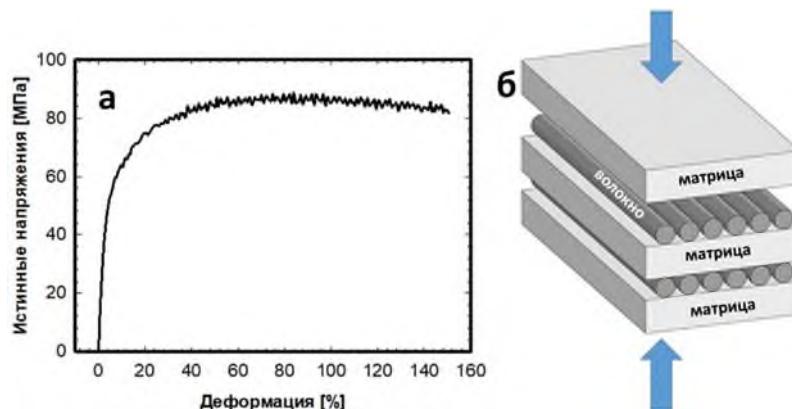


Рисунок 5.8 – Зависимость истинного напряжения от степени деформации при температуре 300 °C НС сплава Al-Mg-Mn (б); схема укладки металломатричного композита: фольга-волокно-фольга (б) [93]

Принимая во внимание типичные деформации, возникающие при изотермическом прессовании, использованы кривые растяжения с удлинением до 150 %.

В задачи прессования МКМ, кроме заполнения пустого пространства, входит создание прочной металлической связи матричных слоев в промежутках между волокнами, а также формирование ультрадисперсных продуктов реакции на границе матрица-волокно, обеспечивающих необходимую связь компонентов композита. В решении этих задач важную роль играет плотная оксидная пленка, присутствующая на поверхности алюминия, которую необходимо разрушить пластической деформацией [214]. Моделирование показало, что наиболее интенсивная деформация (до 1,25) происходит как раз у границы с волокном (Рисунок 5.9) [93].

Это предопределяет реакцию образующихся участков ювенильной поверхности металла с волокном. В точке встречи потоков матрицы в пространстве между волокнами степень деформации на поверхности порядка 0,45 (Рисунок 5.9), что недостаточно для образования нужных разрывов оксидной пленки, но после первичного контакта интенсивность деформации в этой области возрастает до 0,98, что должно обеспечить образование металлической связи. Для анализа реакций на соединяемых поверхностях важна не столько накопленная степень деформации, сколько локальная скорость деформации в области набегания одной поверхности на другую. Как показало моделирование скорость деформации в этой узкой области более чем на порядок превышает заданную скорость (Рисунок 5.10).

Здесь разрушается оксидная пленка и происходит первичное схватывание поверхностей, чему способствует вынос на поверхность избыточной энергии в виде деформационных дефектов. Активная область обегает контур волокна и переходит в точку соприкосновения встречных потоков материала матрицы. В этой зоне формируются зародыши боридов алюминия, ответственные за прочность межкомпонентной связи и деградацию волокон [214]. Большинство высокопрочных в продольном направлении волокон оказываются уязвимыми со

стороны поперечных нагрузок. Результаты моделирования показывают, что эквивалентные напряжения в волокне приобретают максимальное значение на стадии 50 % прессования, но в этом случае преобладает схема всестороннего сжатия, не угрожающая разрушением волокнам (Рисунок 5.11)

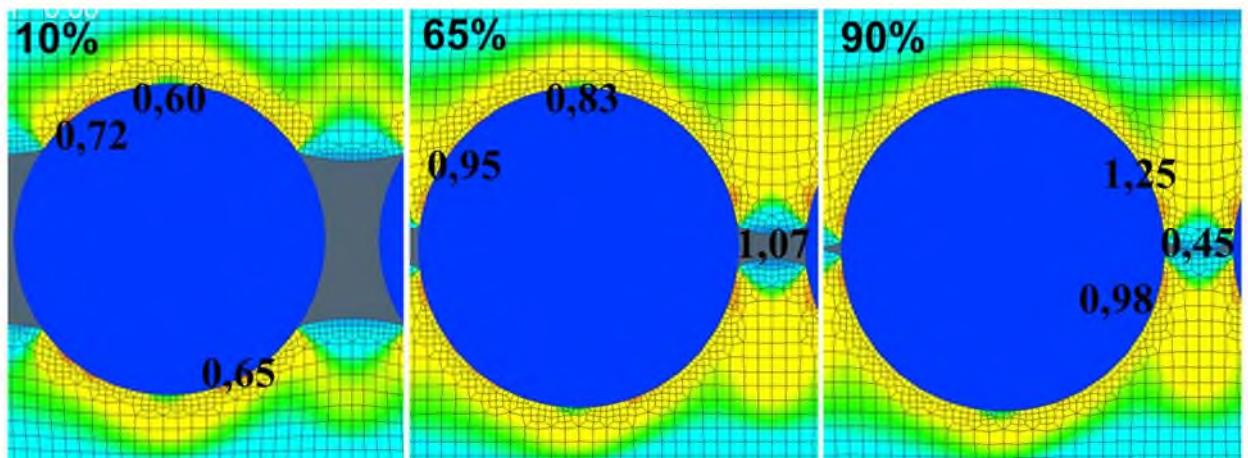


Рисунок 5.9 – Эффективная пластическая деформация на этапах прессования 10, 65 и 90 % композита с НС матрицей при температуре 300 °C [93]

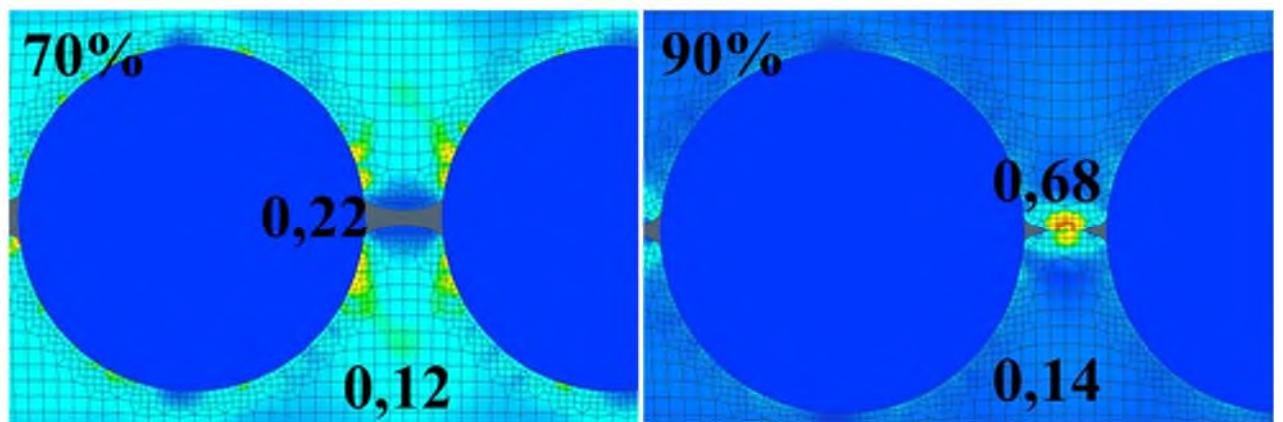


Рисунок 5.10 – Эффективная скорость пластической деформации на этапах прессования 70 и 90 % композита с НС матрицей при 300 °C (стадии перемещения зоны активной деформации) [93]

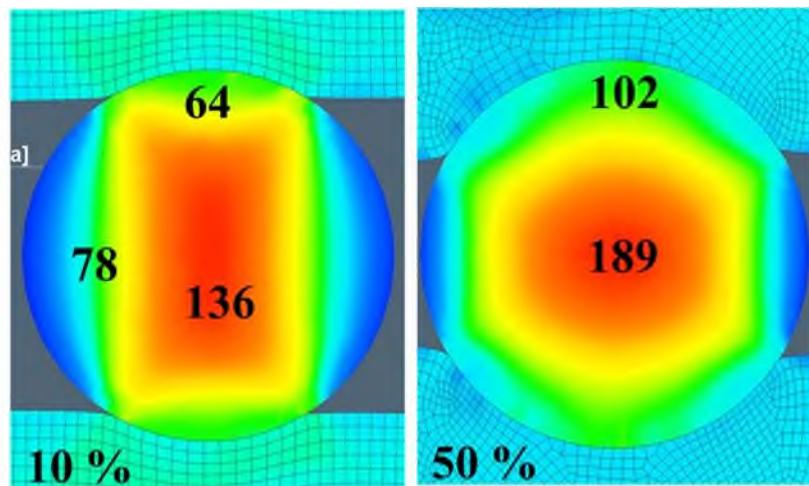


Рисунок 5.11 – Эквивалентные напряжения в высокопрочном волокне на разных стадиях прессования композита с НС матрицей [93]

Наиболее опасная стадия – начало осадки, но здесь напряжения ограничены благоприятными СП свойствами материала. На конечных стадиях прессования эквивалентные напряжения в волокнах снижаются.

Моделирование процесса прессования с матрицей из сплава Al-Mg-Mn в мелкозернистом состоянии с размером зерен около 10 мкм представлено на рисунке 5.12.

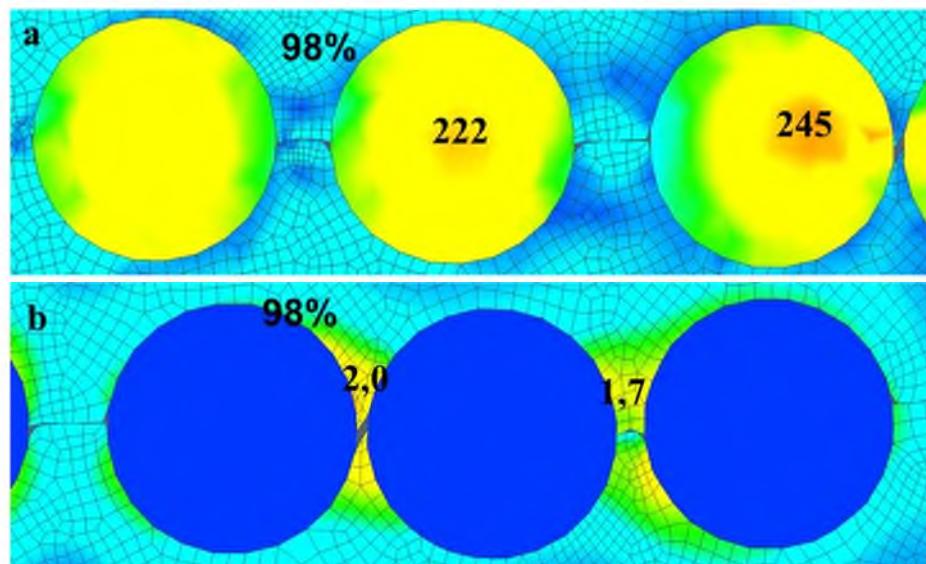


Рисунок 5.12 – Эквивалентные напряжения в высокопрочном волокне на финальной стадии прессования (а); эффективная пластическая деформация на финальной стадии прессования (б) композита с мелкозернистой матрицей при 500 °C [93]

В этом случае материал течет в центральной части образца. На конечной стадии деформации наблюдается граница раздела между отдельными слоями – качественного соединения не произошло (Рисунок 5.12). Значения эквивалентных напряжений и эффективной пластической деформации значительно выше даже при температуре 500 °C [93].

Моделирование позволило установить ряд практических параметров уплотнения металломатричного композита. В процессе моделирования оценены эквивалентные напряжения, накопленная пластическая деформация и контактное давление. Учтены реологические характеристики матричного сплава с учетом различных стадий уплотнения композиционного материала. Это дает возможность оценить напряженно-деформированное состояние матрицы в любой момент времени изготовления композиционного материала.

По результатам моделирования изготовлен пилотный образец металломатричного композита с НС и мелкозернистой матрицами (Рисунок 5.13, 5.14). Изготовление композита алюминиевая матрица – волокно проводилось на универсальной испытательной машине INSTRON 5982 с программным обеспечением Bluehill 3 в вакуумном контейнере при температуре 300...350 °C со скоростью деформации  $10^{-3}$  с<sup>-1</sup>.

В изготовленном композите с использованием мелкозернистой матрицей по всему объему имеет однородную структуру (размер зерен составляет порядка 30-40 мкм). Граница раздела между отдельными слоями четко прослеживается, также наблюдается трещины в волокне (Рисунок 5.13).

В изготовленном композите с использованием эффекта СП при пониженных температурах НС матрица по всему объему имеет однородную структуру (размер зерен не превышает 1 мкм). Граница раздела между отдельными слоями металлографически не выявляется, пространство между волокнами заполнено матричным материалом, что подтверждает качественную сварку (Рисунок 5.14). В случае прессования с НС матрицей в условиях СП, течение локализуется в непосредственной близости от волокон, что обеспечивает выравнивание течения материала, затекание происходит за счет уширения выступа матрицы.

