

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Мочуговский Андрей Геннадьевич

ОСОБЕННОСТИ РАСПАДА ТВЕРДОГО РАСТВОРА И СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ
МАГНАЛИЕВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИРКОНИЕМ, МАРГАНЦЕМ И ЭРБИЕМ

Специальность 05.16.01

«Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук

доцент Михайловская Анастасия Владимировна

Научный консультант: доктор технических наук,

профессор Портной Владимир Кимович

Москва, 2019

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	9
1.1 Феноменология сверхпластичности	9
1.2 Феноменология процесса распада пересыщенного твердого раствора.....	13
1.3 Особенности распада пересыщенного Zr-содержащего твердого раствора в алюминиевых сплавах.	18
1.4 Влияния Zr на механические свойства и показатели сверхпластичности алюминиевых сплавов	21
1.6 Влияние добавки Mn на механические свойства и распад твердого раствора в алюминиевых сплавах.	30
1.7 Расчет вклада частиц в упрочнение алюминиевых сплавов.....	34
1.8 Анализ возможности плакирования высокопрочных алюминиевых сплавов	35
Выводы по обзору литературы.....	36
Глава 2. Материалы и методики исследования	38
2.1 Материалы – объекты исследования	38
2.2 Плавка и литье.....	38
2.3 Деформационная и термическая обработка	39
2.5 Методы изучения структуры	39
2.6 Методы определения механических свойств.....	41
2.7 Методика измерения внутреннего трения	42
2.8 Методика термического анализа	43
2.9 Испытания на коррозионную стойкость.....	43
Глава 3. Анализ распада твердого раствора в сплаве Al–3Mg–0,25Zr.....	46
3.1 Исследование микроструктуры в литом состоянии методом СЭМ.....	46
3.2 Анализ изменения твердость при отжиге.....	46
3.3 ПЭМ исследование.	48

3.4 Анализ микроструктуры и кинетики разупрочнения при рекристаллизационном отжиге холоднодеформированных листов	56
3.5 Анализ влияния термической обработки на механические свойства листов	66
3.6 Анализ показателей сверхпластичности сплава Al–Mg–Zr	67
Выводы по главе 3	70
Глава 4. Влияние Sc, Mn и Er на распад твердого раствора при отжиге слитка и свойства листов сплава Al–3Mg–(0,2-0,3)Zr	72
4.1 Анализ влияния совместной добавки Sc и Zr	72
4.2 Анализ влияния совместной добавки Mn и Zr	77
4.3 Анализ влияния совместной добавки Er и Zr	91
Выводы по главе 4	103
Глава 5. Плакирование высокопрочного сверхпластичного алюминиевого сплава	106
5.1 Материалы и методика получения плакированных листов	106
5.2 Микроструктура плакированных листов перед сверхпластической деформацией	106
5.3 Сверхпластичность плакированных листов	108
5.4 Микроструктура после сверхпластической деформации	109
5.5 Механические свойства плакированных листов	112
5.6 Сверхпластическая формовка плакированных листов	115
Выводы по главе 5	116
Выводы по работе	118
Список использованных источников	120

Введение

Актуальность работы

Алюминиевые сплавы представляют большой интерес как конструкционные материалы для авиационной, автомобильной и других отраслей промышленности. Формообразование изделий из алюминиевых сплавов отличается многообразием, при этом, одним из способов изготовления изделий сложной геометрии из листов алюминиевых сплавов является сверхпластическая формовка (СПФ). Главное достоинство СПФ - возможность получения сложнопрофильных изделий за одну технологическую формовочную операцию при малом давлении газа. Данный метод подразумевает использование материалов, способных проявлять сверхпластичность при определенных скоростях и температурах деформации. Состояние сверхпластичности коренным образом связано с размером зерна листовых полуфабрикатов. Чем мельче зерно и выше его стабильность при температуре деформации, тем лучше показатели сверхпластичности. Определенный недостаток, особенно актуальный для сплавов на основе алюминия – это небольшие скорости деформации – 10^{-4} - 10^{-3} с⁻¹, при которых большинство алюминиевых сплавов сверхпластичны. На изготовление одной детали уходят часы, что приводит к низкой экономической эффективности СПФ и ее пригодности только для мелкосерийного производства. Разработаны высокопрочные алюминиевые сплавы с оптимальной гетерогенностью микроструктуры, благодаря которой они способны к высокоскоростной сверхпластичности в интервале скоростей деформации 10^{-2} - 10^{-1} с⁻¹. Однако из-за значительной гетерогенности микроструктуры такие сплавы обладают пониженной коррозионной стойкостью. Плакирование – один из вариантов решения проблемы, но традиционная несверхпластичная плакировка не пригодна, так как разрушается в процессе сверхпластической формовки и не обеспечивает защитную функцию изделию, полученному СПФ. Сплавы, которые могли бы выступать в качестве плакировки для сверхпластичных материалов, должны отвечать следующим требованиям: во-первых, проявлять сверхпластичность при тех же условиях, что и базовый сплав; во-вторых, обладать высокой коррозионной стойкостью; в-третьих, обладать достаточной технологической пластичностью, чтобы облегчить консолидацию слоев в процессе плакирования, осуществляемого методом горячей прокатки. Перспективными с точки зрения плакирующего материала среди алюминиевых сплавов являются сплавы на базе системы Al-Mg с пониженным содержанием Mg (менее 3 %), обладающие хорошей коррозионной стойкостью и технологичностью при обработке

давлением. Такие сплавы также представляют интерес как самостоятельные сверхпластичные материалы. Однако при пониженном содержании легирующих элементов в твердом растворе формируется более крупнозернистая структура и снижается ее термическая стабильность, что не позволяет обеспечить традиционными способами термомеханической обработки микрозернистую структуру и сверхпластичное состояние, тем более сверхпластичность при повышенных скоростях.

Перспективным способом с точки зрения обеспечения микрозернистой структуры, а как следствие сверхпластичного состояния, а также повышенных механических свойств при комнатной температуре является легирование алюминиевых сплавов малыми добавками переходных (ПМ) и редкоземельных (РЗМ) металлов. Эти элементы при ускоренной неравновесной кристаллизации растворяются в алюминии, образуя пересыщенный твердый раствор. Распад пересыщенного твердого раствора при термической обработке приводит к выделению интерметаллидных фаз на базе алюминия с указанными элементами, которые способствуют уменьшению размера зерна, повышению термической стабильности структуры и, как следствие, улучшению показателей сверхпластичности и механических свойств. Плотность и размер дисперсоидов определяется их составом, типом решетки, температурой и продолжительностью отжига-гомогенизации и последующих термических и деформационных обработок. Наибольшее увеличение свойств, благодаря наиболее дисперсным частицам высокой плотности распределения, обеспечивает малая добавка Sc. Однако Sc дорогостоящий элемент, и его замена на альтернативные добавки является актуальной задачей. Достаточно перспективными дисперсоидообразующими элементами являются Mn, Zr, и Er, потенциал которых, с точки зрения улучшения показателей сверхпластичности и механических свойств сплавов на основе системы Al-Mg, полностью не изучен. Актуальность данной работы заключается в необходимости выявления закономерностей распада пересыщенного Zr, Er и Mn твердого раствора на основе алюминия при термической обработке слитка, а также в определении оптимальных концентраций добавок и параметров обработки, обеспечивающих улучшенные показатели сверхпластичности и прочностные характеристики в листовых полуфабрикатах сплавов на основе Al-3масс.%Mg-ПМ/РЗМ с целью разработки сверхпластичного сплава для плакирования.

Цель работы

Цель – разработка составов и режимов получения сверхпластичных листовых полуфабрикатов с повышенными прочностными характеристиками на основе сплава Al-3%Mg, дополнительно легированного малыми добавками Zr, Mn, Er, и апробация их использования в качестве сверхпластичной плакировки для высокопрочного сплава с высокоскоростной сверхпластичностью.

Для достижения этой цели поставлены задачи:

1. Определить влияние режимов отжига слитков на механизмы и кинетику распада пересыщенного Zr, Er или Mn, а также для сравнения Zr и Sc, алюминиевого твердого раствора и параметры выделяющихся дисперсоидов.
2. Выявить влияние режимов термической обработки и параметров дисперсоидов на зеренную структуру, механические свойства и показатели сверхпластичности в листах исследуемых сплавов Al-3мас.%Mg-ПМ/РЗМ.
3. Установить возможность использования исследованных сплавов в качестве плакирующего материала для листов алюминиевого сплава системы Al-Zn-Mg-Cu-Ni-Zr с сохранением высокоскоростной сверхпластичности сплава в плакированном состоянии.