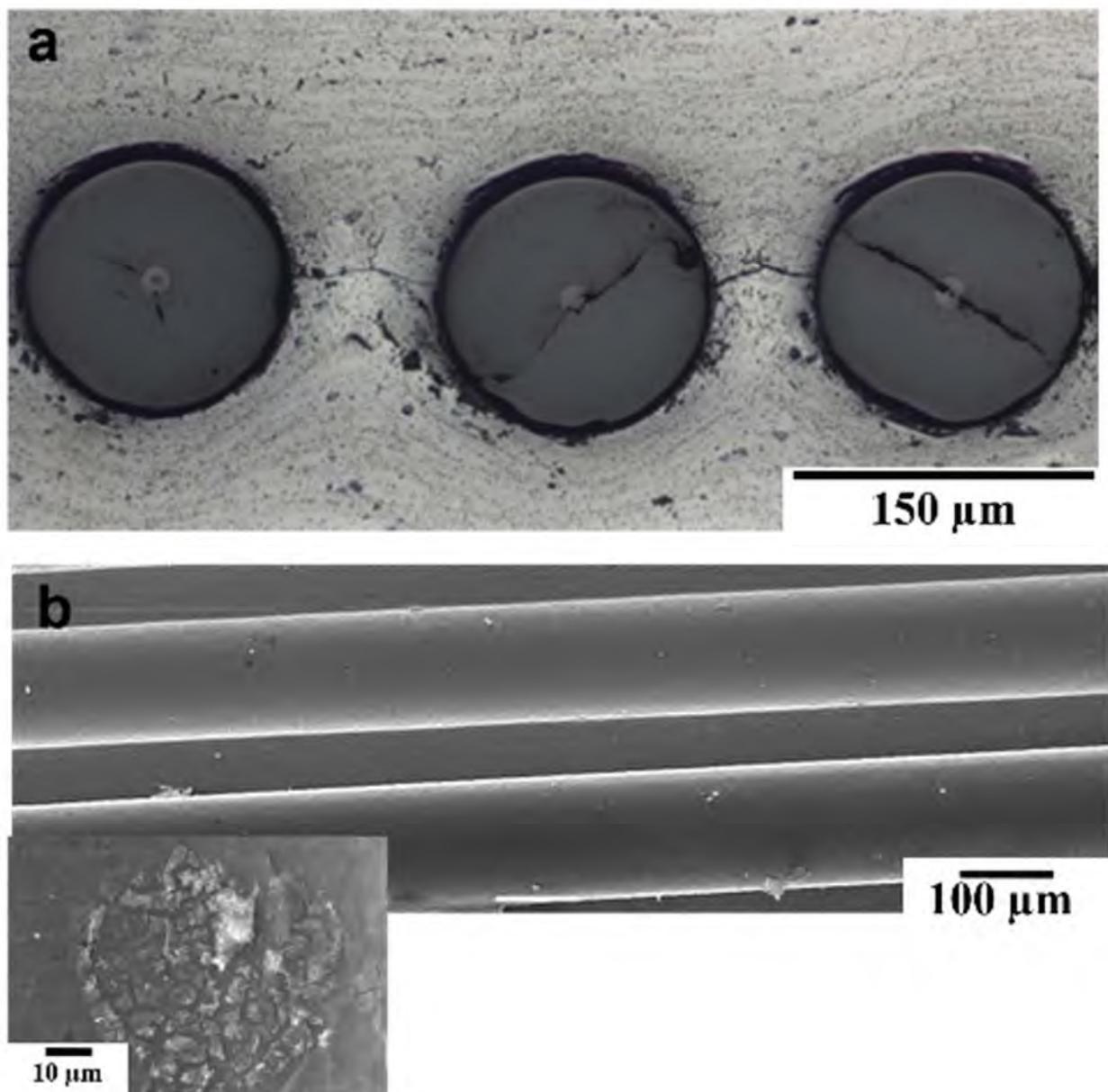


Рисунок 5.13 – Микроструктура металломатричного композита с мелкозернистой матрицей (прессование при 500 °C): общий вид в поперечном направлении образцов (а), волокна бора с боридами, выделенные из композита (б) [93]

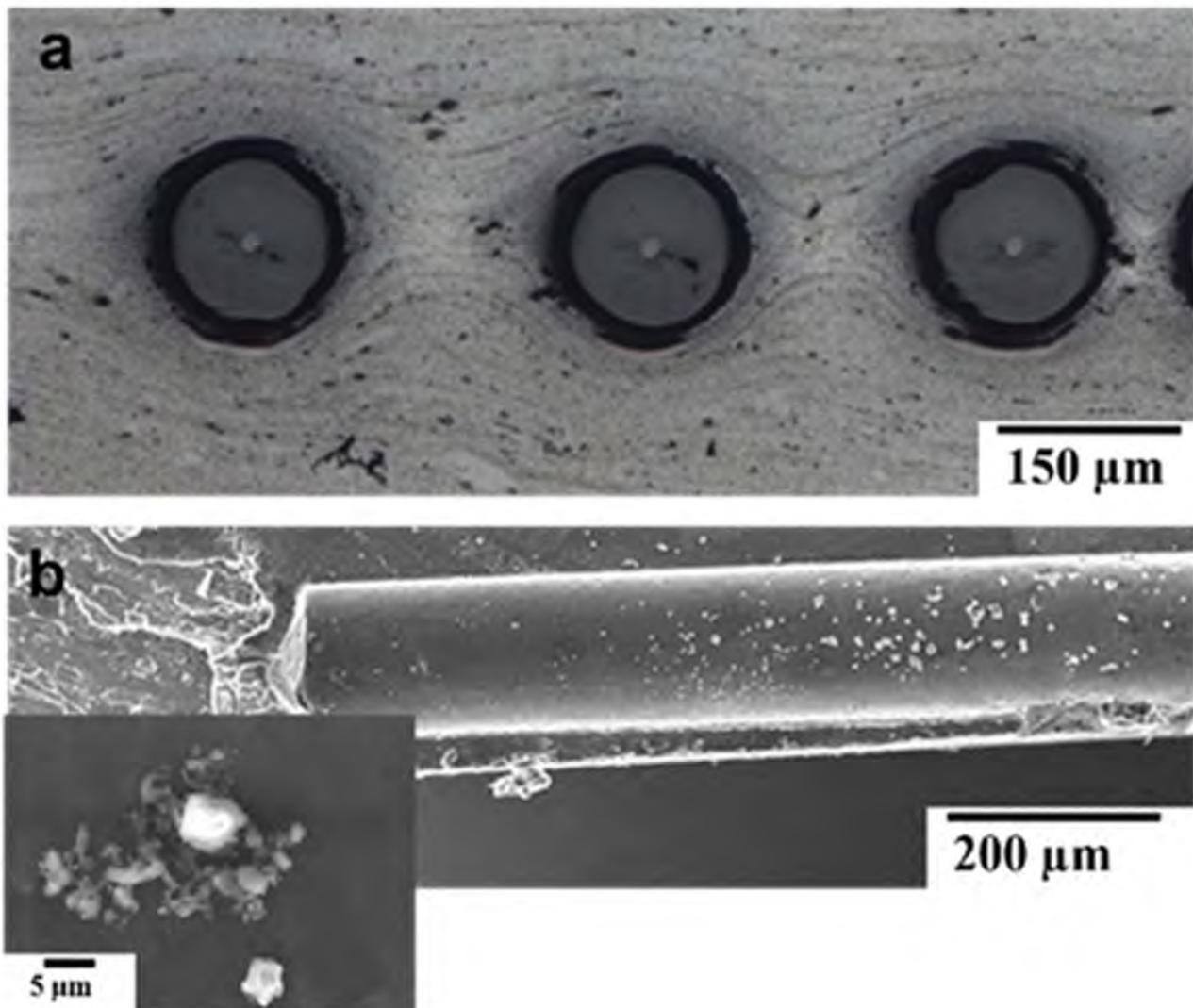


Рисунок 5.14 – Микроструктура композита с НС матрицей (прессование при 300 °C): общий вид в поперечном направлении образцов (а), волокна с боридами, изъятого из композита (б) [93]

*Механические свойства композита.* На рисунке 5.15 представлены кривые нагрузления при испытаниях на трехточечный изгиб при КТ. Предел прочности соответствует напряжению при появлении первой трещины и достигает значений  $1345 \pm 5$  (Al) МПа. Угол изгиба составил  $6^\circ$ . Полного расслоения композита не обнаружено. В материале матрицы наблюдается вязкий характер разрушения, поверхность разрушения в целом имеет развитый рельеф (Рисунок 5.15).

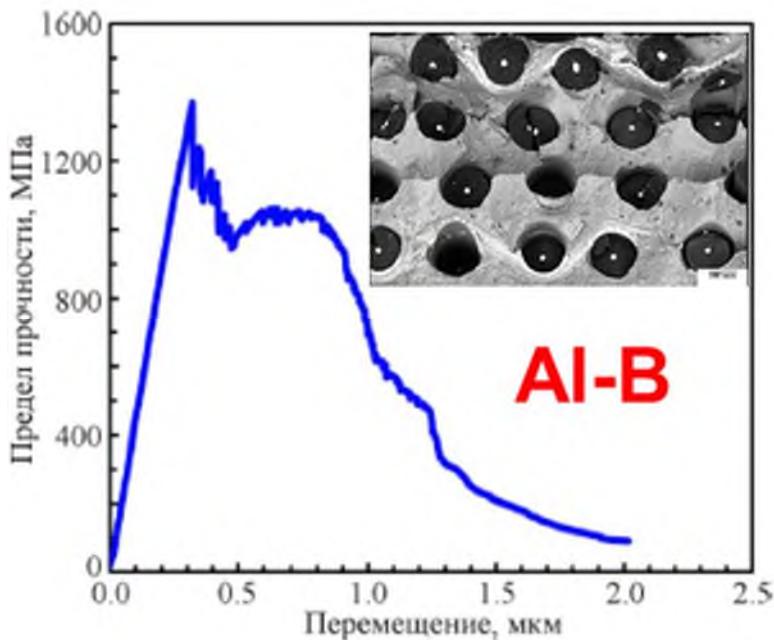


Рисунок 5.15 – Кривая нагружения при испытаниях на трехточечный изгиб при КТ (а); Поверхность разрушенного образца металломатричного композита после трехточечного изгиба (б) [93]

Изломы волокон не находятся на одном уровне с матрицей и в то же время они не образуют глубоких «вырывов». Сопоставляя вид излома с диаграммой разрушения, можно предположить, что разрушение металломатричного композита происходило поэтапно от слоя к слою. Например, в работе [221] механические испытания образцов на трехточечный изгиб металломатричного углеалюминиевого композита показали максимальный предел прочности  $520 \pm 50$  МПа. Испытание на ударный изгиб выполняли при КТ на образцах без концентратора, используя маятниковый копер со скоростью удара 3.8 м/с. Значение ударной вязкости составило 157,9 кДж/м<sup>2</sup>. Подобные результаты ударной вязкости 120 кДж/м<sup>2</sup> получены в композите Ti-Al<sub>3</sub>Ti с объемной долей интерметаллидной фазы до 80 % [222].



Рисунок 5.17 – Вид разрушенного образца после испытаний на трехточечный изгиб при комнатной температуре (б) вид разрушенного образца после динамического удара при комнатной температуре (в) [93]

Положительные результаты по компактированию металломатричного композита фольга-волокно-фольга в условиях низкотемпературной сверхпластичности получены с матрицами из НС сплава Al-Mg-Si-Cu и титанового НС сплава BT6 [110,220].

Представленная технология изготовления ММК из НС сплавов на основе Al в условиях НТСП при температуре 300°C, которая на 220°C ниже известной технологии, осуществляемой в компании Specialty Materials, Лоуэлл, Массачусетс. Результаты подтверждены получением композита и с Ti матрицей в условиях НТСП.

## **ВЫВОДЫ ПО 5 ГЛАВЕ**

1. По результатам выполненных исследований построена карта влияния содержания легирующего элемента Zn, Mg и Cu (сегрегаций и вторых фаз) на температурно-скоростные условия проявления НТСП в НС сплавах систем Al-Zn, Al-Zn-Mg-Zr, Al-Zn-Mg-Cu, Al-Mg-Mn и Al-Cu-Mg. Определена роль сегрегаций атомов Zn, Mg, Si и Cu на реализацию СП при пониженных температурах относительно мелкозернистых аналогов.

2. По результатам анализа моделирования и эксперимента определены параметры многоосной деформации образцов НС Al-Zn-Mg сплава:

- минимальное значение  $F_{\max}$  (около 300 Н) и максимальная истинная эквивалентная деформация (менее 2) демонстрирует при температуре деформации 150 °С и скорости деформации  $10^{-3}$  с<sup>-1</sup>;
- разрушение образцов может происходить при достижении величины истинной эквивалентной деформации более 2,75.

3. Прокатка до 85 % в условиях НТСП НС сплава Al-Mg-Si-Cu повысила в материале значение предела прочности до значений 410 МПа, δ составило 8 %, что на 30 % выше существующих аналогов.

4. По результатам моделирования МКЭ процесса прессования металломатричного композита из фольговой матрицы из НС сплава Al-Mg-Mn установлены технологические параметры для образования металлической связи матрица-матрица, матрица-волокно. Контактные напряжения в зоне соединения приобретают максимальное значение с алюминиевой матрицей – 190 МПа, которые не приводят к разрушению волокна; наиболее интенсивные деформации (не более 1,25) возникают на границе раздела с волокном, что обеспечивает образование металлической связи; эквивалентные напряжения в волокне приобретают максимальное значение при прессовании на 50 %, но в этом случае преобладает схема всестороннего сжатия, не приводящая к разрушению волокна.

4. Использование металлической НС фольговой матрицы из НС сплава Al-Mg-Mn при изготовлении в условиях низкотемпературной сверхпластичности с высококачественной сваркой многослойного композита, армированного непрерывными волокнами, позволило снизить температуру прессования с 550-600 до 300 °С.

5. Изготовление многослойного металломатричного композита с объемной долей волокон бора 30 % прессованием в условиях высокоскоростной НТСП позволяет достичь высокие значения прочности после растяжения при температуре 200 °С, предел прочности составил  $644 \pm 3$  МПа; при трехточечном изгибе при комнатной температуре предел прочности составил  $1345 \pm 5$  МПа. В ходе ударного нагружения поперек волокон значение ударной вязкости составило 158 кДж/м<sup>2</sup>.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

В результате выполненных исследований выявлены ключевые наномасштабные параметры УМЗ структур сплавов систем Al-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Mg-Mn, Al-Mg-Si и Al-Cu, Al-Cu-Mg. На основе полученных результатов показано, что формирование НС состояния с регламентированным распределением вторых/вторичных фаз и наличия прослоек или сегрегаций атомов легирующих элементов на ГЗ шириной до 5 нм раздвигает температурно-скоростной диапазон протекания НТСП.

1. Выявлены особенности структурно-фазовых превращений на атомном уровне в НС сплавах Al-Zn, а именно, распада твёрдого раствора с образованием прослоек Zn шириной 2-3 нм на ГЗ и частиц фазы Zn в теле зерен и в тройных стыках. Предложена феноменологические схемы, демонстрирующие последовательность структурно-фазовых превращений в НС сплавах Al-Zn в процессе ИПД. Установлены особенности механизма НТСП в НС сплаве Al-30Zn при КТ, а именно, сочетания ЗГП и вращения зерен, поддерживаемые непрерывным сегрегированием атомов Zn на ГЗ в процессе деформации за счет деформационно-стимулированной диффузии.

2. Выявлены особенности распада пересыщенного твердого раствора высокопрочного НС сплава Al-Zn-Mg-Zr с образованием частиц  $\eta$  и  $\eta'$  фазы  $MgZn_2$  в теле и по ГЗ, неоднородных зернограничных сегрегаций Mg и прослоек атомов Zn на ГЗ. Представлена феноменологическая схема эволюции структурно-фазовых превращений НС сплава Al-Zn-Mg-Zr, демонстрирующая выделение, растворение и фрагментацию частиц  $\eta$  и/или  $\eta'$  фазы  $MgZn_2$  в процессе КВД<sub>КТ</sub>. Установлен эффект НТСП в НС сплавах Al-Mg-Zn и Al-Zn-Mg-Zr в диапазоне температур 120...200 °C. При температуре 170 °C максимальные удлинения достигли значений 500 % при скорости деформации  $5 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>, при температуре 200 °C максимальные удлинения достигли значений 700 % при скорости деформации  $10^{-3}$  с<sup>-1</sup>. Установлены особенности НТСП в НС сплавах системы Al-Zn-Mg, которая осуществляется за счет ЗГП, поддерживаемого прослойками

атомов Zn, при этом неоднородные зернограничные сегрегации Mg и наночастиц вторичных фаз в теле зёрен ограничивают миграцию ГЗ и подавляют ВДС.

3. В термически неупрочняемом НС сплаве Al-Mg-Mn, обработанном ИПД и последующей изотермической прокаткой (НС фольговый материал), установлен эффект высокоскоростной НТСП в диапазоне температур 250-300 °C. При температуре 300 °C и скорости деформации  $10^{-2}$  с<sup>-1</sup> удлинения до разрушения составили 660 %. Высокоскоростная НТСП осуществляется путем сочетания кооперативного ЗГП и ВДС. Определена роль наноразмерных частиц вторичных фаз  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ ,  $\text{Al}_6\text{Mn}$  и  $\text{Al}_3\text{Zr}$  и сегрегаций атомов Mg на ГЗ в реализации НТСП, которые в процессе деформации подавляют миграцию ГЗ и ВДС, тем самым повышают устойчивость НС состояния к укрупнению зерен.

4. Формирование УМЗ структуры в сплаве Al-Mg-Si в сочетании с наноразмерными частицами  $\text{Mg}_2\text{Si}$  в теле и сегрегацией атомов Mg и Si на ГЗ позволило достичь высокой прочности  $530 \pm 5$  МПа. Впервые установлен эффект НТСП при температурах 150 и 250 °C в НС сплавах Al-Mg-Si. Равномерное распределение наноразмерных метастабильных частиц  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (размером 2–10 нм), а также сегрегаций Mg на ГЗ в НС сплаве Al-Mg-Si подавляют рост зерен и обеспечивают устойчивое течение в процессе СП деформации.

5. На примере сплава Al-Cu в процессе ИПД показана кинетика распада пересыщенного твердого раствора с образованием частиц  $\theta$  и  $\theta'$  фазы  $\text{CuAl}_2$  и сегрегаций атомов Cu на ГЗ. В процессе деформации частицы фрагментируются и закрепляют ГЗ. Формирование НС состояния в сплаве Al-Cu-Mg с размером зерна  $100 \pm 7$  нм в сочетании с наномасштабными выделениями частиц вторичных фаз  $\text{S}'(\text{Al}_2\text{CuMg})$ ,  $\theta$  и  $\theta'(\text{CuAl}_2)$  и сегрегацией атомов Cu на ГЗ обеспечило достижение высокой прочности  $828 \pm 9$  МПа. Установлено, что сформированное структурно-фазовое состояние в НС сплаве позволило реализовать эффект НТСП, основным механизмом которого является ЗГП, а наномасштабные выделения частиц вторичных фаз  $\text{S}'(\text{Al}_2\text{CuMg})$ ,  $\theta$  и  $\theta'(\text{CuAl}_2)$  и сегрегацией атомов Cu на ГЗ играют ключевую роль в подавлении роста зерен и обеспечении устойчивого течения в процессе СП деформации. При температуре деформации 270 °C и

скорости деформации  $10^{-3}$  с<sup>-1</sup>, достигнутые удлинения составили 400 %,  $m=0,33$ .

6. Проанализированы условия и критерии проявления НТСП и/или признаков НТСП НС сплавов систем Al-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu, Al-Mg-Mn, Al-Cu-Mg и Al-Mg-Si. Определена роль легирующих элементов в проявлении НТСП. Легирование цинком Al сплавов с ультрамелкими зернами приводит к образованию прослоек шириной 2-3 нм атомов Zn на ГЗ, что облегчают ЗГП и способствуют развороту Al зерен за счёт благоприятных для скольжения плоскостей Zn фазы вдоль ГЗ. С увеличением содержания Zn (до 30 %) снижается температурный диапазон вплоть до комнатной реализации эффекта СП. Присутствие других легирующих элементов, таких как Mg приводит, к образованию неоднородных сегрегаций на ГЗ и наночастиц второй фазы в теле зёрен, которые ограничивают миграцию ГЗ и подавляют ВДС, таким образом, усиливая роль ЗГП, требующего усиления диффузионных процессов, обеспечивающих аккомодацию УМЗ структуры к протеканию ЗГП. Показано, что проявление НТСП в исследуемых НС сплавах позволила сохранить высокопрочное состояние после ее реализации.

7. На основе моделирования методом конечных элементов и физического эксперимента установлены режимы формирования ММК из НС из сплава Al-Mg-Mn, армированного волокном бора, в условиях НТСП при температуре 300 °C. На основе моделирования методом конечных элементов и физического эксперимента установлены режимы формирования изделий сложной формы в условиях многоосного нагружения в режиме НТСП НС сплава Al-Zn-Mg-Zr, а именно, при температуре 120 °C и скорости деформации  $\dot{\varepsilon}=10^{-3}$  с<sup>-1</sup>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ ISO/TS 80004-1-2017. Нанотехнологии. Часть 1. Основные термины и определения. - М.: Стандартинформ, 2007. - 12 с.
2. **Sauvage, X.** Ultrafine grained structures resulting from SPD-induced 3 phase transformation in Al–Zn alloys / X. Sauvage, M. Yu. Murashkin, B. B. Straumal, E. Bobruk and R. Z. Valiev // Advanced Engineering Materials. – 2015. – V. 17, No. 12. – P. 1821-1827.
3. **Bobruk, E.V.** Mechanical behavior of ultrafine-grained Al–5Zn, Al–10Zn, Al–30Zn alloys / E.V. Bobruk, X. Sauvage, N.A. Enikeev, B.B. Straumal, R.Z. Valiev // Reviews on Advanced Materials Science. – 2015. – V.43, (1/2). – P. 45-51.
4. **Chinh, N.Q.** Influence of Zn content on the microstructure and mechanical performance of ultrafine-grained Al–Zn alloys processed by high-pressure torsion / N.Q. Chinh, P. Jenei, J. Gubicza, E.V. Bobruk, R.Z. Valiev, T.G. Langdon // Materials Letters. – 2017. – V.186. – P. 334-337.
5. **Bobruk, E.V.** Tuning the structure and the mechanical properties of ultrafine grain Al–Zn alloys by short time annealing / E.V. Bobruk, X. Sauvage, A. Zakirov, N.A. Enikeev // Reviews on Advanced Materials Science. – 2018. – V. 55, 1/2. – P. 61-68.
6. **Bobruk, E.V.** The effect of ultrafine-grained structure of Al-30Zn on the shape forming ability at sheet metal forming / E.V. Bobruk, D.G. Tyulenev, O.V. Golubev, M.Yu. Murashkin // Defect and Diffusion Forum. – 2018. – V. 385. – P. 228-233.
7. **Chinh, N.Q.** Characterizing microstructural and mechanical properties of Al–Zn alloys processed by high-pressure torsion to advanced engineering materials / N.Q. Chinh, P. Szommer, J.Gubicza, M.El-Tahawy, E.V. Bobruk, M.Yu. Murashkin, R.Z. Valiev // Advanced engineering materials. – 2020. – V. 22, 1. – # 1900672.
8. **Bobruk, E.V.** Influence of fine scale features on room temperature superplastic behaviour of an ultrafine-grained Al-30Zn alloy / E.V. Bobruk, X. Sauvage, N.A. Enikeev, R.Z. Valiev // Materials Letters. – 2019. – V. 254. – P. 329-331.
9. **Song, Z.Z.** Room-temperature-deformation-induced chemical short-range ordering in a supersaturated ultrafine-grained Al-Zn alloy / Z.Z. Song, R.M. Niu, X.Y.

Cui, E.V. Bobruk, M. Murashkin, N.A. Enikeev, R.Z. Valiev, S.P. Ringer, X.Z. Liao // Scripta Materialia. – 2022. – V. 210. – # 11442344.

10. **Song, Z.** Mechanism of room-temperature superplasticity in ultrafine-grained Al–Zn alloys / Z. Song, R. Niu, X. Cui, E.V. Bobruk, M.Yu. Mu-rashkin, N.A. Enikeev, Ji. Gu, M. Song, V. Bhatia, S.P. Ringer, R.Z. Va-liev, X. Liao // Acta Materialia. – 2023. – T. 246. – # 118671.

11. **Ahmed, A.Q.** Effect of Zn content on microstructure evolution in Al–Zn alloys processed by high-pressure torsion / A.Q. Ahmed, D. Ugi, J. Lendvai, E.V. Bobruk, R.Z. Valiev, N.Q. Chinh // Journal of Materials Research. – 2023. – V. 38(14). – C. 3602–3612.

12. **Chinh, N.Q.** Review on grain size- and grain boundary phenomenon in unusual mechanical behavior of ultrafine-grained Al alloys / N.Q. Chinh, D. Olasz, A.Q. Ahmed, E.V. Bobruk, R.Z. Valiev // Materials Transactions. – 2023. – V. 64(8). – C. 1844–1855.

13. **Valiev, R.Z.** Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation / R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov // Progress in Materials Science. – 2000. – V. 45. – P. 103-189.

14. **Sauvage, X.** Atomic-scale analysis of the segregation and precipitation mechanisms in a severely deformed Al-Mg alloy / X. Sauvage, N. Enikeev, R. Valiev, Y. Nasedkina, M. Murashkin // Acta Materialia. – 2014. V. 72. – P. 125-136.

15. **Hohenwarter, M.** Influence of heat treatment on the microstructural evolution of Al-3wt.% Cu during high-pressure torsion / M. Hohenwarter, B. Faller, R. Rashkova, R. Pippan // Philosophical Magazine Letters. – 2014. – V. 94. – P. 342-350.