Научная новизна

Показано, что в сплавах на основе Al-3Mg со сравнительно низким содержанием Zr (0,25 %) возможен как непрерывный, так и прерывистый распад пересыщенного твердого раствора с выделением фазы Al_3Zr с $L1_2$ структурой. Оба механизма распада наблюдаются при легировании совместно (0,1Sc и 0,2Zr) и (0,25Er и 0,25Zr), при этом, в сплаве с 0,25%Zr и 0,25%Er компактные выделения, образованные по непрерывному механизму, имеют равную атомную концентрацию Zr и Er, а концентрация Zr в продуктах прерывистого распада в среднем в 5 раз больше, чем Er.

Установлено, что благодаря высокой плотности дисперсоидов с $L1_2$ структурой двухступенчатый отжиг слитков сплава Al-3Mg-0,25Zr и сплавов дополнительно легированных Mn или Er позволяет достичь в листах сплавов более высоких по сравнению с одноступенчатыми режимами прочностных характеристик и обеспечить сверхпластичное состояние, в том числе при повышенных скоростях деформации.

Установлено, что отжиг в течение 8-16 часов при 360 °С в сплавах Al-3Mg легированных 1,0-1,2 марганца приводит к формированию компактных выделений

метастабильной квазикристаллической икосаэдрической фазы размером 17-70 нм содержащей алюминий и марганец, обеспечивающих повышение температуры начала рекристаллизации и характеристик прочности.

Практическая значимость

Предложенные двухступенчатые режимы термической обработки, включающие низкотемпературный отжиг при 360 °С с последующей выдержкой при 420-460 °С, благодаря формированию высокой плотности выделения $L1_2$ дисперсоидов среднего размера 7 нм позволяют обеспечить повышенный уровень механических свойств и показатели сверхпластичности недостижимые традиционными режимами обработки в сплавах на основе системы Al-3Mg дополнительно легированных Zr, совместно Zr и Er, совместно Zr и Mn.

Показано, что полученные по разработанным режимам листовые полуфабрикаты экспериментального сплава Al-3Mg-0,25Zr-0,25Er обладают сверхпластичностью при скоростях деформации $(0,2-5) \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ с удлинением 250-500%, при этом, легирование эрбием обеспечивает повышение относительного удлинения образцов при сверхпластической деформации в 1,5-2 раза, а предела текучести на 10% по сравнению со сплавом не содержащем Er.

Разработана и защищена патентом (RU2631786 от 07.12.2017) технология получения плакированного сверхпластичного листа из высокопрочного сплава системы Al-Zn-Mg-Ni-Cu и коррозионно-стойкого плакирующего слоя на основе сплава Al-3Mg-ПМ/РЗМ. Полученные сверхпластичные плакированные листы имеют высокий уровень механических свойств, устойчивы к коррозии и могут быть использованы для получения изделий методом сверхпластической формовки при скорости деформации до $5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Положения выносимые на защиту

1. Особенности распада пересыщенного твёрдого раствора в Zr-содержащих магналиях, в том числе дополнительно легированных Sc, Mn и Er при содержании Mg равном 3 масс. %.
2. Закономерности влияния режимов отжига литых образцов сплавов Al-3Mg-ПМ/РЗМ на изменение твердости и параметры выделяющихся дисперсоидов.
3. Закономерности влияния добавок Zr, Sc, Mn и Er, а также режимов отжига литых заготовок на структуру, механические свойства и показатели сверхпластичности листов сплавов Al-3Mg-ПМ/РЗМ.

4. Особенности влияния состава плакирующего слоя на микроструктуру, механические свойства и показатели сверхпластичности плакированных листов высокопрочного сплава и их способность к сверхпластической формовке при повышенных скоростях деформации.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в разработке плана работы, проведении экспериментов, обработке, интерпретации и оформлении результатов в виде научных статей и тезисов докладов.

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на:

- международной конференции 12th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials (ICSAM) 2015, Anton Kotov, Anastasia Mikhaylovskaya, Mikhail Kishchik, Andrey Mochugovskiy, Victor Levchenko, Vladimir Portnoy. Development of new Al based superplastic alloy, September, 7-11, 2015, Tokyo, Japan.
- международной конференции 23th International Conference on Relaxation Phenomena in Solids, Мочуговский А.Г., Михайловская А.В., Головин И.С. Исследование процессов возврата и рекристаллизации в сплавах системы Al - Mg методом механической спектроскопии. 16-19 Сентября 2015, Воронеж.
- X-й Евразийской научно-практической конференции "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2018". А.Г. Мочуговский, А.В. Михайловская, В.К. Портной, Влияние режимов термообработки на выделение $L1_2$ -фазы Al_3Zr в сплаве Al-Mg-Zr. Москва, 2018
- международной конференции 13th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials (ICSAM 2018). A.G. Mochugovski, A.D.Kotov, A.V. Mikhaylovskaya. Novel Al-Mg and Al-Mg-Si based superplastic alloys. St. Petersburg, 2018.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 216 наименований, изложена на 135 страницах, содержит 60 рисунков и 12 таблиц.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Феноменология сверхпластичности

Алюминиевые сплавы являются незаменимыми конструкционными материалами в современной промышленности, они широко применяются в транспортном машиностроении, авиации и других промышленных областях, где вес изделий имеет первостепенное значение. Перспективным методом получения изделий сложной формы из алюминиевых сплавов является сверхпластическая формовка (СПФ), способная обеспечить формообразование изделий за одну технологическую операцию, низкую стоимость и износ оснастки, высокий коэффициент использования металла и дополнительное снижение веса за счет уменьшения числа соединений в изделии. В основе данного метода лежит способность материала проявлять сверхпластичность.

Сверхпластическая деформация является разновидностью горячей деформации и обычно наблюдается при температурах выше $0,5T_{пл}$ [1]. Известны два типа сверхпластичности. Микрозеренная сверхпластичность свойственна металлам и сплавам с очень мелким ($<10-15$ мкм) равноосным зерном и проявляется благодаря высокой скоростной чувствительности напряжения течения к скорости деформации. Второй тип - сверхпластичность превращения, проявляется во время фазового превращения, данный вид не рассматривается в работе. Термин сверхпластичность был введен в употребление А.А. Бочваром в 1945 г. при описании поведения сплава Zn-22%Al. У данного сплава при нагреве формировалась чрезвычайно мелкозернистая структура с размером зерна около 1-2 мкм, при этом удавалось достигать удлинений 300-500 %. Впоследствии данное понятие стало международным для описания способности материала к высоким удлинениям без образования шейки при низких напряжениях и высоких температурах. Сверхпластичные материалы имеют высокую чувствительность напряжения от скорости деформации при растяжении, которая характеризуется показателем скоростной чувствительности m в выражении, описанным В.А. Бэкоффеном:

$$S = K \dot{\epsilon}^m, \quad (1)$$

где K – коэффициент, зависящий от условий испытания и структуры материала; $\dot{\epsilon}$ – истинная скорость деформации (производная истинной деформации ϵ по времени τ); m –

показатель скоростной чувствительности напряжения течения S к изменению скорости деформации $\dot{\epsilon}$.

Идеальное Ньютоновское вязкое течение наблюдается в материалах, таких как расплавленное стекло или смола, для которых значением $m=1$. Большая часть металлов и сплавов проявляют $m < 0,2$ в то время как сверхпластичные материалы имеют $m > 0,3$. Поведение сверхпластичных сплавов при растяжении напоминает поведение вязких тел. При образовании шейки в образце, когда пластическая деформация локализуется на отрезке много меньшем рабочей части, скорость деформации на данном участке существенно возрастает. При этом скорость возрастает пропорционально отношению длины рабочей части к длине шейки. При высоком значении показателя m увеличивается требуемое напряжение течения. Приложенное напряжение, уровень которого приблизительно одинаков по всей длине образца, оказывается меньше требуемого для развития шейки. Таким образом, течение на данном участке прекращается и локализуется в другой части образца. Данный процесс повторяется в различных участках рабочей части образца, при этом образец в целом деформируется квазиравномерно, достигая высоких удлинений.

В строгом понимании понятие сверхпластичный материал не совсем корректно, правильнее говорить о сверхпластичном состоянии того или иного материала, т.к. наличие или отсутствие сверхпластичности в одних и тех же материалах будет зависеть от структуры и условий деформации. Микрозеренная сверхпластичность наблюдается у металлов и сплавов с очень мелкими равноосными кристаллами (размером не больше 10 - 15 мкм) при высоких гомологических температурах ($> 0,5 T_{пл}$) и при сравнительно небольших скоростях деформации ($\sim 10^{-5}-10^{-1} \text{ с}^{-1}$).

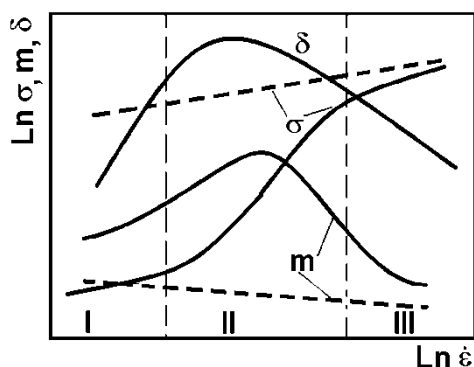


Рис. 1- Зависимости напряжения течения σ , показателя m и относительного удлинения δ от скорости деформации $\dot{\epsilon}$ для сверхпластичного и несверхпластичного (пунктир) материала.