16. **Straumal, B.** Formation of nanograined structure and decomposition of supersaturated solid solution during high pressure torsion of Al-Zn and Al-Mg alloys / B. Straumal, B. Baretzky, A. Mazilkin, F. Philipp, O. Kogtenkova, M. Volkov, R.Z. Valiev // Acta Materialia. – 2004. V. 52. – P. 4469-4478.

17. **Mohamed, I.F.** Age hardening and thermal stability of Al-Cu alloy processed by high-pressure torsion / I.F. Mohamed, Y. Yonenaga, S. Lee, K. Edalati, Z. Horita // Material Science & Engineering A. – 2015. – V. 627. – P. 111-118.

18. **Biswas, A.** Precipitates in Al-Cu alloys revisited: atom-probe tomographic experiments and first-principles calculations of compositional evolution and interfacial segregation / A. Biswas, D. Siegel, C. Wolverton, D. Seidman // Acta Materialia. – 2011. – V. 59. – P. 6187-6204.
19. **Straumal, B.** Pseudopartial grain boundary wetting in a steady-state during severe plastic deformation / B. Straumal, X. Sauvage, B. Baretzky, A. Mazilkin, R. Valiev // Scripta Materialia. – 2014. – V. 70. – P. 59-62.
20. **Sha, G.** Strength, grain refinement and solute nanostructures of an Al-Mg-Si alloy (AA6060) processed by high-pressure torsion / G. Sha, K. Tugcu, X.Z. Liao, P.W. Trimby, M.Y. Murashkin, R.Z. Valiev, S.P. Ringer // Acta Materialia. – 2014. – V. 63. – P. 169-179.
21. **Sha, G.** Segregation of solute elements at grain boundaries in an ultrafine grained Al-Zn-Mg-Cu alloy / G. Sha, L. Yao, X. Liao, S. Ringer, Z. Chao Duan, T. Langdon // Ultramicroscopy. – 2011. – V. 111. – P. 500-505.
22. **Huang, Y.** The formation of nanograin structures and accelerated room-temperature theta precipitation in a severely deformed Al–4 wt.% Cu alloy / Y. Huang, J.D. Robson P.B. Prangnell // Acta Materialia. – 2010. – V. 58. – P. 1643-1657.
23. **Popovic, S.** Precipitation and Dissolution Phenomena in Al-Zn Alloys / Stanko Popovic, B. Gr'eta // Croatica chemica acta. – 1999. – V. (2-3). – P. 621-643.
24. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т.1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
25. **Da Costa, G.** Design of a delay-line position-sensitive detector with improved performance / G. Da Costa, F. Vurpillot, A. Bostel, M. Bouet, B. Deconihout // Review of Scientific Instruments. – 2005. – V. 76. – P. 013304.
26. L. Lutterotti, S. Matthies and H.-R. Wenk, In: Proceeding of the Twelfth International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12). – 1999. – V. 1. – P. 1599.
27. **Hatch, J. E.** Aluminum: properties and physical metallurgy / J. E. Hatch // American society for metals, Metals Park, Ohio, 1984.

28. **Sauvage, X.** Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena / X. Sauvage, G. Wilde, S. Divinski, Z. Horita, R. Valiev // Materials Science and Engineering: A. – 2012. – V. 540. - P.1-29.
29. **Setman, D.** The presence and nature of vacancy type defects in nanometals detained by severe plastic deformation / D. Setman, E. Schafler, E. Korznikova, M. Zehetbauer // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – V. 4923. – P. 116-122.
30. **Petegem, S. V.** Free volume in nanostructured Ni / S. V. Petegem, F. D. Torre, D. Segers, H. V. Swygenhoven // Scripta Materialia. – 2003. – V. 48. – P. 17-22.
31. **Starink, M. J.** Analysis of aluminium based alloys by calorimetry: quantitative analysis of reactions and reaction kinetics / M. J. Starink // International Materials Reviews. – 2013. – V. 49(3-4). – P. 191–226.
32. **Ghosh, K. S.** Determination of kinetic parameters from calorimetric study of solid-state reactions in 7150 Al-Zn-Mg alloy / K. S. Ghosh, N.Gao // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2011. – V. 21(6). – P. 1199–1209.
33. **Boumerzoug, Z.** Influence of plastic deformation on occurrence of discontinuous precipitation / Z. Boumerzoug, L. Boudhib, A. Chala // Journal of Materials Science. – 2005. – V. 40. – # 3199.
34. **Renk, O.** / Direct evidence for grain boundary motion as the dominant restoration mechanism in the steady-state regime of extremely cold-rolled copper / O. Renk, A. Hohenwarter, S. Wurster, R. Pippan // Acta Materialia. – 2014. – V. 77. – P. 401-410.
35. **Sauvage, X.** Diffusion Fundamentals Vol. 5 «Structure, Thermodynamics and Diffusion Properties of Grain Boundaries and Interfaces» / X. Sauvage, Y. Nasedkina, (Ed: V. Popov), Trans Tech Publications, Pfaffikon, Switzerland 2015. – C. 77-92.
36. **Kovács, Zs.** Up-hill diffusion of solute atoms towards slipped grain boundaries: A possible reason of decomposition due to severe plastic deformation / Zs. Kovács, N. Q.Chinh // Scripta Materialia. – 2020. – V. 188. – 285-289.

37. Р. З. Валиев, И. В. Александров. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000. — 272 с.
38. Lutterotti, L. Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction / L. Lutterotti // Nuclear instruments and methods in physics research, Section B. – 2010. – V.268, I. 3-4. – P. 334-340.
39. О. А. Кайбышев. Сверхпластичность промышленных сплавов. Москва: Металлургия, 1984. 265 с.
40. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П., Жиляев А.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства нанокристаллических материалов. Новосибирск: Наука, 2001. 232 с.
41. Грабский М.В. Структурная сверхпластичность металлов / Пер. с польск. М.: Металлургия, 1975. 272 с.
42. Новиков И.И., Портной В.К. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. М.: Металлургия, 1981. 168 с.
43. Смирнов О.М. Обработка металлов давлением в состоянии сверхпластичности. М.: Машиностроение, 1979. 184 с.
44. Жиляев, А. П. Сверхпластичность и границы зерен в ультрамелкозернистых материалах / А. П. Жиляев, А. И. Пшеничнюк. – Москва : Физматлит, 2008. – 321 с.
45. Кайбышев, О.А. Границы зерен и свойства металлов / О.А. Кайбышев, Р.З. Валиев. – М.: Металлургия, 1987. – 214 с.
46. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. М.: Металлургия, 1980. 158 с.
47. Кайбышев О.А. Научные основы, достижения и перспективы сверхпластической деформации. Уфа: Гилем, 2000. 149 с.
48. Langdon, T. G. The physics of superplastic deformation / T. G. Langdon // Materials Science and Engineering A. – 1991. – V. 137. – P. 1 – 11.

49. **Kawasaki, M.** Superplasticity in ultrafine-grained materials / M. Kawasaki, T.G. Langdon // *Reviews on Advanced Materials Science.* – 2018. – V. 54. – P. 46-55
50. **Rai, G.N.** Observations of grain boundary sliding during superplastic deformation / G. Rai, N.J. Grant // *Metallurgical and Materials Transactions A.* – 1983. – V. 14. – P. 1451–1458.
51. **Murray, J.** The Al-Zn (aluminum-zinc) system / J. Murray // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* – 1983. – V. 4. – P. 55–73.
52. W.D. Callister, D.G. Rethwisch, A. Blicblau, K. Bruggeman, M. Cortie, J. Long, J. Hart, R. Marceau, M. Ryan, R. Parvizi, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, Wiley, New York, 2021.
53. **Perdew, J.P.** Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof// *Physical Review Letters.* – 1996. – V. 77. – # 3865.
54. **Kresse, G.** Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Computational Materials Science.* – 1996. – V. 6. – P. 15–50.
55. **Kresse, G.** From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmentedwave method / G. Kresse, D. Joubert // *Physical Review B.* – 1999. – V. 59 (3). – P. 1758.
56. **Kresse, G.** Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Physical Review B.* – 1996. V. 54. – P. 11169.
57. **Zhou, H.B.** Effect of vacancy on the sliding of an iron grain boundary / H.B. Zhou, Y.L. Liu, C. Duan, S. Jin, Y. Zhang, F. Gao, X. Shu, G.H. Lu // *Journal of Applied Physics.* – 2011. – V. 109. – P. 113512.
58. **Alabot, E.** On the mechanisms of superplasticity in Ti–6Al–4V / E. Alabot, P. Kontis, D. Barba, K. Dragnevski, R. Reed // *Acta Materialia.* – 2016. – V. 105. – P. 449–463.

59. **Azizi, N.** Superplasticity of fine-grained Mg–xGd alloys processed by multi-directional forging / N. Azizi, R. Mahmudi // Materials Science and Engineering A. – 2019. – V. 767. – P. 138436.
60. **Yasmeen, T.** The study of flow behavior and governing mechanisms of a titanium alloy during superplastic forming / T. Yasmeen, B. Zhao, J.H. Zheng, F. Tian, J. Lin, J. Jiang, Materials Science and Engineering A. – 2020. – V. 788. – P. 139482.
61. **Wang, W.** Deformation mechanisms for superplastic behaviors in a dual-phase high specific strength steel with ultrafine grains / W. Wang, M. Yang, D. Yan, P. Jiang, F. Yuan, X. Wu // Materials Science and Engineering A. – 2017. – V. 702. – P. 133–141.
62. **Raj, R.** On grain boundary sliding and diffusional creep / R. Raj, M. Ashby // Metallurgical and materials transactions A. – 1971. – V. 2. – P. 1113–1127.
63. **Ashby, M.** Diffusion-accommodated flow and superplasticity / M. Ashby, R. Verrall // Acta metallurgica. – 1973. – V. 21. – P. 149–163.
64. **Yu, C.Y.** Transition of tensile deformation behaviors in ultrafine-grained aluminum / C.Y. Yu, P.W. Kao, C.P. Chang // Acta Materialia. – 2005. – V. 53. – P. 4019–4028.
65. **Edalati, K.** Room-temperature superplasticity in an ultrafine-grained magnesium alloy / K. Edalati, T. Masuda, M. Arita, M. Furui, X. Sauvage, Z. Horita, R.Z. Valiev // Scientific Reports. – 2017. – V. 7. – P. 1–9.
66. **Somekawa, H.** Superior room temperature ductility of magnesium dilute binary alloy via grain boundary sliding / H. Somekawa, A. Singh // Scripta Materialia. – 2018. – V. 150. – P. 26–30.
67. **Bobruk, E.V.** Superplastic behaviour at lower temperatures of high-strength ultrafine-grained Al alloy 7475 / E.V. Bobruk, M.Yu. Murashkin, V.U. Kazykhanov, R.Z. Valiev // Advanced engineering materials. – 2019. – V.21 (1). – 1800094.
68. **Bobruk, E.V.** Low temperature superplasticity of high-strength ultrafine-grained Al 7050 alloy / E.V. Bobruk, M.Yu. Murashkin, I.V. Lomakin, V.U.

Kazykhanov, R.Z. Valiev // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V. 461. – # 012090.

69. **Gubicza, J.** Evolution of microstructure and hardness during artificial aging of an ultrafine-grained Al-Zn-Mg-Zr alloy processed by high pressure torsion / J. Gubicza, M.El-Tahawy, J. L. La’ba’r, E. V. Bobruk, M. Yu Murashkin, R. Z. Valiev, N. Q. Chinh // Journal of Materials Science. – 2020. – V. 55 (35). – P. 16791–16805.

70. **Chinh, N. Q.** Ultralow-temperature superplasticity and its novel mechanism in ultrafine-grained Al alloys / N. Q. Chinh, M. Yu Murashkin, E.V. Bobruk, J.L. Lábár, J.Gubicza, Z.Kovács, A. Q. Ahmed, V. Maier-Kiener, R. Z. Valiev // Materials Research Letters. – 2021. – V. 9, №. 11. – P. 475–482.

71. **Ahmed, A.Q.** Effect of the equal channel angular pressing on the microstructure and phase composition of a 7xxx series Al-Zn-Mg-Zr Alloy / A.Q. Ahmed, D. Olasz, E.V. Bobruk, R.Z. Valiev, N.Q. Chinh // Materials. – 2023. – V. 16(19). – P. 6593.

72. **Chinh, N.Q.** Review on Grain Size- and Grain Boundary Phenomenon in Unusual Mechanical Behavior of Ultrafine-Grained Al Alloys / N.Q. Chinh, D. Olasz, A.Q. Ahmed, E.V. Bobruk, R.Z. Valiev // Materials Transactions. – 2023. – V. 64(8). – P. 1844–1855.

73. **Edalati, K.** Severe plastic deformation for producing superfunctional ultrafine-grained and heterostructured materials: an interdisciplinary review / K. Edalati, A.Q. Ahmed, S. Akrami, K. Ameyama, V. Aptukov, R.N. Asfandiyarov, M. Ashida, V. Astanin, A. Bachmaier, V. Beloshenko, E.V. Bobruk et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – V. 1002. – P. 174667.

74. **Bobruk, E.V.** Low-temperature superplasticity of ultrafine-grained aluminum alloys: recent discoveries and innovative potential / E.V. Bobruk, N.G. Zaripov, I.A. Ramazanov, N.Q. Chinh, R.Z. Valiev // Materials. – 2024. – V. 17, 13. – P. 3311.

75. **Ahmed, A.Q.** Microstructure evolution during high-pressure torsion in a 7xxx AlZnMgZr alloy / A.Q. Ahmed, D. Olasz, E.V. Bobruk, R.Z. Valiev, N.Q. Chinh // Materials. – 2024. V. – 17(3). – P. 585.

76. **Bobruk, E.V.** Low-temperature superplastic behavior of nanostructured Al-Zn-Mg-Cu alloy / E.V. Bobruk, I.A. Ramazanov, A.V. Ganeev, A.V. Mikhaylovskaya, M.Yu. Murashkin // Materials Letters. – 2024. – V. 377. – P. 137497
77. **Petrik, M. V.** Peculiarities of interactions of alloying elements with grain boundaries and the formation of segregations in Al–Mg and Al–Zn alloys / M. V. Petrik, A. R. Kuznetsov, N. A. Enikeev, Yu. N. Gornostyrev, R. Z. Valiev // Physics of metals and metallography. – 2018. – V. 119, № 7. - P. 607–612
78. **Miesenberger, B.** Computational analysis of heterogeneous nucleation and precipitation in AA6005 Al-alloy during continuous cooling DSC experiments / B. Miesenberger, E. Kozeschnik, B. Milkereit, P. Warczok, E. Povoden-Karadeniz // Materialia. – 2022. – V. 25. – P. 101538.
79. **Zhao, Y.H.** Simultaneously increasing the ductility and strength of nanostructured alloys / Y.H. Zhao, X.Z. Liao, S. Cheng, E. Ma, Y.T. Zhu // Advanced Materials. – 2006. – V. 18. – P. 2280–2283.
80. Hutchinson, C.R. Modeling the kinetics of precipitation in aluminium alloys. In Fundamentals of Aluminium Metallurgy; Ed. By R. Lumley. Woodhead Publishing Limited: Cambridge, UK, 2011. pp. 422–467.
81. **Miesenberger, B.** Computational analysis of heterogeneous nucleation and precipitation in AA6005 Al-alloy during continuous cooling DSC experiments / E. Kozeschnik, B. Milkereit, P. Warczok, E. Povoden-Karadeniz // Materialia. – 2022. – V. 25. – P. 101538.
82. **Riba'rik, G.** Correlation between strength and microstructure of ball-milled Al-Mg alloys determined by X-ray diffraction / G. Riba'rik, J. Gubicza, T. Unga'r // Materials Science Engineering, A. – 2004. – V. 387–389. – P. 343–347.
83. **Eivani, A.R.** A new approach to incorporating the effect of nano-sized dispersoids on recrystallization inhibition into Monte Carlo simulation / A.R. Eivani, J. Zhou, J. Duszczyk // Computational Materials Science. – 2012. – V. 54. – P.370–377.
84. **Buranova, Y.**  $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ -based precipitates in Al–Mg alloy: effect of severe deformation / Y. Buranova, V. Kulitskiy, M. Peterlechner, A. Mogucheva, R. Kaibyshev, S.V. Divinski, G. Wilde // Acta Materialia. – 2017. – V. 124. – P.210–224.

85. **Mondolfo, L.F.** Structure of the aluminium: magnesium: zinc alloys / L.F. Mondolfo // International Metals Reviews (1971) 153:95–124
86. **Lendvai, J.** Precipitation and strengthening in aluminium alloys / J. Lendvai // Materials Science Forum. – 1996. – V. 217–222. – P.43–56
87. Frost HJ, Ashby MF. Deformation-mechanism maps: the plasticity and creep of metals and ceramics. Oxford: Pergamon Press; 1982.
88. **Kovács, Z.** Up-hill diffusion of solute atoms towards slipped grain boundaries: a possible reason of decomposition due to severe plastic deformation // Z. Kovács, N. Q. Chinh // Scripta Materialia. – 2020. – V. 188. – P. 285–289.
89. **Назаров, А.А.** Зернограничная диффузия в нанокристаллах при зависящем от времени коэффициенте диффузии / А.А. Назаров // Физика твердого тела. – 2003. – Т.45.Б6. – С.1112-1114.
90. **Allen, C.E.** Diffusion in Semiconductors and Non-Metallic Solids Subvolume B1 Diffusion in Non-Metallic Solids (Part 1) / C.E. Allen, D.L. Beke, F. Beniere, CM. Bruff, A.V. Chadwick, G. Erdelyi, F. Faupel, C.H. Hsieh, H. Jain, G. Kroll, Hj. Matzke, G.E. Murch, V.V. Rondinella, E.G. Seebauer // Springer, Берлин, Гейдельберг, 1999. – 575 с.
91. **Бобрук, Е.В.** Проявление сверхпластичности при пониженных температурах сплава 1565Ч системы Al–Mg в ультрамелкозернистом иnanoструктурном состояниях / Е.В. Бобрук, И.А. Рамазанов, В.В. Астанин, Н.Г. Зарипов, В.У. Казыханов, А.М. Дриц, М.Ю. Мурашкин, Н.А. Еникеев // Физика металлов и металловедение. – 2023. – Т. 124. № 8. – С. 771-782.
92. **Astanin, V.V.** High strain-rate superplasticity of ultrafine-grained Al-Mg-Mn-Zn-Zr alloy / V.V. Astanin, E.V. Bobruk, I.A. Ramazanov, M.M. Abramova, N.G. Zaripov, N.A. Enikeev // Letters on materials. – 2023. – V. 13. № 4 (52). – С. 408-413.
93. **Bobruk, E.V.** Al-Mg-Mn-Zn-Zr alloy with refined grain structure to develop Al-B fiber-reinforced metal matrix composites compacted in superplastic conditions / E.V. Bobruk, V.V. Astanin, I.A. Ramazanov, N.G. Zaripov, V.U. Kazykhanov, N.A. Enikeev // Materials today communications. – 2023. – V. 37. - # 107527.

94. **Бобрук, Е.В.** Эволюция микроструктуры и механические свойства металломатричного композита Al-B с ультрамелкозернистой алюминиевой матрицей / Е.В. Бобрук, И.А. Рамазанов, В.В. Астанин // Физическая мезомеханика. – 2024. – Т. 27. № 4. – С. 22-33.

95. **Бобрук, Е.В.** Формирование сверхпластичной наноструктурной алюминиевой матрицы для металломатричного композита, армированного непрерывными волокнами / Е.В. Бобрук, М.Е. Климов, В.В. Астанин // Materials. Technologies. Design. – 2024. – Т. 6. № 2 (17). – С. 26-37.

96. **Liu, Y.** Effect of Mg on microstructure and mechanical properties of Al-Mg alloys produced by high pressure torsion / Y. Liu, M. Liu, X. Chen, Y. Cao, H. J. Roven, M. Murashkin, R. Z. Valiev, H. Zhou // Scripta Materialia. – 2019. – V. 159. – P. 137–141.

97. **Tsuji, N.** Superplasticity of ultrafine-grained Al–Mg alloy produced by accumulative rolling / N. Tsuji, K. Shiotsuki, Y. Saito // Materials Transactions. – 1999. – V.40. – P. 765–771.

98. **Liu, F.C.** Low-temperature superplasticity of Al–Mg–Sc alloy produced by friction stir processing / F.C. Liu, Z.Y. Ma, L.Q. Chen // Scripta Materialia. – 2009. – V.60. – P. 968–971.

99. **Liu, F.C.** Achieving exceptionally high superplasticity at high strain rates in fine-grained Al–Mg–Sc alloy produced by friction stir processing / F.C. Liu, Z.Y. Ma // Scripta Materialia. – 2008. – V.59. – P. 882–885.

100. **Ma, Z.Y.** Development of ultrafine-grained microstructure and low-temperature (0.48T) superplasticity in friction stir processed Al–Mg–Zr / Z.Y. Ma, R.S. Mishra // Scripta Materialia. – 2005. – V. 53. – P. 75–80.

101. **Park, K.T.** Effect of ECAP deformation on low-temperature superplasticity behavior of ECAP-fabricated ultrafine-grained 5083 Al alloy / K.T. Park, H.J. Lee, C.S. Lee, B.D. Ahn, H.S. Cho, D.H. Shin / Materials Transactions. – 2004. – V. 45. – P. 958–963.

102. **Перевезенцев, В.Н.** Высокоскоростная сверхпластичность алюминиевых сплавов с субмикро- и нанокристаллической структурой / В.Н.

Перевезенцев // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2010. – № 5 (2). – С. 58–69.

103. **Орыщенко, А.С.** Алюминиево-магниевый сплав 1565ч для криогенного применения / А.С. Орыщенко, Е.П. Осокин, Н.Н. Барахтина, А.М. Дриц // Цветные металлы. – 2012. – № 11. – С. 84–90.

104. **Тептерев, М.С.** Исследование влияния режимов отжига на эволюцию зеренной структуры и интерметаллидных фаз в холоднокатаной ленте из алюминиево-магниевого сплава / М.С. Тептерев, Е.В. Арышенский, С.В. Гук, В.Е. Баженов, А.М. Дриц, Р. Кавалла // Физика металлов и металловедение. – 2020. – Т. 121. № 9. – С. 995–1002.

105. **Kishchik, M.S.** Effect of modes of heterogenizing annealing before cold rolling on the structure and properties of sheets from alloy 1565CH / M.S. Kishchik, A.V. Mikhaylovskaya, V.K. Portnoy, A.D. Kotov, A.M. Drits // Metal science and heat treatment. – 2019. – V. 61. № 3–4. – P. 228–233.

106. **Кищик, М.С.** Влияние режимов всесторонней изотермической ковки на деформационное поведение и микроструктуру сплава на основе системы Al–Mg / М.С. Кищик, А.Д. Котов, Д.О. Демин, А.А. Кищик, С.А. Аксенов, А.В. Михайловская // Физика металлов и металловедение – 2020. – Т. 121. № 6. – С. 659–666.

107. **Mikhaylovskaya, A.V.** Grain refinement during isothermal multidirectional forging due to  $\beta$ -phase heterogenization in Al–Mg-based alloys / A.V. Mikhaylovskaya, M.S. Kishchik, A.D. Kotov, N.Yu. Tabachkova // Materials Litters. – 2022. – V.321. – # 132412.

108. **Mikhaylovskaya, A. V.** The Effect of isothermal multi-directional forging on the grain structure, superplasticity, and mechanical properties of the conventional Al–Mg-Based alloy / A. V. Mikhaylovskaya, A. D. Kotov, M. S. Kishchik, A. S. Prosviryakov, V. K. Portnoy // Metals. – 2019. – V. 9 (1). - # 33 (2019).

109. **Astanin, V.V.** A model for grain boundary sliding and its relevance to optimal structural superplasticity: III. The effects of flow localization and specimen

thickness on superplasticity in alloy SUPRAL 100 / V.V. Astanin, K.A. Padmanabhan, S.S. Bhattacharya // Materials science and technology. – 1996. – V. 12(7). – P. 545-550.

110. **Ramazanov, I.A.** Modeling and obtaining of metal-matrix composite with ultrafine-grained Ti matrix / I.A. Ramazanov, M.E. Klimov, A.I. Gomzin, V.V. Astanin, E.V. Bobruk // Materials letters. – 2025. – V.385(6). – # 138145.

111. **Zha, M.** Prominent role of multi-scale microstructural heterogeneities on superplastic deformation of a high solid solution Al–7Mg Alloy / M. Zha, H. Zhang, H. Jia, Y. Gao, Sh. Jin, G. Sha, R. Bjørge, R.H. Mathiesen, H.J. Roven, H. Wang, Y. Li // International journal of plasticity. – 2021. – V. 146. – P. 103108.

112. **Valiev, R. Z.** On the origin of the extremely high strength of ultrafine-grained Al alloys produced by severe plastic deformation / R. Z. Valiev, N. A. Enikeev, M. Y. Murashkin, V. U. Kazykhanov, X. Sauvage // Scripta materialia. – 2010. – V. 63(9). – P. 949–952.

113. **Кищик, А.А.** Формирование микроструктуры и сверхпластичность магналиев / А.А. Кищик, А.В. Михайловская, В.С. Левченко, В.К. Портной // Физика металлов и металловедение. – 2017. – V. 118, № 1. – P. 101–108.

114. **Арышенский, Е.В.** Влияние режимов термической обработки на механические свойства алюминиевых сплавов 1570, 1580 и 1590 / Е.В. Арышенский, В.Ю. Арышенский, А.М. Дриц, Ф.В. Гречников, А.А. Рагазин // Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение. – 2022. – Т. 21, № 4. – С. 76-87.DOI: 10.18287/2541-7533-2022-21-4-76-87.