Сверхпластичный материал отличается от несверхпластичного формой кривой зависимости напряжения течения S от скорости деформации $\dot{\epsilon}$ в логарифмических координатах (Рис. 1). На этой кривой выделяют три скоростных интервала (I, II и III), отличающихся углом наклона кривой к оси абсцисс. Из выражения (1) следует, что

$$m = d\ln S / d\ln \dot{\epsilon} \quad (2)$$

Тангенс угла наклона касательной к кривой S (рис 1) равен показателю скоростной чувствительности m . Во втором скоростном интервале (рис 1, II) наблюдается наиболее резкая зависимость напряжения течения от скорости деформации. В этом интервале находится максимальное значение показателя m и максимум относительного удлинения δ , а в первом и третьем интервалах (рис. 1, I и III) m и δ значительно ниже. Скорость деформации, при которой показатель m максимален, обычно называют оптимальной.

Промышленные сверхпластичные сплавы по структуре можно отнести к двум основным типам: сплавы с микродуплексной (двухфазной) и с матричной структурой. В сплавах с микродуплексной структурой сосуществуют две мелкозернистые фазы, причем отсутствует непрерывная сетка границ любой из фаз. Каждая из фаз в сплавах с микродуплексной структурой имеет свою кристаллическую решетку и резко отличается от другой химическим составом, поэтому затрудняет рост зерен другой фазы. Вот почему у дуплексных сплавов обычно лучшие показатели сверхпластичности. В сплавах с матричной структурой основная (матричная) фаза имеет непрерывную сетку границ. Управлять размером рекристаллизованного зерна в сплавах матричного типа возможно путем оптимизации гетерогенности микроструктуры [2-4]. К параметрам микроструктуры, которые влияют на конечный размер рекристаллизованного зерна, относятся частицы вторых фаз и состав твердого раствора матрицы [5]. В сверхпластичных сплавах рост зерен матрицы сдерживается частицами второй фазы – дисперсоидами, устойчивыми против укрупнения. Дисперсоиды тормозят миграцию границ зерен и стабилизируют размер зерна [6]. Крупные недеформируемые частицы также оказывают влияние на кинетику рекристаллизации – обеспечивая образование зародышей новых рекристаллизованных зерен и тем самым уменьшая их размер [6].

В некоторых работах [7-9] было показано, что размер зерна и стабильность зеренной структуры при повышенных температурах зависит также от степени легированности твердого раствора. Так в сплавах системы Al-Mg размер рекристаллизованного зерна уменьшается при увеличении концентрации магния с 2 до 8 %[10]. В работе [5] показано, что в сплавах систем Al-Mg-Mn и Al-Mg-Mn-Cr с увеличением концентрации магния с 3% до 6,8% размер зерна уменьшается, а при дальнейшем увеличении концентрации магния до 10% возрастает. Последнее вызвано образованием во время термомеханической обработки конгломератов частиц хромомарганцовистой фазы, которые формируются при увеличении содержания магния до 8 – 10%. Размер рекристаллизованного зерна в двойном сплаве Al-3Mg около 23 мкм, а в сложнолегированном сплаве с дисперсоидами размером около 40 нм средний размер рекристаллизованного зерна – 10 мкм при условии одинаковой технологии получения листов [5]. Частицы дисперсоидов эффективно сдерживают рост рекристаллизованных зерен, однако, размер зерна в сплаве с пониженным магнием не достаточный для сверхпластичных материалов. В сплавах Al-Mg-Zr сверхпластичное состояние достигается при получении образцов методами интенсивной пластической деформации [11-13], а в случае получения листов простой термо-механической обработкой относительное удлинение не превышает 200% в сплаве Al-7Mg-0,3Zr [14]. Таким образом, при низкой степени легированности твердого раствора наиболее актуальным способом повышения стабильности структуры и обеспечения сверхпластичности является введение в алюминиевые сплавы дисперсоидообразующих элементов [15, 16].

Переходные и редкоземельные элементы имеют низкую растворимость в алюминии при комнатной температуре. Однако при кристаллизации с высокой скоростью охлаждения эти элементы образуют пересыщенный твердый раствор на основе алюминия. Распад пересыщенного твердого раствора при термической обработке приводит к формированию алюминидов этих элементов, выделяющихся в виде компактных частиц (дисперсоидов), способных повышать стабильность зеренной структуры. Марганец и хром позволяют уменьшить средний размер зерна за счет формирования дисперсоидов размером от 20 нм [10], однако более эффективными дисперсоидообразующими элементами можно считать Zr, Sc и аналоги, которые обеспечивают формирование частиц размером менее 10-20 нм [15, 18, 19]. Кинетика и механизмы распада твердого раствора требуют отдельного рассмотрения ввиду важности данного явления для настоящей работы.

1.2 Феноменология процесса распада пересыщенного твердого раствора

Процесс распада пересыщенного твердого раствора с формированием гетерогенной структуры лежит в основе большинства технологий термического упрочнения алюминиевых сплавов, легированных переходными металлами. Распада твердого раствора может осуществляться по двум принципиально различным механизмам: прерывистому и непрерывному [20].

Характерной особенностью непрерывного распада является то, что состав твердого раствора в определенном участке непрерывно изменяется со временем и температурой. Растущие выделения при непрерывном распаде постепенно «высасывают» легирующий элемент из матричной фазы, обедняя ее по всему объему до равновесной концентрации. Поэтому этот тип распада называется непрерывным. Кристаллографическая ориентировка зерен исходной фазы при этом не изменяется. Постепенное уменьшение концентрации растворенного вещества в матрице в процессе непрерывного распада может быть обнаружено экспериментально при наблюдении сдвига положения брэгговских отражений матрицы на рентгеновской дифрактограмме. Так как параметр решетки матрицы монотонно изменяется при непрерывном снижении концентрации растворенного в ней легирующего компонента, то и положение рефлексов на дифрактограмме будем смещаться плавно от угла θ_0 , соответствующего межплоскостному расстояния пересыщенного твердого раствора d_0 , до угла θ_1 , соответствующего межплоскостному расстоянию d_1 в обедненном растворе.

Кристаллы избыточной фазы растут при этом вследствие обычной нисходящей диффузии: поток атомов направлен в сторону понижения концентрации, и коэффициент диффузии D положителен.

Размер выделений r при непрерывном распаде с увеличением времени отжига t возрастает приближенно по параболическому закону:

$$R=(Dt)^{1/2} \quad (3)$$

Скорость роста выделений контролируется коэффициентом объемной диффузии D в решетке матрицы.

По микроструктурным признакам непрерывный распад подразделяется на равномерный и локализованный.

При равномерном распаде выделения однородно распределены по объему зерна. Зарождение при этом может осуществляться как по гомогенному, так и по гетерогенному механизму.

При локализованном распаде выделения неравномерно распределены по телу зерна. Продукты распада обнаруживаются у границ зерен и субзерен, в полосах скольжения и других местах. Зарождение при локализованном распаде всегда гетерогенное.

Прерывистый распад описывается реакцией $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$, где первичный твердый раствор α' распадается с образованием раствора α , с меньшей степенью пересыщения, и равновесную β фазу [21]. Данная реакция имеет много общего с эвтектоидным превращением: фронт реакции, совпадающий с границей зерна первичного α -раствора, движется в глубь пересыщенной матрицы и формирует позади себя структуру, состоящую из чередующихся пластин α и β фазы. Степень пересыщения α гораздо меньше, чем α' , при этом α имеет тот же кристаллический тип, что и первичный α' -раствор. Однако кристаллы первичного и превращенного твердого растворов обладают различной кристаллической ориентацией. Границы α'/α и β/α являются некогерентными. Скачкообразное изменение (discontinuous change) концентрации при прохождении через границу α'/α является отличительной особенностью прерывистого распада (discontinuous precipitation). Необходимо отметить, что для прохождения непрерывного распада движение границы зерна не требуется. Непрерывный распад не ограничивается фронтом реакции и происходит во всей матрице. Концентрация первичного раствора при этом изменяется непрерывно. О прохождении прерывистой реакции распада можно говорить при появлении на рентгеновской дифракции новых брэгговских отражений матрицы с постепенно возрастающей интенсивностью в тех позициях угла θ , которые соответствуют межплоскостному расстоянию нового α твердого раствора, в то время как интенсивность рефлексов пересыщенного α' раствора постепенно снижается (так как состав α и α' является постоянным во всем продолжении процесса). В некоторых системах может возникать конкуренция между прерывистым и непрерывным распадом. Таким образом, первичный матричный раствор α может быть частично распавшимся по непрерывному механизму. В результате, перед фронтом прерывистого распада должны возникнуть компактные выделения равновесной γ -фазы, которые принято обозначать γ , для отличия от пластинчатых выделений (γ)-фазы, образованных по прерывистому механизму. В данном случае прерывистый распад может быть описан реакцией $\alpha' + \gamma \rightarrow \alpha + (\gamma)$ [22].