115. **Perevezentsev, V. N.** The theory of structural superplasticity. III. Boundary migration and grain growth / V. N. Perevezentsev, V. V. Rybin, V. N. Chuvil'deev // Acta Metallurgica et Materialia. – 1992. – V. 40 (5). - P. 907-914.

116. **Mukherjee, A. K.** The Rate-Controlling Mechanism in Superplasticity / A. K. Mukherjee // Materials Science and Engineering. – 1971. – V. 8, 2. – P. 83–89.

117. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: эксперимент, теория, технологии. Под ред. Р.Р. Мулюков, Р.М. Имаев, А.А. Назаров, М.Ф. Имаев, В.М. Имаев. М.: Наука, 2014. 284 с.

118. **Gutkin, M.Yu.** Strengthening mechanism for high-strain-rate superplasticity in nanocrystalline materials / M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko, N.V. Skiba. // Journal of physics d: applied physics. – 2003. – V. 36, No. 12. – P. L47-L50.
119. **Gutkin, M.Yu.** Strengthening and softening mechanisms in nanocrystalline materials under superplastic deformation / M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko, N.V. Skiba // Acta Materialia. – 2004. - V. 52, No. 6. – P. 1711-1720.
120. **Гуткин, М.Ю.** Зернограничное скольжение и эмиссия решеточных дислокаций в нанокристаллических материалах при сверхпластической деформации / М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько, Н.В. Скиба // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, №9. – С. 1602-1613.
121. **Гуткин, М.Ю.** Зарождение дислокационных петель и пластическая деформация нанокристаллических материалов / М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько // Известия РАН. Механика твердого тела. – 2007. – № 2. – С. 123-136.
122. **Чувильдеев, В.Н.** Деформационное упрочнение в условиях структурной сверхпластичности / В.Н. Чувильдеев, О.Э. Пирожникова, А.В. Нохрин, М.М. Мышляев // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, в.4. – С. 650-656.
123. **Astanin, V. V.** Cooperative grain boundary sliding and superplastic flow nature / V. V. Astanin, O. A. Kaibyshev // Materials Science Forum. – 1994. – V. 23. – P. 170 –172.
124. **Мурашкин, М.Ю.** Особенности структуры и механические свойства алюминиевого сплава 6061, подвергнутого обработке равноканальным угловым прессованием в параллельных каналах / М.Ю. Мурашкин, Е.В. Бобрук, А.Р. Кильмаметов, Р.З. Валиев // Физика металлов и металловедение. – 2009. – Т. 108, № 4. – С. 439-447.
125. **Боткин, А.В.** Интенсивная пластическая деформация цилиндрической металлической заготовки выдавливанием, совмещенным с равноканальным угловым прессованием в параллельных каналах / А.В. Боткин, Р.З. Валиев, М.Ю. Мурашкин, Г.И. Рааб, Е.В. Бобрук, А.И. Назмиев, А.А. Зеленцов // Кузнечно-штамповочное производство, обработка металлов давлением. – 2010. – Т.10. – С. 36-42.

126. **Бобрук, Е.В.** Влияние ИПД и искусственного старения на структуру и свойства сплава АД31 / Е.В. Бобрук, В.У. Казыханов, М.Ю. Мурашкин // Научное обозрение. – 2012. – Т. 5. – С. 27-32.
127. **Фахретдинова, Э.И.** Структура и свойства алюминиевого сплава системы Al-Mg-Si после обработки методом Мульти-РКУП-Конформ / Э.И. Фахретдинова, Е.В. Бобрук, Г.Ю. Сагитова, Г.И. Рааб // Письма о Материалах. – 2015. – Т. 5, № 2. – С. 202-206.
128. **Мурашкин, М.Ю.** Усталостная прочность алюминиевого сплава 6061 с ультрамелкозернистой структурой, сформированной интенсивной пластической деформацией кручением / М.Ю. Мурашкин, Е.В. Бобрук, Д.В. Просвирин, И.А. Овидько, В.Ф. Терентьев, С.В. Добаткин, Р.З. Валиев // Деформация и разрушение материалов. – 2015. – Т. 4. – С. 17-24.
129. **Valiev, R.** Grain refinement and mechanical behavior of the al alloy, subjected to the new SPD technique / R. Valiev, M. Murashkin, E. Bobruk, G. Raab // Materials Transactions. – 2009. – V. 50, 1. – P. 87-91.
130. **Sabirov, I.** Application of equal channel angular pressing with parallel channels for grain refinement in aluminum alloys and its effect on deformation behaviour / I. Sabirov, M.T. Perez-Prado, M. Murashkin, J.M. Molina-Aldareguia, E.V. Bobruk, N.F. Yunusova, R.Z. Valiev // International Journal of Material Forming. – 2010. – V. 3, 1. – P. 411–414.
131. **Moreno-Valle, E.** Effect of the grain refinement via severe plastic deformation on strength properties and deformation behavior of an Al6061 alloy at room and cryogenic temperatures / E. Moreno-Valle, I. Sabirov, M.T. Perez-Prado, M.Yu. Murashkin, E.V. Bobruk, R.Z. Valiev // Materials Letters. – 2011. – V.65, 19-20. – P. 2917-2919.
132. **Bobruk, E.V.** Aging behavior and properties of ultrafine-grained aluminum alloys of Al-Mg-Si system / E.V. Bobruk, M.Yu. Murashkin, V.U. Kazykhanov, R.Z. Valiev // Reviews on advanced materials science. – 2012. – V.31, 2. – P. 109-115.

133. **Murashkin, M.** Enhanced mechanical properties and electrical conductivity in ultra-fine grained Al alloy processed via ECAP-PC / M. Murashkin, I. Sabirov, V. Kazykhanov, E. Bobruk, A. Dubravina, R.Z. Valiev // Journal of Materials Science. – 2013. – V. 48, 13. – P. 4501–4509.
134. **Bobruk, E.V.** Enhanced strengthening in ultrafine-grained Al-Mg-Si alloys produced via ECAP with parallel channels / E.V. Bobruk, V.U. Kazykhanov, M.Yu. Murashkin, R.Z. Valiev // Advanced engineering materials. – 2015. – V.17, 12. – P. 1733–1737.
135. **Sauvage, X.** Optimization of electrical conductivity and strength combination by structure design at the nanoscale in Al-Mg-Si alloys / X. Sauvage, E.V. Bobruk, M.Yu. Murashkin, Y. Nasedkina, N.A. Enikeev, R.Z. Valiev // Acta Materialia. – 2015. – V. 98, 12288. – P. 355-366.
136. **Bobruk, E.V.** The effect of ultrafine-grained states on superplastic behavior of Al-Mg-Si alloy / E.V. Bobruk, Z.A. Safargalina, O. V. Golubev, D. Baykov, V. U. Kazykhanov // Materials Letters. – 2019. – V. 255. 126503.
137. **Bobruk, E.V.** Influence of deformation at elevated temperatures on stability of microstructure and mechanical properties of UFG aluminum alloy / E.V. Bobruk, V.U. Kazykhanov, M.Yu. Murashkin // Materials Letters. – 2021. – V. 301. – #130328.
138. **Bobruk, E.V.** The microstructure and strength of UFG 6060 alloy after superplastic deformation at a lower homologous temperature / E.V. Bobruk, P.D. Dolzhenko, M.Y. Murashkin, R.Z. Valiev, N.A. Enikeev // Materials. – 2022. – V.15. – # 6983.
139. **Moreno-Valle, E.** Effect of grain refinement on the mechanical behavior of an Al6061 alloy at cryogenic temperatures / E. Moreno-Valle, M.T. Perez-Prado, M.Yu. Murashkin, R.Z. Valiev, E.V., Bobruk, I. Sabirov // AIP Conference Proceedings. – 2011. – V.1353. – P.505-510.
140. **Bobruk, E.** Microstructure features and mechanical properties of an UFG Al-Mg-Si alloy produced via SPD / E. Bobruk, I. Sabirov, V. Kazykhanov, R. Valiev,

M. Murashkin // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2014. – V. 63. – # 012116.

141. **Sitdikov, V.D.** X-ray studies of aluminum alloy of the Al-Mg-Si system subjected to SPD processing / V.D. Sitdikov, M.Yu. Murashkin, M.R. Khasanov, I.A. Kasatkin, P.S. Chizhov, E.V. Bobruk // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2014. – V. 63. – # 012087.

142. **Bobruk, E.V.** A new combined SPD technique to improve mechanical properties & electrical conductivity of long-sized billets / E.V. Bobruk, A.V. Botkin, M.Yu. Murashkin, G.I. Raab // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – V. 1014. – # 012004.

143. **Пайтова, О.В.** Оптимизация структуры и свойств алюминиевого сплава системы Al-Cu-Mg / О.В. Пайтова, Е.В. Бобрук, М.А. Скотникова // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2020. – Т. 63, № 5. – С. 476-482.

144. **Пайтова, О. В.** Влияние интенсивной пластической деформации на структуру и свойства алюминиевого сплава системы Al-Cu-Mg / Пайтова О.В., Бобрук Е.В., Шашерина С.А., Скотникова М.А. // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2020. – Т. 63, № 6. – С. 569-576.

145. **Nasedkina, Y.** Mechanisms of precipitation induced by large strains in the Al-Cu system / Y. Nasedkina, X. Sauvage, E.V. Bobruk, M.Yu. Murashkin, R.Z. Valiev, N.A. Enikeev // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 710. – P. 736-747.

146. **Paitova, O.** Improving the properties of aluminum alloy system Al-Cu-Mg, subjected to hardening and severe plastic deformation / O. Paitova, E. Bobruk, M. Skotnikova, W. Jiangyu // Key Engineering Materials. – 2019. – V. 822. – P. 101-108.

147. **Paitova, O.** Effect of Severe Plastic Deformation on the Structure and Properties of the Aluminum Alloy System Al-Cu-Mg / O. Paitova, E. Bobruk, S. Shasherina, Z. Bufan // Key Engineering Materials. – 2019. – V. 822. – P. 94-100.

148. **Bobruk, E.V.** Low-temperature superplasticity and high strength in the Al 2024 alloy with ultrafine grains / E.V. Bobruk, M.Yu. Murashkin, I.A. Ramazanov, V.U. Kazykhanov, R.Z. Valiev // Materials. – 2023. – Т. 16, № 2. – С. 727. WoS (2023) Q1

149. G.E. Totten, D.S. MacKenzie (Eds.), *Handbook of Aluminium. Alloy production and Materials Manufacturing*, vol. 2, Marcel Dekker, New York, 2003
150. **Troeger, L.P.** Microstructural and mechanical characterization of a superplastic 6xxx aluminum alloy / L.P. Troeger, L.P. Troeger, E.A. Starke // *Materials Science and Engineering A*. – 2000. V. 277. – P. 102–113.
151. **Troeger, L.P.** Particle-stimulated nucleation of recrystallization for grain-size control and superplasticity in an Al–Mg–Si–Cu alloy / Troeger, L.P.; Starke, E.A. *Mater. Sci. Eng. A* 2000, 293, 19–29.
152. **Mikhaylovskaya, A.V.** Superplasticity and mechanical properties of Al–Mg–Si alloy doped with eutectic-forming Ni and Fe, and dispersoid-forming Sc and Zr elements / A.V. Mikhaylovskaya, M. Esmaeli, A. Ghayoumabadi, A.G. Mochugovskiy // *Materials Science and Engineering A*. – 2021. – V. 817. – P. 141319.
153. **Mochugovskiy, A.** High-Strain-Rate superplasticity of the Al-Mg-Si-Zr-Sc alloy with Ni addition / A. Mochugovskiy, A. Kotov, M.E. Ghayoumabadi, O. Yakovtseva, A. Mikhaylovskaya // *Materials*. – 2021. – V. 14. – # 2028.
154. **Kim, W.J.** Enhancement of strength and superplasticity in a 6061 Al alloy processed by equal-channel-angular-pressing / W.J. Kim, J.K. Kim, T.Y. Park, S.I. Hong, D.I. Kim, Y.S. Kim, J.D. Lee // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2002. – V. 33. – P. 3155–3164.
155. **Jafarian, H.R.** Observation of low temperature superplasticity in an ultrafine grained AA6063 alloy / H.R. Jafarian, S.H. Mousavi Anijdan, H. Miyamoto / *Materials Science and Engineering A*. – 2020. – V. 795. – P. 140015.
156. **Sha, G.** Nanostructure of aluminium alloy 2024: Segregation, clustering and precipitation processes / G. Sha, R.K.W. Marceau, X. Gao, B.C. Muddle, S.P. Ringer, // *Acta Materialia*. – 2011. – V. 59. – P. 1659–1670.
157. **Dobatkin, S.V.** Grain refinement and superplastic flow in an aluminum alloy processed by high-pressure torsion / S.V. Dobatkin, E.N. Bastarache, G. Sakai, T. Fujita, Z. Horita, T.G. Langdon // *Materials Science and Engineering A*. – 2005. – V. 408. – P. 141–146.