При прохождении фронта прерывистого распада, компактные выделения γ , зачастую когерентные матрице α , замещаются пластинчатой β фазой. В этом случае положительный вклад в термодинамический стимул превращения привносит не только снижение энергии Гиббса за счет уменьшения степени пересыщения матрицы, но также снижение межповерхностной энергии ($\alpha/\gamma \rightarrow \alpha/(\gamma)$) и релаксация напряжений при переходе от когерентной γ фазы в некогерентную (γ) фазу. Замещение компактных γ выделений пластинчатыми (γ) может быть рассматриваться как процесс роста равновесных выделений. А данный тип прерывистого распада может быть назван прерывистым ростом, особенно, если почти вся равновесная γ фаза выделяется до прихода фронта реакции.

Третий тип прерывистого распада можно описать реакцией $\alpha' + \gamma \rightarrow \alpha + \delta$. В процессе данной реакции когерентная метастабильная фаза γ заменяется на более термодинамически стабильную δ -фазу, как показано на Рис. 2

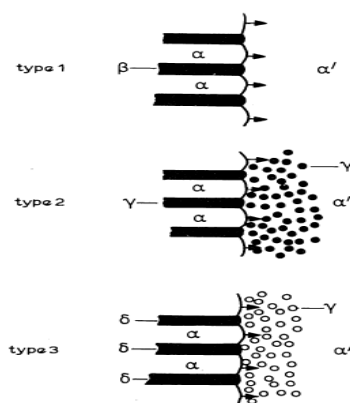


Рис. 2 – Схемы возможных механизмов прерывистого распада [22]

Начало прерывистой реакции зависит от двух факторов, а именно от возникновения выделений на границах и способности границы двигаться. Hillert [23] предположил, что прерывистая реакция может начаться при локальном отклонении энергии системы от состояния термодинамического равновесия. Таким образом, для стационарных границ зерен отклонение равно нулю. Отсюда возникает вопрос: как стационарная граница получает начальную скорость миграции, приводящую к небольшому отклонению от термодинамического равновесия? В ответ на данный вопрос на сегодняшний день предложено две модели. Согласно первой модели, миграция границы инициируется

выделениями вторичных фаз на данной границе. Согласно второй модели выделение вторичных фаз происходит на уже движущейся границе.

Первая модель была предложена Tu and Turnbull [24]. Они предположили, что начальный этап формирования ячейки распада в сплаве Pb-Sn связан с зарождением частицы β на границе зерна (Рис. 3). Последующий рост β может определяться плоскостью сопряжения с одним из двух соседних зерен. Авторы утверждали, что ориентационное соотношение определяется минимумом межфазной энергии. Межфазная энергия β пластины различна для различных зерен. Этот дисбаланс может быть устранен миграцией границы зерна вокруг плоскости сопряжения с большей межфазной энергией с целью ее заместить на плоскость с меньшей межфазной энергией. Данный способ движения границы инициирует внедрение β -частицы в соседнее зерно, которое, будучи поглощенным первым, остается все же в контакте с пластиной β у ее вершины.

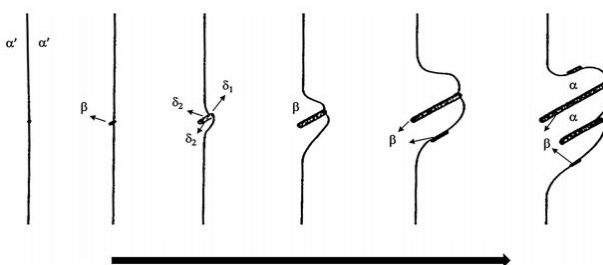


Рис. 3 – Схема формирования ячейки прерывистого распада по Tu and Turnbull [24]

Вторая модель была предложена авторами Fournelle и Clark [25] и основана на миграции границы зерна благодаря ее изогнутости (Рис. 4). Авторы предположили, что мигрирующая граница зерна обедняет область позади себя за счёт формирующихся на ней выделений. Последующая миграция границы в том же направлении термодинамически более выгодна из-за возникающего градиента концентрации через эту границу. При этом, как утверждают авторы, движение возможно, только если граница выгибается между выделениями. При дальнейшем распаде выделения удлиняются, следуя за выгнутым фронтом реакции. Таким образом, формируется пластинчатая форма продуктов распада.

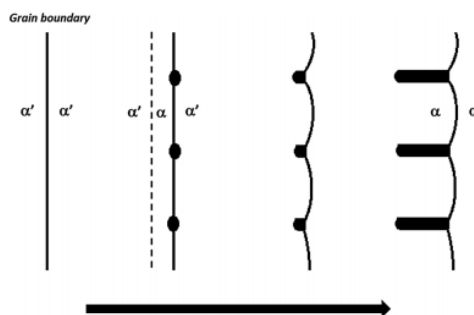


Рис. 4- Схема формирования ячейки прерывистого распада по Fournelle and Clark [25]

Стоит подчеркнуть, что теоретические формулировки и наблюдения, которые объясняют инициирование реакции, в большинстве своем вовсе не рассматривают строение границы зерна, которая, безусловно, должна влиять на процесс распада. В частности, в сплавах на основе Си было продемонстрировано, что в дополнение к границам зерен в качестве фронта реакции также могут выступать нетрадиционные участки в виде границ двойников [26].

Возникновение движущей силы миграции границ является предметом широкой дискуссии. В этом отношении Hillert и Langneborg [27] отметили в литературе четыре возможных источника возникновения данной силы:

(а) Сохраненная энергия после пластической деформации вызывает миграцию границы зерен при достаточно высокой температуре. В хронологическом порядке это был первый широко распространенный механизм [28];

(б) Новая фаза, сформированная на границе зерна, имеет такую ориентационную связь с одним из двух зерен, что поверхностные энергии могут затем способствовать росту этого зерна в контакте с осажденной фазой [29];

(в) Градиент концентрации в обедненной зоне приводит упругим напряжениям, если параметр решетки изменяется с изменением концентрации легирующего компонента. Это может стать движущей силой миграции границы в напряженное зерно [30];

(г) Движущая сила может обеспечиваться термодинамически, если скорость миграции границы зерен достаточно высока, чтобы профиль концентрации был столь резким, чтобы возникло отклонение от локального равновесия между концентрацией легирующего элемента на границе и в теле зерна [23].

1.3 Особенности распада пересыщенного Zr-содержащего твердого раствора в алюминиевых сплавах.

Цирконий занимает особое место среди прочих добавок переходных металлов. Он образует интерметаллическую фазу Al_3Zr с тетрагональной структурой DO_{23} , которая имеет малый параметр несоответствия с алюминиевой матрицей (около 2,9% [31]). Образованию этой равновесной фазы обычно предшествует образование метастабильной фазы Al_3Zr с кубической L1_2 структурой обеспечивающей еще меньший параметр несоответствия решеток (около 0,7% [32-33]). Растворимость Zr в Al очень мала и достигает максимума (0,28 мас.%) при 934 К [34]. Скорость диффузии Zr сравнительно низкая [35], что позволяет в процессе кристаллизации с высокими скоростями охлаждения обеспечить формирования аномально пересыщенных твердых растворов. По этой причине цирконий, по-видимому, является одной из самых перспективных добавок для разработки сплавов на основе Al.

В то время как равновесная структура Al_3Zr является тетрагональной (DO_{23}), распад пересыщенного твердого раствора Al-Zr происходит первоначально путем образования метастабильных выделений Al_3Zr с кубической структурой L1_2 .

Однако, данные выделения могут обладать различной морфологией, которую можно разделить на следующие типы:

- (1) Равномерно распределённые компактные очень мелкие частицы (несколько нанометров в ширину)
- (2) Веерообразные выделения по границам зерен в выпуклостях
- (3) Выделение крупных частицы Al_3Zr на границах зерен.

Эти категории были обнаружены более или менее одновременно, однако первые две наблюдаются наиболее часто и продолжают оставаться основным объектом дискуссий. Существует большое количество работ, в которых проводились исследования компактных выделений. Данные частицы чаще всего встречаются в алюминиевых сплавах различных систем, их распределения в объем слитка носит наименее локальный характер из всех указанных категорий, что существенно облегчает их обнаружение и исследование. Согласно литературным данным образование данных выделений происходит по непрерывному механизму.

В работах [33, 36-37] исследовали двойной сплав Al-0,18Zr. Для обнаружения выделений потребовалось длительно время отжига (более 24 часов при 460 °C) Максимальный линейный размер частиц (кроме стержнеобразных) составляли менее 1000 Å. У выделений наблюдалась

различная форма. Однако сферические выделения преобладали. Микродифрактограммы показали, что выделения имеют простую кубическую структуру с одинаковой ориентацией и почти такой же параметр решетки, что и у алюминиевой матрицы. Даже в образцах, отожженных почти 700 ч при 460 °C не наблюдалось выделений, решетка которых могла быть идентифицирована как тетрагональная.

В работе [38] исследовали сплав Al-0,1Zr. Несмотря на длительное время старения (1600 ч) при 425 °C (0,75 Tm) выделений с равновесной структурой DO₂₃ не наблюдаются, что указывает на то, что метастабильная Al₃Zr (L1₂) фаза является кинетически устойчивой к высоким гомологическим температурам. Данный результат согласуется с работами, в которых говорится, что DO₂₃ выделения начинают появляться при температурах около 500 °C (0,83 Tm) [39-41], в некоторых сфероидальных метастабильных выделениях L1₂ наблюдаются структурные дефекты, характеризующиеся резкими линиями без контраста (антифазная граница), параллельными совокупности направлений {100} внутри выделений, которые также наблюдаются в других исследованиях [42-45].

Говоря о распаде твердого раствора, необходимо отметить, что в сплавах с малыми добавками Zr непрерывный распад охватывает значительно большую долю объема слитка, нежели прерывистый распад. Однако, как показано в некоторых работах [например 46] в сплавах подвергавшихся термообработке наблюдаются участки свободные от выделений, что может свидетельствовать о неравномерном распределении циркония в твердом растворе. Фаза Al₃Zr кристаллизуется по перитектической реакции, вследствие чего при ускоренном охлаждении центр дендритных ячеек может быть обогащен атомами циркония по сравнению с периферией дендритной ячейки. Первые сведения о возможности прерывистого распада Al-Zr твердого раствора были получены в 70-х годах и связаны с работами [47] и (несколько позже) [33]. В работе [47] исследовали двойной сплав Al-0,5Zr, в котором после отжига при 500 °C в течении 24 ч были обнаружены веерообразные выделения. В данной работе автор делает вывод, что форма выделений зависит от степени пересыщения твердого раствора. В тех областях, где степень пересыщения высокая, образуются веерообразные выделения, в то время как в областях, где степень пересыщения ниже, у выделений наблюдается сферическая форма. Однако, в более поздних работах Ryum и Nes предполагают, что веерообразные выделения являются результатом прерывистого распада [32]. Из проведенных наблюдений авторы делают вывод, что веерообразные выделения связаны с миграцией границ зерен, и в данном случае механизм прерывистого распада может быть наиболее вероятным

объяснением. Скорость диффузии Zr в алюминиевом твердом растворе достаточно низкая. В данном случае движущаяся граница зерен будет служить чрезвычайно эффективным средством в сокращении концентрации Zr за счет прерывистого распада. Поскольку веерообразные выделения не наблюдали в сплавах Al-Zr субперитектической концентрации (сплав Al-0,18Zr) [33], это указывает на то, что для их образования необходима высокая степень пересыщения твердого раствора.

В работе [32] авторы попытались объяснить механизм прерывистого распада следующим образом. На начальной стадии распада вдоль границы зерна формируются зародыши фазы Al_3Zr на расстоянии около 1 мкм друг от друга. По мере смещения границы зародыши начинают разветвляться. В определенный момент веерообразные выделения, образовавшиеся из различных центров, начинают перекрываться. В данный момент, по мнению авторов, начинается устойчивая стадия распада, в процессе которой длинные параллельные игольчатые частицы растут позади движущейся границы нормально к ее поверхности.

Аналогичную прерывистую реакцию наблюдали в бинарном сплаве Al-Li Al_3Li с кристаллической структурой $L1_2$ [48]. Авторы попытались объяснить происхождение движущей силы, отвечающей за прерывистую реакцию, путем оценки вклада различных факторов в изменение свободной энергии. Авторы предложили, что сокращение отношения межфазной энергии к объему свободной энергии играет важную роль. Однако, по данным [49] эти соображения не являются объяснением того, почему прерывистый распад оказывается более предпочтительным, нежели непрерывный, поскольку последний также уменьшает межфазную энергию.

По мнению Кана [50], который анализировал прерывистый распад теоретически, зародыши, образовавшиеся на границе зерен, могут укрупняться посредством зернограницной диффузии растворенного вещества в той области температур, где объемная диффузия сильно замедлена. Обедненная атомами растворенного элемента (за счет выделения частиц) граница должна мигрировать в направлении градиента концентрации для обеспечения дальнейшего прохождения прерывистой реакции.

Необходимо отметить, что прерывистый распад может происходить не только после термической обработки. В работе [51] анализировали сплав Al-0,8Zr. В литом состоянии в сплаве были обнаружены веерообразные выделения. Аналогичная ситуация наблюдается в сплавах содержащих скандий. Так в работе [54] исследовали сплав AA5083 с добавкой 0,2 % Sc. Относительно медленная скорость охлаждения отливки не обеспечивает сохранения

Sc в твердом растворе. В результате чего уже в процессе охлаждения слитка твердый раствор начинает распадаться по прерывистому механизму, и в литом состоянии наблюдаются веерообразные когерентные выделения.

В работе [51] была осуществлена первая попытка исследовать прерывистый распад в двойном сплаве Al-0,8Zr после холодной деформации. Холоднодеформированные без предварительной обработки образцы подвергали отжигу при температуре 400 °С. Как утверждает автор, области с веерообразными выделениями наблюдаются уже через 1 мин отжига, а при дальнейшем отжиге никаких существенных изменений в этих областях не наблюдается.

Данное положение вызывает определенные сомнения, так как для доказательства того, что изменений в процессе отжига не происходит, необходимо осуществлять исследования в режиме «in situ», тогда как в данной работе исследования кинетики распада, очевидно, проводилось на различных образцах. Однако необходимо отметить, что увеличение скорости прерывистого распада в результате предварительной деформационной обработки представляется вполне правдоподобным. Высвобождение накопленной в процессе деформации энергии посредством процессов возврата и рекристаллизации напрямую связано с активным движением границ зерен и перегруппировкой дислокаций, что в совокупности является термодинамическим стимулом прерывистого распада.

1.4 Влияния Zr на механические свойства и показатели сверхпластичности алюминиевых сплавов

Цирконий является перспективной добавкой в алюминиевых сплавах. Дисперсоиды фазы Al_3Zr , выделяющиеся из пересыщенного твердого раствора по непрерывному механизму распада, способны повышать механические свойства [52, 55-61] и показатели сверхпластичности [11-13, 62-69] алюминиевых сплавов за счёт повышенной термической стабильности структуры деформированных заготовок.

Так, например, в работе [60] исследовали сплавы Al-4,5Mg-0,7Mn и Al-4,5Mg-0,7Mn-0,1Zr после 24 ч гомогенизации при 460 °С и горячего прессования. Было показано, что добавка 0,1 масс.% Zr позволяет повысить предел текучести заготовок с 330 МПа до 380 МПа. Анализ микроструктуры показал, что данный прирост связан с формированием компактных дисперсоидов фазы Al_3Zr .

Другим примером может являться работа [58], в которой анализировали влияние добавки 0,18 масс. % Zr микроструктуру и механические свойства сплава системы Al-Zn-Mg-Si. Сплавы гомогенизировали при 470 °С в течение 20 ч, а затем подвергали горячей и холодной прокатке. После отжига холоднокатаных листов при 425 °С предел текучести для сплава с добавкой циркония составил 221 МПа, а для сплава без Zr - 206 МПа. Данный эффект так же объясняется влиянием компактных дисперсоидов фазы Al_3Zr .

В работе [61] анализировали сплавы Al-5Mg-0,8Si-0,4Mn и Al-5Mg-0,8Si-0,4Mn-0,2Zr. Сплавы подвергали идентичной обработке, по результатам которой предел прочности сплава без Zr составлял 220 МПа, а для сплава с Zr – 233 МПа.

В другой работе сравнивали сплавы Al-5Mg и Al-5Mg-0,1Zr [55]. Сплавы гомогенизировали 3 ч при 470 °С и подвергали горячей прокатке. Предел текучести сплава без циркония составил 115 МПа, а для сплава с добавкой 0,1Zr – 129 МПа.