158. **Bachmann, F.** Grain detection from 2d and 3d EBSD data—Specification of the MTEX algorithm / F. Bachmann, R. Hielscher, H. Schaeben // Ultramicroscopy. – 2011. – V. 111. – P. 1720–1733.
159. **Čížek, J.** The development of vacancies during severe plastic deformation / J. Čížek, M. Janeček, T. Vlasák, B. Smola, O. Melikhova, R.K. Islamgaliev, S.V. Dobatkin // Materials Transactions. – 2019. – V. 60, No. 8. – P. 1533 – 1542.
160. **Kilmametov, A.R.** Microstructure evolution in copper under severe plastic deformation detected by in situ X-ray diffraction using monochromatic synchrotron light / A.R. Kilmametov, G. Vaughan, A.R. Yavari, A. LeMoulec, W.J. Botta, R.Z. Valiev // Materials Science and Engineering A. – 2009. V. 503. – P. 10–13.
161. **Бобрук, Е.В.** Особенности структуры и механические свойства ультрамелкозернистых алюминиевых сплавов системы Al-Mg-Si, обработанных методами интенсивной пластической деформации / Е.В. Бобрук // дис... канд. техн. Наук: 05.16.01 / Бобрук Елена Владимировна. – Уфа, 2011. – 146 с.
162. **Tekin, A.** Rapid method for the determination of TEM foil thickness / A. Tekin, A. Ugaz, J. Martin // Materials Characterization. – 1990. – V. 25. – P. 99-107.
163. **Sabbaghianrad, S.** Microstructural evolution and the mechanical properties of an aluminum alloy processed by high-pressure torsion / S. Sabbaghianrad, M. Kawasaki, T.G. Langdon // Journal of Materials Science. – 2012. – V. 47. – P. 7789-7795.
164. **Xu, W.** Deformation induced grain boundary segregation in nanolaminated Al–Cu alloy W. Xu, X.C. Liu and X.Y. Li et al. / Acta Materialia. – 2020. – V. 182. – P. 207–214.
165. **Wang, Z.** Atom-resolved imaging of ordered defect superstructures at individual grain boundaries / Z. Wang, M. Saito, K. McKenna, L. Gu, S. Tsukimoto, A. Shluger, Y. Ikuhara // Nature. – 2011. – V. 479 – P. 380-383.
166. **Ma, S.** Grain boundary complexion transitions in  $\text{WO}_3$ - and  $\text{CuO}$ -doped  $\text{TiO}_2$  bicrystals / P.R. Cantwell, T. Pennycook, N. Zhou, M.P. Oxley, D.N. Leonard, S.J. Pennycook, J. Luo, M.P. Harmer // Acta Materialia. – 2013. – V. 61. – P. 1691-1704.

167. **Alber, U.** Improved quantification of grain boundary segregation by EDS in a dedicated STEM / U. Alber, H. Mullejans, M. Ruhle // Ultramicroscopy. – 1997. – V. 69. – P. 105-116.
168. R.W. Cahn, P. Hasen. Physical Metallurgy, third ed., North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1983, p. 385.
169. H. Mehrer, in: Diffusion in Solids, Springer, Heidelberg Germany, 2007.
170. **Figueiredo, R.B.** Using finite element modeling to examine the temperature distribution in quasiconstrained high-pressure torsion / R.B. Figueiredo, P.H.R. Pereira, M.T.P. Aguilar, P.R. Cetlin, T.G. Langdon // Acta Materialia. – 2012. – V. 60. – P. 3190-3198.
171. **Van Petegem, S.** Free volume in nanostructured Ni / S. Van Petegem, F. Dalla Torre, D. Segers, H. Van Swygenhoven // Scripta Materialia. – 2003. – V. 48. – P. 17-22.
172. **Aaron, H.** Growth of grain boundary precipitates in Al-4% Cu by interfacial diffusion / H. Aaron, H. Aaronson // Acta Metallurgica. – 1968. – V. 16. – P. 789-798.
173. **Han, W.Z.** Dynamic precipitation during cyclic deformation of an underaged AlCu alloy / W.Z. Han, Y. Chen, A. Vinogradov, C.R. Hutchinson // Materials Science and Engineering A. – 2011. – V. 528. – P. 7410-7416.
174. **Sauvage, X.** Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena / X. Sauvage, G. Wilde, S. Divinsky, Z. Horita, R.Z. Valiev // Materials Science and Engineering A. – 2012. – V. 540. – P. 1-12.
175. **Dolgopolov, N.** Cu diffusion along Al grain boundaries / N. Dolgopolov, A. Rodin, A. Simanov, I. Gontar // Journal of Materials Science Letters. – 2008. – V. 62. – P. 4477-4479.
176. **Militzer, M.** Modelling the effect of deformation-induced vacancies on segregation and precipitation / M. Militzer, W. Sun, J. Jonas // Acta Metallurgica et Materialia. – 1994. – V. 42. – P. 133-141.

177. **Sklad, P.** Effects of electron irradiation on precipitation in Al-3.5%Cu / P. Sklad, T. Mitchell // Acta Metallurgica. – 1975. – V. 23. – P. 1287-1302.
178. **Kazantzis, A.** Deformation mechanism of aluminumemagnesium alloys at elevated temperatures / A. Kazantzis, Z. Chen, J. De Hosson // Journal of Materials Science. – 2013. – V. 48. – P. 7399-7408.
179. **Soer, W.A.** Deformation and reconstruction mechanisms in coarse-grained superplastic AleMg alloys / W.A. Soer, A.R. Chezan, J. Th. M. De Hosson // Acta Materialia. – 2006. – V. 54. – P. 3827-3883.
180. **King, H.W.** Quantitative size-factors for metallic solid solutions / H.W. King // Journal of Materials Science. – 1996. – V. 1. – P. 79-90.
181. **Richeton, T.** On the critical character of plasticity in metallic single crystals / T. Richeton, P. Dobron, F. Chmelik, J. Weiss, F. Louchet // Materials Science and Engineering A. – 2006. – V. 424. – P. 190-195.
182. **Allart, M.** Ultra-fast sulphur grain boundary segregation during hot deformation of nickel / M. Allart, F. Christien, R. Gall // Acta Materialia. – 2013. – V. 61. – P. 7938-7946.
183. **Stechauner, G.** Assessment of substitutional self-diffusion along short-circuit paths in Al, Fe and Ni / G. Stechauner, E. Kozeschnik // Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry. – 2014. – V. 47. – P. 92-99.
184. **Chen, Y.** Strengthening of an Al-Cu-Mg alloy processed by high-pressure torsion due to clusters, defects and defectecluster complexes / Y. Chen, N. Gao, G. Sha, S. Ringer, M. Starink // Materials Science and Engineering A. – 2015. – V. 627. – P. 10-20.
185. **Militzer, M.** Modelling the effect of deformation-induced vacancies on segregation and precipitation / M. Militzer, W. Sun, J. Jonas // Acta Metallurgica et Materialia. – 1994. – V. 42. – P. 133-141.
186. F.J. Humphreys, M. Hatherly, Recrystallization and Related Annealing Phenomena, second ed., Elsevier, Oxford, 2004. – 496 p.
187. **Lücke, K.** On the theory of impurity-controlled grain boundary motion / K. Lücke, H.P. Stüwe // Acta Metallurgica. – 1971. – V. 19. – P. 1087-1099.

188. **Grey, E.A.** Solute limited grain boundary migration: a rationalization of grain growth / E.A. Grey, G.T. Higgins // Acta Metallurgica. – 1973. – V.21. – P. 309-321.
189. **Kim, W.J.** Optimization of strength and ductility of 2024 Al by equal channel angular pressing (ECAP) and post-ECAP aging / W.J. Kim, C.S. Chung, D.S. Ma, S.I. Hong, H.K. Kim // Scripta Materialia. – 2003. – V. 49. – P. 333–338.
190. **Chen, Y.** Microstructural evolution, strengthening and thermal stability of an ultrafine-grained Al–Cu–Mg alloy / Y. Chen, N. Gao, G. Sha, M.J. Starink // Acta Materialia. – 2016. – V. 109. – P. 202-212.
191. **Wang, X.** A review on superplastic formation behavior of Al alloys / X. Wang, Q. Li, R. Wu, X. Zhang, L. Ma. Advances in Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 2018. – P. 7606140.
192. **Kawasaki, M.** Review: Achieving superplastic properties in ultrafine-grained materials at high temperatures / M. Kawasaki, T.G. Langdon // Journal of Materials Science. – 2016. – V. 51. – P. 19–32.
193. **Kumar, P.** Review: Overcoming the paradox of strength and ductility in ultrafine-grained materials at low temperatures / P. Kumar, M. Kawasaki, T.G. Langdon // Journal of Materials Science. – 2016. – V. 51. – P. 7–18.
194. **Бобрук, Е.В.** Реализация эффекта низкотемпературной сверхпластичности в Ультрамелкозернистом сплаве Al-Zn-Mg-Cu в условиях многоосной деформации/ Е.В. Бобрук, М.Е. Климов // Наноиндустрия. – 2025. – Т. 18. № 5. – С. 296–306.
195. **Бобрук, Е.В.** Проявление низкотемпературной сверхпластичности в наноструктурированных алюминиевых сплавах / Е.В. Бобрук // Наноиндустрия. – 2025. – Т. 18. № 5. – С. 308–318.
196. **Чувильдеев, В.Н.** Влияние размера зерна и структурного состояния границ зерен на параметры низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичностиnano- и микрокристаллических сплавов / В.Н. Чувильдеев, А.В. Щавлева, А.В. Нохрин, О.Э. Пирожникова, М.Ю. Грязнов, Ю.Г. Лопатин,

А.Н. Сысоев, Н.В. Мелехин, Н.В. Сахаров, В.И. Копылов, М.М. Мышилев // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, вып. 5. – С.1026-1033.

197. Чувильдеев, В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения / В.Н. Чувильдеев. – М.: Физматлит, 2004. – 304 с.

198. Орлов, А. Н. Границы зерен в металлах / В. Н. Перевезенцев, В. В. Рыбин. – М.: Металлургия, 1980. - 154 с.

199. Яковцева, О. А. Влияние Ni на вклады действующих механизмов сверхпластической деформации сплава Al–Zn–Mg–Cr / О. А. Яковцева, М. Н. Постникова, А. В. Иржак, О. В. Рофман, А. В. Михайловская // Физика металлов и металловедение. – 2023. – Т. 124, № 9. – С. 884-894

200. ГОСТ 10510-80 Металлы. Метод испытания на выдавливание листов и лент по Эриксену. - М.: Издательство стандартов, 1993. – 2 с.

201. Yang, Z. Relationship between strain and central deflection in small punch creep specimens / Z. Yang, Z. Wang // International Journal of Pressure Vessels and Piping. – 2003. V. 80. – P. 397–404.

202. Ma, Y.W. Assessment of tensile strength using small punch test for transversely isotropic aluminum 2024 alloy produced by equal channel angular pressing / Y.W. Ma, K.B. Yoon // Materials Science and Engineering A. – 2010. – V. 527. – P. 3630–3638.

203. Weiss, M. Strength and biaxial formability of cryo-rolled 2024 aluminium subject to concurrent recovery and precipitation / M. Weiss, A.S. Taylor, P.D. Hodgson, N. Stanford // Acta Materialia. – 2013. – V. 61. – P. 5278–5289.

204. Moreno-Valle, E.C. Biaxial deformation behavior and enhanced formability of ultrafine-grained pure copper / E.C. Moreno-Valle, M.A. Monclus, J.M. Molina-Aldareguia, et al. // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2013. – V. 44A. – P. 2399–2408.

205. Sabirov, I. About formability of ultra-fine grained metallic materials / I. Sabirov, E. Moreno-Valle, M.Yu. Murashkin, R.Z. Valiev // Materials Science Forum. – 2016. – V. 838-839. – P. 476–481.

206. **Гречников, Ф.В.** Теория пластического деформирования металлов: учебник / Ф.В. Гречников, В.Р. Каргин. – Самара: Издательство Самарского университета, 2021. – 448 с.
207. **Rahman, K.M.** A high strength Ti–SiC metal matrix composite / K.M. Rahman, V.A. Vorontsov, S.M. Flitcroft, D. Dye // Advanced Engineering Materials. – 2017. – V. 19 (7). – # 1700027.
208. **Pietrak, K.** A review of models for effective thermal conductivity of composite materials / K. Pietrak, T. S. Wisniewski // Journal of Power Technologies. – 2015. – V. 95 (1). – P. 14–24.
209. **Brillon, A.** Characterization of Al/B4C composite materials fabricated by powder metallurgy process technique for nuclear applications / A. Brillon, J. Garcia, F. Riallant, C. Garnier, A. Joulain // Journal of Nuclear Materials. – 2022. – V. 565. – # 153724.
210. **Huang, Y.** Carbon materials reinforced aluminum composites: a review / Y. Huang, Q. Ouyang, D. Zhang, J. Zhu, R. Li, H. Yu // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2014. – V. 27 (5). – P. 775–786.
211. **Matthews, F.L.** Composite materials. Engineering and Science / F.L. Matthews, R.D. Rawlings. – 1st Edition. – Woodhead Publishing, Sawston, 1999. – 470 p.
212. **Zhao, S.** Superplastic behavior of an in-situ TiB<sub>2</sub> particle reinforced aluminum matrix composite processed by elliptical cross-section torsion extrusion / S. Zhao, H. Zhang, Z. Cui, D. Chen, Z. Chen, 2021 // Materials Characterization. – 2021. – V. 178. – # 111243.
213. **Zhang, Q.** Superplasticity of Al-Zn-Mg-Cu composite containing uniform TiB<sub>2</sub> nanoparticles / Q. Zhang, X. Ju, J. Liu, L. Wang, Y. Li, H. Wang, Zh. Chen // Materials Characterization. – 2021. – V. 182. – # 111531.
214. **Astanin, V.V.** Two stages of interfacial reaction in B-Al composite / V.V. Astanin, L.A. Imaeva // Journal of Materials Science. – 1994. – V. 29. – P. 3351–3357.