Эффективность циркония для термической стабилизации структуры и обеспечения сверхпластичного состояния показана для сплавов различных систем [11-13, 62-68]. В работе [64] анализировали сплав Al-4Zn-4Mg-3Ni-0,8Cu-0,3Zr. Сплав демонстрировал высокоскоростную сверхпластичность в интервале температур 400-480 °С и скоростей $5 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$, достигая максимального удлинения более 700 % при использовании обычной термомеханической обработки. Структура сплава при нагреве до температуры сверхпластической деформации сохранялась нерекристаллизованной, тогда как в процессе динамической рекристаллизации зерно измельчалась до 1,7 – 2,6 мкм. Для других систем так же была показана эффективность влияния циркония на показатели сверхпластичности. Так в работе [11] исследовали сплав Al-4Mg-1Zr. После интенсивной пластической деформации максимальное удлинение при СПД составило 240 % при низкой температуре 175 °С (0,48 $T_{пл}$) и скорости деформации $1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. При температуре 525 °С и скорости $1 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ удлинение составило 1280 % [12]. При этом в процессе деформации не происходило интенсивного роста зерен, что авторы объясняли выделением фазы Al_3Zr , тормозящей границы и повышающей стабильность структуры.

Авторам работы [68] удалось достигнуть сверхпластичного состояния в сплаве Al-6Cu-0,4Zr (Supral 100). После прокатки, которой предшествовала гомогенизация при 360 °С и последующая закалка при 500 °С сплав продемонстрировал удлинение в 300 % при скорости деформации 10^{-3} с^{-1} и температуре 450 °С. Средний размер зерна после деформации не превысил 3,8 мкм.

Особого внимания заслуживают работы, посвященные комплексному легированию алюминиевых сплавов добавками Zr и Sc [18, 19, 55, 58, 70-89]. Sc способен частично замещать Zr в фазе Al_3Zr , в результате чего образуется сложная фаза $Al_3(Sc,Zr)$. Zr и Sc образуют с алюминием диаграммы разного типа: Zr – перетектическую, а Sc – эвтектическую [34]. Это обуславливает большую равномерность распределения дисперсоидов в объеме слитка. А более высокий коэффициент диффузия Sc приводит к формированию большей плотности дисперсоидов с меньшим радиусом. Совокупность данных эффектов обеспечивает значительный упрочняющий эффект по сравнению с легированием отдельно Sc или Zr.

В качестве примера можно привести работу [74]. Авторы анализировали три сплава: Al-0,16Zr, Al-0,16Zr и Al-0,12Sc-0,04Zr. При этом, во всех сплавах суммарная массовая доля Sc и Zr была одинакова. По результатам эксперимента, предел прочности сплава с комплексным легированием оказался максимальным. Аналогичного результаты добились авторы работы [73], где после отжига при 350 °C прирост твердости в сплаве Al-Sc-Zr оказался более высоким по сравнению со сплавами двойных систем Al-Zr и Al-Sc. Повышенную эффективность совместного введения Sc и Zr также подтверждают данные, полученные в работах [18, 70-72].

В работе [55] авторы сравнили свойства магналиев Al-5Mg-0,6Sc и Al-5Mg-0,2Sc-0,1Zr после гомогенизации в течение 13 ч при 470 °C и горячей прокатки. В результате, предел текучести комплексно легированного сплава составил 266 МПа, тогда как в сплаве легированном только Sc предел текучести не превосходил 228 МПа.

Аналогичный результат был получен в системе Al-Cu [77]. Для каждого сплава авторами был посчитан упрочняющий вклад дисперсоидов $Al_3(Sc,Zr)$ в предел текучести. Для сплавов (1) Al-4Cu-0,1Zr, (2) Al-4Cu-0,2Sc и (3) Al-4Cu-0,1Sc-0,14Zr вклады составили 17, 20 и 40 МПа, соответственно. Необходимо отметить, что упрочняющий вклад дисперсоидов в сплаве (3) в 2 раза выше, чем в сплаве (2). Учитывая, что в сплаве (2) доля скандия составляет 0,2 масс. % (0,12 ат. %), а в сплаве (3) суммарная доля Sc и Zr составляет 0,24 масс.% (0,07 ат. %), эффективность комплексного легирования представляется очевидной.

Повышенный упрочняющий эффект от комплексной добавки Sc и Zr так же был продемонстрирован на примере системы Al-Zn-Mg-Cu [78]. Авторы показали, что после 12 ч гомогенизации при 450 °C, горячей, холодной прокатки, закалки и старения максимальное значение предела текучести наблюдалось в сплаве с добавками 0,4 масс. % Sc и 0,2 масс. % Zr и составляло 629 МПа.

Еще одним примером может являться работа [58], в котором анализировали влияние добавки 0,18 масс. % Sc (0,11 ат. %) и комплексной добавки 0,1 масс. % Sc + 0,18 масс. % Zr (суммарно 0,07 ат. %) на микроструктуру и механические свойства сплава системы Al-Zn-Mg-Cu. В результате у полуфабрикатов, полученных из сплава с добавкой циркония предел текучести составил 685 МПа, что на 163 МПа больше чем в сплаве без Zr.

Необходимо также отметить эффективность комплексной добавки Sc и Zr для обеспечения сверхпластичности алюминиевых сплавов, и в особенности сплавов 5xxx [84-87] и 7xxx [88, 89] серий. В работе [85] анализировали показатели сверхпластичности сплава Al-5,8Mg-0,4Mn-0,25Sc-0,1Zr после гомогенизации при 460 °C в течение 24 ч. После горячей и холодной прокатки сплав проявлял сверхпластичность в интервале температур (450 – 500) °C и начальных скоростей деформации $1,67 \times 10^{-3} - 6,67 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Максимальное удлинение составило 740 % при 500 °C и скорости $6,67 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. При нагреве до температур СПД листы сохраняли нерекристаллизованную структуру. Средний размер зерна после СПД увеличивался с 2,2 до 4,4 мкм при возрастании начальной скорости. Важно отметить, что данные показатели были получены после простой прокатки, в то время как в сплавах без скандия для обеспечения близких показателей необходимо прибегать к различным методикам интенсивной пластической деформации. В качестве примера для 7xxx серии можно привести работу [88], где испытывался сплав Al-6,3Zn-2,3Mg-1,5Cu-0,14Zr с добавкой 0,23 масс. % Sc после 4 ч гомогенизации при 435 °C и прокатки до 2,3 мм. Оптимальные скорость и температура деформации для данного сплава составили $1,9 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и 475 °C, соответственно. В процессе динамической рекристаллизации при СПД зерно измельчалось до среднего размера 10 мкм. При этом удалось достигнуть 650 % удлинения.

Несмотря на то, что Sc позволяет существенно повысить свойства, данная добавка является достаточно дорогой и существенно увеличивает себестоимость полуфабрикатов. В результате чего в последние десятилетия наметилась тенденция к поиску менее дорогих аналогов скандия для его замены в алюминиевых сплавах без потери свойств. Альтернативным вариантом решения данной проблемы является поиск оптимальных режимов обработки, позволяющих раскрыть потенциал других популярных добавок, таких как Mn, Cr и Zr.

Одним из способов увеличения эффективности влияния данных добавок может стать многоступенчатая гомогенизация слитков. На сегодняшний день существует не так много работ, направленных на исследования влияния многоступенчатого отжига на кинетику

распада Al-Zr пересыщенного твердого раствора и/или на механические свойства получаемых полуфабрикатов. В работах [18, 70, 71, 90-92] было показано, что использование ступенчатого отжига может быть эффективным с точки зрения ускорения распада твердого раствора и дисперсионного упрочнения в сплавах систем Al-Sc, Al-Zr и Al-Sc-Zr. При этом, для обеспечения максимального упрочнения температура отжига должна находиться в интервале 350-450 °C для Zr-содержащих сплавов и 250-350°C для сплавов системы Al-Sc [18, 70, 71]. Кроме того, авторы отмечают более быстрое упрочнение тройных сплавов Al-Sc-Zr по сравнению с двойными Al-Zr в интервале 300-350 °C. Разница в скорости упрочнения при этом объясняется повышенной диффузионной подвижностью атомов скандия, по сравнению с цирконием. При распаде атомы Sc образуют предвыделения, которые являются центрами для последующего образования фазы $Al_3(Sc,Zr)$. Дисперсоиды данной фазы, периферия которых обогащена атомами Zr, являются более стабильной к высокотемпературному нагреву (до 450 °C).

В работе [93] использовали два типа гомогенизационной обработки. В первом случае проводилась одноступенчатая гомогенизация в течение 20 ч при 400, 430, 460 и 480 °C, соответственно. Во втором случае проводилась двухступенчатая обработка по двум режимам: образцы выдерживали при 400 °C в течение 20 ч, а затем медленно нагревали до 460 °C и выдерживали в течение 10 часов, либо образец отжигали при 430 °C в течение 20 ч, а затем медленно нагревали до 470 °C и выдерживали в течение 10 часов.

Авторы делают вывод, что двухступенчатая гомогенизационная обработка может привести к более равномерному распределению дисперсоидов Al_3Zr нежели одноступенчатая гомогенизация. Первая ступень обработки должна проводиться при относительно низкой температуре для обеспечения повышенной плотности дисперсоидов. Более высокую температуру следует применять на втором этапе отжига, чтобы обеспечить контролируемый рост дисперсоидов.

В работе [94] рассматривали сплав AA7150. Авторы анализировали одноступенчатую гомогенизацию при 470 °C в течение 24 ч, а так же в две ступени при температуре первой ступени 300 °C при времени выдержки 48 ч или 72 ч, и при температуре второй ступени 470 °C и времени 24 ч. Авторы утверждают, что при одноступенчатой гомогенизации в сплаве наблюдается низкая плотность дисперсоидов фазы Al_3Zr . По сравнению с одноступенчатой гомогенизацией двухступенчатый режим обеспечивает большую плотность и меньший размер дисперсоидов.

Двухступенчатая гомогенизационная обработка минимизирует долю зон свободных от выделений и значительно увеличивает плотность дисперсоидов вблизи границ дендритных ячеек, что в целом приводит к более равномерному распределению дисперсоидов в алюминиевой матрице. Улучшенное распределение дисперсоидов посредством двухступенчатой гомогенизации позволяет более эффективно подавлять рекристаллизационные процессы за счет торможения границ зерен.

1.5 Особенности влияние Эрбия (Er) на распад пересыщенного твердого раствора и механические свойства алюминиевых сплавов

Многие редкоземельные элементы, такие как Er, Yb и Y, могут также образовывать L1₂-фазы в алюминиевых сплавах, поэтому введение малых добавок этих элементов весьма перспективно с точки зрения замены дорогостоящего скандия. Согласно недавним исследованиям малая добавка Er оказывает существенное влияние на микроструктуру и свойства алюминиевых сплавов, благодаря образованию когерентных дисперсоидов фазы Al₃Er. Максимальная растворимость эрбия в алюминии по данным [95] составляет 0,28 масс%, поэтому введение большего количества эрбия приводит к появлению эвтектики, выделяющейся главным образом по границам зерен [96]. Низкая растворимость эрбия в алюминии лимитирует эффект дисперсионного упрочнения, в связи с чем в большинстве случаев добавку эрбия вводят совместно с добавкой циркония [95, 97-99].

В работе [98] проанализировано влияние добавки 0,2 % Er и комплексной добавки 0,2 % Er и 0,2 % Zr на чистом алюминии. Авторы использовали технологию, согласно которой полученный литьем в медную водоохлаждаемую изложницу с температуры 750 °C слиток подвергался отжигу при 400 °C в течение 48 ч, затем осуществлялась горячая и холодная прокатка до 2 мм. После чего на образцах, отожженных при температурах в интервале от 100 до 500 °C с шагом 25 °C (1 ч), производились измерения твердости, по результатам которых авторам удалось наглядно показать, что совместное введение Zr и Er повышает температуру полного прохождения рекристаллизации приблизительно на 100 °C. Данный феномен авторы объясняют образованием дисперсоидов Al₃(Er,Zr), способных закреплять дислокации и препятствовать их перемещению, обеспечивая формирования полигонизованной структуры, подобно фазе Al₃(Sc,Zr). На основании анализа тонкой структуры после гомогенизации показано, что радиус дисперсоидов Al₃Er в сплаве с комплексной добавкой Zr и Er несколько меньше, чем в двойном сплаве. Этот эффект авторы

объясняют различием в термической стабильности выделений. При этом установлено, что плотность распределения (number density) дисперсоидов в сплаве Al – Er – Zr в три раза больше, чем в сплаве Al –Er, что согласуется и с другими работами, в частности с [100].

В работе [95] анализировали сплавы Al-0,2 Zr, Al-0,2 Er, Al-0,2 Zr-0,2 Er и Al-0,2 Zr-0,4 Er. Авторы показали, что введение 0,2% Zr обеспечивает измельчение зерна по сравнению с чистым алюминием, тогда как добавка 0,2 % Er не измельчает зерно, а влияет только на измельчении дендритной структуры. После гомогенизации при 460 °C в течение 12 ч и последующей деформационной обработки сплав Al-0,2Zr-0,2Er продемонстрировал максимальное значение предела текучести, которое составило 150 МПа, что на 35 МПа выше чем у чистого алюминия. Необходимо отметить, что прочностные характеристики сплава Al-0,2 Zr-0,4 Er оказались ниже ($\sigma_{0,2}$ составил 138 МПа) что обусловлено наличием первичных выделений фазы Al_3Er . После 1 ч отжига холоднокатаных листов при 350 °C структура сплава Al-0,2 Zr-0,2 Er оставалась нерекристаллизованной, в то время как добавки 0,2 % Zr и 0,2 % Er слабо сказывались на термической стабилизации структуры.

В более ранних исследованиях [101] эффективность совместного введения циркония и эрбия объясняли различием в скорости диффузии атомов эрбия и циркония в алюминии. Скорость диффузии атомов эрбия значительно превосходит скорость диффузии циркония. Авторы предполагают, что за счет повышенной диффузионной подвижности эрбий выделяется раньше циркония, образуя дисперсоиды Al_3Er , которые в свою очередь становятся зародышами для последующего распада раствора по цирконию. На данном основании логично предположить, что цирконий, растворяясь в частицах фазы Al_3Er , замедляет их укрупнение и повышает их термическую стабильность.

Еще одной причиной повышения стабильности по мнению автором работы [98] может являться различие в параметрах решетки Al и частиц фазы Al_3Er (невязка 4,08 %). При этом различие в параметрах решетки Al и фазы Al_3Zr значительно меньше. Упругие искажения решетки Al вокруг выделений Al_3Er стимулируют сегрегацию атомов Zr у границ этих выделений. Цирконий, растворяясь в частицах Al_3Er , уменьшает невязку решеток Al – Al_3Er , что обеспечивает снижение поверхностной энергии частиц.

Результат, полученный в работе [98] является весьма интересным, однако, недостатком данной работы можно считать отсутствие сравнения отдельного влияния Er и Zr на кинетику рекристаллизации алюминия.

Подобные результаты получены в работе [99], где исследовали следующие сплавы: Al–0,06Zr, Al–0,03Er, Al–0,06Zr–0,03Er и Al–0,06Zr–0,06Er. Слитки получали наполнительным литьем в графитовую изложницу с температуры 750 °С. Полученный слиток подвергали закалочному гомогенизационному отжигу при 640 °С (24 ч) с целью обеспечить максимальное насыщение алюминиевого твердого раствора добавками Zr и Er. После закалки в воду сплавы подвергали гетерогенизационному отжигу при 400 °С, в процессе которого производили измерения микротвердости во временном интервале от 0,1 до 768 ч. При этом максимальная твердость в сплаве Al – Er наблюдалась после 30 мин старения (304 МПа), а затем начинала убывать. Твердость сплава Al – Zr начинает увеличиваться после 96 ч старения, а после достижения максимальной твердости остается неизменной. Изменение твердости в сплавах Al – Er – Zr на начальном этапе происходит аналогично изменению твердости в сплаве Al – Er, однако, по прошествии 16 ч твердость в сплавах с комплексной добавкой циркония и эрбия начинает резко возрастать (приблизительно на 180 МПа) и остается неизменной как минимум до 760 °С.

Увеличение твердости на начальном этапе отжига авторы работы связывают с выделением частиц Al_3Er . Наличие второго пика объясняется выделением циркония из твердого раствора. Тем не менее, по результатам данной работы нельзя достоверно утверждать, что цирконий выделяется не в виде отдельных дисперсоидов Al_3Zr , а растворяется фазе Al_3Er , образуя фазу $Al_3(Er,Zr)$.

Похожие результаты получены и в более ранних работах, например в [102], где были исследованы сплавы Al–0,08Zr, Al–0,04Er, Al–0,02, Al–0,04Zr–0,04Er, Zr–0,04Er и Al–0,08Zr–0,04Er. Слитки получали литьем в стальную изложницу с температуры 720 °С, после чего производили гомогенизацию при 640 °С (20 ч). На полученных слитках исследовали влияние температуры гетерогенизирующего отжига в интервале 100 – 500 °С с шагом 25 °С (3 ч). А также исследовали влияние времени отжига на твердость в процессе изотермической выдержки при 350 °С. Полученные зависимости твердости от времени отжига демонстрируют, что в сплаве с добавкой 0,04 Er без добавки Zr наблюдается пик твердости после 10 мин отжига при 350 °С, после чего наблюдается снижение твердости во всем исследуемом временном интервале. Достижение максимума твердости после такой короткой выдержки плохо согласуется с результатами работы [99], т.к. снижение температуры отжига должно было бы снизить скорость диффузии Er в Al, а следовательно и замедлить процесс выделения фазы Al_3Er , тогда как в действительности у авторов при 400 °С твердость

достигает максимального значения через 2 часа. Данный результат можно объяснить только повышенным содержанием Er – 0,04% (в работе [102]) вместо 0,03 % [в работе 99], что может интенсифицировать процесс распада за счёт большей степени пресыщения твердого раствора. Твердость сплава с добавкой Zr в работе [102] практически не изменяется в процессе отжига при 350 °C во всем временном интервале.