215. **Mabuchi, M.** Processing and development of superplastic metal matrix composites / M. Mabuchi, J. Koike, H. Iwasaki, K. Higahi, T. Langdon // Materials Science Forum. – 1994. – V. 170–172. – 503–512.
216. **Rawal, S.P.** Metal-matrix composites for space applications / S.P. Rawal // JOM. – 2001. – V. 53. – P. 14–17
217. **Seetharaman, S.** Mechanical properties of sustainable metal matrix composites: a review on the role of green reinforcements and processing methods / S. Seetharaman, J. Subramanian, R.A. Singh, W.L.E. Wong, M.L.S. Nai, M. Gupta // Technologies. – 2022. – V. 10. – # 32.
218. **Zweben, C.H.** Composites: Overview / C.H. Zweben // Encyclopedia of condensed matter physics. – 2005. – P. 192-208.
219. **Stepanov, N.D.** Effect of cold rolling on microstructure and mechanical properties of copper subjected to ECAP with various numbers of passes / N.D. Stepanov, A.V. Kuznetsov, G.A. Salishchev, G.I. Raab, R.Z. Valiev // Materials Science and Engineering A. – 2012. – V. 554. – P. 105– 115
220. **Astanin, V.V.** Low temperature superplasticity of ultrafine-grained VT6 alloy / V.V. Astanin, I.A. Ramazanov, N. Enikeev, E.V. Bobruk // Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2025. V. 78, 2. – P. 37-47.
221. **Gallyamova, R.F.** Investigation of carbon-aluminum composite with a barrier coating on carbon fibers / R.F. Gallyamova, R.L. Safiullin, V.A. Dokichev, F.F. Musin, Нефтегазовое дело. – 2023. – Т. 21, № 5. – С. 182–191.
222. **Patselov, A.M.** Impact Fracture of Layered Ti-Al<sub>3</sub>Ti Composites with the Volume Fraction of the Intermetallic Phase up to 80% / A.M. Patselov, R.D. Lavrikov, S.V. Gladkovskii, E.M. Borodin // Вестник ТГУ. – 2013. – Т. 18, № 4. – С. 1687–1688.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU (11) 2 478 136<sup>(13)</sup> C2(51) МПК  
C22F 1/05 (2006.01)  
C22C 21/04 (2006.01)  
B21J 5/00 (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011129486/02, 15.07.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
15.07.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.07.2011

(45) Опубликовано: 27.03.2013 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: АЛЬТМАН М.Б. и др. Алюминиевые  
сплавы, применение алюминиевых сплавов.  
Справочное руководство. - М.:  
Металлургия, 1972, с.408. RU 2009133071 A,  
10.03.2011. RU 73875 U, 10.06.2008. JP 57152453  
A, 20.09.1982. US 7490752 B2, 17.02.2009. RU  
2191652 C1, 27.10.2002.

Адрес для переписки:

450000, Башкортостан, г.Уфа, ул. К.  
Маркса, 12, УГАТУ, отдел интеллектуальной  
собственности, В.П. Ефремовой

(72) Автор(ы):

Валиев Руслан Зуфарович (RU),  
Мурашкин Максим Юрьевич (RU),  
Бобрук Елена Владимировна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования "Уфимский  
государственный авиационный технический  
университет" (RU)

RU 2 478 136 C2

(54) УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ  
ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения алюминиевых сплавов и может быть использовано для изготовления изделий электротехнического назначения. Для повышения механической прочности и электрической проводимости в алюминиевых сплавах системы Al-Mg-Si формируют два типа ультрамелкозернистой структуры с размером зерна не более 400 нм и от 400 до 1000 нм, используя способы, включающие закалку в воду от температуры 520-565°C, интенсивную пластическую деформацию (ИПД) с суммарной истинной накопленной деформацией  $\epsilon \geq 8$  и температурой деформации не выше 200°C по первому варианту, и  $\epsilon \geq 4$  и температурой не выше 300°C по второму варианту, по которому

после ИПД осуществляют искусственное старение. Полученные сплавы имеют структуру, в которой не менее чем 60% зерен имеют большеугловые границы, разориентированные относительно соседних зерен на углы 10 град и более, и обедненную основными легирующими элементами Mg и Si алюминиевую матрицу, и содержат наноразмерные выделения упрочняющей фазы Mg<sub>2</sub>Si модификации  $\beta$ , равномерно распределенной в объеме зерен или модификации  $\beta'$ , расположенной в приграничной области зерен и модификации  $\beta''$ , игольчатой формы, расположенной в центральной области зерен. 4 н. и 10 з.п. ф-лы, 2 ил., 2 табл., 2 пр.

RU 2 478 136 C2

**РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ**



**ПАТЕНТ**

на изобретение

№ 2739926

**Ультрамелкозернистые алюминиевые сплавы для высокопрочных изделий, изготовленных в условиях сверхпластичности, и способ получения изделий**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уфимский государственный авиационный технический университет" (RU)*

Авторы: *Валиев Рустам Зуфарович (RU), Мурашкин Максим Юрьевич (RU), Бобрук Елена Владимировна (RU)*

Заявка № 2020122336

Приоритет изобретения 30 июня 2020 г.

Дата государственной регистрации в:

Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации 29 декабря 2020 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 30 июня 2040 г.

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Г. С. Саин*

ГП Ильин

**РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ**



**ПАТЕНТ**

на изобретение

**№ 2819775**

**Способ получения композитов с металлической матрицей, использующий эффект низкотемпературной сверхпластичности**

Патентообладатель: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уфимский университет науки и технологий" (RU)**

Авторы: **Астанин Владимир Васильевич (RU), Бобрук Елена Владимировна (RU), Рамазанов Ильнар Альфридович (RU)**

Заявка № 2023131317

Приоритет изобретения **30 ноября 2023 г.**

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений  
**Российской Федерации 24 мая 2024 г.**

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает **30 ноября 2043 г.**

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью  
Сертификат 429565af1e2653164bf96683b75b4aa7  
Владислав Зубов Юрий Сергеевич  
Действителен с 15.05.2023 по 02.08.2024

**Ю.С. Зубов**



# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



# НАТЕНТ

## НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2842750

## Ультрамелкозернистые алюминиевые сплавы с эффектом низкотемпературной сверхпластичности

Патентообладатель: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уфимский университет науки и технологий" (RU)**

**Авторы: Валиев Руслан Зуфарович (RU), Мурашкин Максим Юрьевич (RU), Бобрук Елена Владимировна (RU),  
Владимирова Ирина Павловна (RU)**

Заявка № 2024133203

Приоритет изобретения 06 ноября 2024 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 01 июля 202

Срок действия исключительного права на изобретение истекает 06 ноября 2044 г.

## *Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПРОДАЖИ СЕРВИСНОГО ПОДПИСА

Copyright © 2009 by Thomson Learning, Inc. All rights reserved.

Владислав Зубков Юрий Сергеевич

Действителен с 10.07.2006 по 03.10.2025

Ю.С. Зубов

## Приложение 5

РЭСЭЙ ФЕДЕРАЦИЯНЫ ФЭН ҮЭМ  
ЮГАРЫ БЕЛЕМ БИРЕУ МИНИСТРЛЫГЫ  
ЮГАРЫ БЕЛЕМ БИРЕУ  
ФЕДЕРАЛЬ ДӘҮЛӘТ БЮДЖЕТ МӘФАРИФ  
УЧРЕЖДЕНИЕНЫ

«ӨФӨ ФЭН ҮЭМ ТЕХНОЛОГИЯЛАР  
УНИВЕРСИТЕТЫ»  
(Өфө университеты)

Зәки Валиди урамы, 32, Өфө қаланы, РБ, 450076

тел.: 8 (347) 272-63-70 e-mail: rector@uust.ru <https://uust.ru>  
ОКПО 79067778 ОГРН 1220200037474 ИНН/КПП 0274975591/027401001



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«УФИМСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И  
ТЕХНОЛОГИЙ»

(Уфимский университет, УУНиТ)

Зәки Валиди ул., 32, Уфа, РБ, 450076

от \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г. № \_\_\_\_\_  
на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по развитию образования

Ю.В. Рахманова



2025 г.

Акт

о внедрения результатов диссертационной работы Бобрук Елены  
Владимировны на тему: «Наномасштабные особенности границ зерен и  
механизмы низкотемпературной сверхпластичности  
nanostructured сплавов на основе алюминия»

Комиссия в составе: директора Института технологий и материалов Хусаинова Ю.Г. и зав. кафедрой материаловедения и физики металлов Парфенова Е.В. составила настоящий акт, которым подтверждается, что научные результаты указанной диссертации использованы в учебном процессе кафедры материаловедения и физики металлов Уфимского университета науки и технологий при подготовке учебных пособий, лабораторного практикума, чтении лекций и проведения практических занятий по дисциплинам «Деформационно-термическая обработка материалов» и «Химико-термическая обработка» при подготовке бакалавров по направлению 28.03.02 «Наноинженерия».

Директор ИТМ, д.т.н., доцент

Хусаинов Ю.Г.

Зав. кафедрой МифМ, д.т.н., профессор

Парфенов Е.В.

07866



Общество с ограниченной ответственностью  
«Скаут»  
450061, Республика Башкортостан, г. Уфа,  
ул. Интернациональная, д.99  
ИНН 0273947489 КПП 027301001  
ОГРН 1230200023701  
e-mail: [scaut-info@mail.ru](mailto:scaut-info@mail.ru)  
тел.: +7 962 529-01-16

#### Акт

Об использовании результатов диссертационной работы Бобрук Елены Владимировны на тему: «Наномасштабные особенности границ зерен и механизмы низкотемпературной сверхпластичности наноструктурированных сплавов на основе алюминия»

Настоящим актом подтверждаем, что результаты диссертационной работы Бобрук Елены Владимировны представляют значительный практический интерес для ООО «Скаут» при производстве беспилотных летательных аппаратов.

Основой для проведения этих работ послужили результаты исследований формирования однородной мелкозернистой структуры с размером зерен менее 1 мкм и установленные температурно-скоростные условия деформации по получению сложных изделий в режиме сверхпластичности при температурах до 300 °C из высокопрочных алюминиевых сплавов серии 7xxx (Al-Zn-Mg-Cu) и 2xxx (Al-Cu-Mg) со значениями прочности, превосходящими имеющиеся аналоги в 1,5-2 раза, которые идеально подходят для несущих элементов дронов, требующих высокой механической прочности и надежности.

На ООО «Скаут» осваиваются новые технологические подходы для производства элементов изделий и конструкций БВС из высокопрочных наноструктурированных сплавов:

1. Для ИРТ-90 - мультироторного типа (взлетный вес – 90 кг, грузоподъемность – 45 кг, время в полете – до 3,5 часов дальность полета до 350 км) изготавливаются:
  - элементы несущей рамы (угловые соединители, профилированные прямоугольные элементы), соединяемые заклепками;
  - цанги для крепления откидывающихся композитных лучей;
  - пластины крепления электродвигателей к лучам.
2. ИРТ - 5 - самолетного типа (взлетный вес - 29 кг, грузоподъемность - 8 кг, время в полете – до 18 часов, дальность полета до 1250 км):
  - цанги для крепления съемных балок хвостового оперенья;
  - несущие пластины переднего шасси.

Ранее для вышеуказанных узлов использовался менее прочный и более тяжелый Д16Т (Al–Cu–Mg) в конечном продукте.

В связи с используемыми температурными режимами ниже 300 °С (для сверхпластической деформации), при формировании заготовок обеспечивается высокий уровень прочности и снижается вес соответствующих узлов в готовом БВС. При этом затраты и сроки на освоение и технологическую подготовку производства заметно сокращаются, так как практически используются имеющиеся в ООО «Скаут» технологическое оборудование и производственные помещения. А также не требуется привлечение новых сотрудников/специалистов.

P.S. Технологии изготовления дронов включают в себя ряд сложных процессов и компонентов, которые не являются общедоступными.

Директор



*Алеко Узунов*