Сплав с Al–0,08Zr–0,04Er во время отжига при 350 °C ведет себя аналогично сплавам Al–Zr–Er в работе [99]. В сплаве Al–0,02Zr–0,04Er при отжиге наблюдали более плавное повышение твердости, чем в сплаве Al–Er. При этом максимальная твердость сплава Al–0,02Zr–0,04Er также несколько меньше, чем сплава Al–0,04Er. Кроме того, снижение твердости после достижения максимума в сплаве с комплексной добавкой Er и Zr происходит медленнее, чем в сплаве Al–0,04Er. По истечении 10 ч твердость сплава Al–0,02Zr–0,04Er достигает минимума и начинает несколько возрастать. Увеличение содержания циркония мало сказывается на начальной стадии процесса, однако после 10 часов выдержки твердость сплава с повышенным содержанием циркония возрастает значительно. Полученные данные также хорошо подтверждают влияние циркония на упрочнение при продолжительной выдержке.

Анализ изменения твердости в зависимости от температуры при постоянном времени отжига показал, что в сплаве Al–0,08Zr твердость практически не изменяется во всем исследованном температурном интервале. Твердость сплава Al–0,04Er достигает максимума при температуре 300 °C и снижается при дальнейшем увеличении температуры отжига. Введение добавки цирконий в сплав Al–0,04Er приводит к смещению пика твердости в сторону более высоких температур, при этом максимальный эффект упрочнения наблюдается в случае введения 0,08 % циркония. Данные результаты наглядно подтверждают эффективность влияния совместной добавки циркония и эрбия на дисперсионное упрочнение алюминия.

На сегодняшний день существуют работы, в которых объектами исследования являлись сплавы на основе системы Al–Mg. Так, например, в работе [97] исследовали сплавы Al–5%Mg, Al–1Mg–0,3Er–0,3Zr, Al–3Mg–0,3Er–0,3Zr, Al–5Mg–0,3Er–0,25Zr. Аналогично с выше рассмотренной работой измерения твердости производили после отжига литых образцов в интервале температур 150 – 550 °C с шагом 25 °C (3 ч). Твердость сплавов с комплексной добавкой циркония и эрбия не изменяется вплоть до температуры 350 °C, после чего повышение температуры отжига приводит к повышению твердости. Максимум

твердости наблюдается при температурах 450–475 °С во всех сплавах с добавками Zr и Er и не зависит от концентрации магния. Из вышеизложенного следует, что оптимальная температура гетерогенизирующей термической обработки для сплавов с добавками Er и Zr находится в интервале 350 – 500 °С как для сплавов системы Al–Zr–Er, так и для сплавов Al–Mg–Zr–Er. Кроме того, по результатам анализа микроструктуры и термических зависимостей твердости после 1 ч отжига в интервале температур 125 – 575 °С показано, что температура начала рекристаллизации возрастает при введении комплексной добавки Er и Zr. Так например, температура начала рекристаллизации сплава Al–5%Mg составляла 225 °С, тогда как для сплава Al–5Mg–0,25Er–0,25Zr данная температура была на 50 °С выше. При этом нерекристаллизованные зерна наблюдались в сплаве с добавками Er и Zr вплоть до температуры 525 °С, в то время как в сплаве Al–5%Mg без добавок полное прохождение рекристаллизации было отмечено при температуре на 200 °С меньше.

Особое внимание заслуживает работа [103], в которой производили исследование сплава Al–5,80% Mg–0,67% Mn–0,31% Er–0,10% Zr. Полученные образцы гомогенизировали при 740 К (24 ч), после чего подвергали горячей прокатке при 743 К до 20 мм. После отжига при 623 К (2 ч) сплав подвергали холодной прокатке до толщины 6 мм, а затем отжигу при температуре 473 К (1 ч). Методом HAADF-STEM авторам удалось показать, что выделяющиеся в процессе отжига сферические частицы действительно содержат атомы Zr и Er, причем наибольшая концентрация эрбия обнаружена в ядре исследованных частиц, а максимальная концентрация циркония – в приграничной области. Полученный результат согласуется с предположениями, изложенными в работах [98, 101]. Таким образом, на основании существующих исследований можно утверждать, что на начальной стадии термической обработки зарождаются частицы Al_3Er . При дальнейшем отжиге атомы циркония растворяются в частицах, что подтверждается повышенной концентрацией циркония вблизи поверхности частиц. При этом повышается сопротивление частиц к термической коагуляции, что наглядно продемонстрировано с помощью кинетических и термических зависимостей твердости.

1.6 Влияние добавки Mn на механические свойства и распад твердого раствора в алюминиевых сплавах.

Большое количество работ было направлено на исследование выделения дисперсоидов в алюминиевых сплавах с добавкой марганца. Как было показано в исследованиях [104, 105]

распад твердого раствора при обработке двухкомпонентных сплавов системы Al–Mn проходит достаточно медленно. Равновесной в данной системе является фаза Al_6Mn с орторомбическим типом сингонии ($a=0,75551$ нм, $b=0,64994$ нм, $c=0,88724$ нм), выделяющаяся в виде пластин.

Однако, перед формированием этой фазы могут выделяться также метастабильная фаза G1 (Al_{12}Mn) с о.ц.к. решеткой и фаза и G2 (Al_7Mn) с орторомбической структурой, как показал Goel в работе [105], где анализировался сплав Al–1 масс.% Mn после отжига при температурах ниже 550°C . В ряде исследований фаза G1 именуется просто как G-фаза [106], фазу анализировали в работе [107]. В работе [108] утверждали, что фаза G является стабильной ниже 512°C , однако, вопрос о степени стабильности данной фазы до сих пор остается открытым. Фаза может трансформироваться в стабильную орторомбическую фазу Al_6Mn при повышенных температурах. Nes показал [109], что в сплаве Al–1,8Mn при наличии примеси Fe и Si могут формироваться три типа дисперсоидов при отжиге в области низких температур: фаза G, простая кубическая фаза G' и гексагональная фаза G''. Учитывая кристаллическую структуру фазы G', можно считать, что данная фаза и фаза $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ с примитивной кубической решеткой являются одной и той же фазой.

Наличие примесей Fe и Si сильно снижают растворимость Mn в твердом растворе и интенсифицируют процесс формирования дисперсоидов [104, 105, 110-112]. Добавка Fe стимулирует формирование фазы $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$, в то время как Si приводит к формированию α -фазы с примитивной кубической решеткой со стехиометрией $\text{Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ или $\text{Al}_{12}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}$ в присутствии железа. При высокой концентрации Si в сплаве дисперсоиды фазы $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ стабильны и дисперсоиды $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ не образуются. При низкой концентрации Si фаза $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ выделяется при низких температурах отжига, но затем растворяется при более высоких температурах. При этом выделяется стабильная фаза $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ [113, 114].

Железо и марганец могут замещать друг друга в этих фазах, однако структура α -фазы стремится трансформироваться из примитивной кубической в о.ц.к. с увеличением соотношения Fe/Mn [115, 116]. Добавка Cr также может замещать часть марганца в α -фазе, формируя фазу $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe,Cr})\text{Si}$ [117, 118] и в фазе $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ формируя фазу $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe,Cr})$ [119, 121, 122]. При этом, как утверждалось в работе [124] добавка хрома не сказывается на морфологии Mn-содержащих дисперсоидов в гомогенизированном состоянии.

В работе [123] было приведено подробное исследование фазовых превращений в литом сплаве AA3003 в процессе термообработки. После выдержки при 300 °С в течение 1 недели и при 350 °С в течение 16 ч, были обнаружены, соответственно, когерентная и полуккогерентная метастабильные фазы. При высокотемпературной гомогенизации дисперсоиды α -Al₁₂Mn₃Si выделяются из раствора, а при низкотемпературной трансформируются из метастабильных модификаций.

Cheng с соавторами в работе [122] исследовали процесс распада раствора в сплаве AA3003 и обнаружили 2 типа дисперсоидов. 1-й тип относился к α дисперсоидам с кубическим типом решетки, 2-ой тип был представлен фазой α' (G'') с гексагональной решеткой, обе фазы формировались на начальном этапе отжига.

Hansen с соавторами [125] исследовали распад раствора в сплавах состава Al–1,8Mn–0,3Fe–0,2Si и Al–1,6Mn–0,3Fe–0,1Si. После кратковременного отжига при 400 °С были обнаружены дисперсоиды квазикристаллической икосаэдрической I-фазы близкие по составу к α -дисперсоидам, а также частицы фаз α -Al(Mn,Fe)Si и Al₆(Mn,Fe). Было предположено, что выделение квазикристаллической фазы является первой ступенью формирования α -Al(Mn,Fe)Si и Al₆(Mn,Fe) фаз. В той же работе было показано, что G-фаза и фаза Al₆(Mn,Fe) могут также выделяться в сплавах серии 3xxx как при низком, так и при высоком содержании Si в процессе продолжительного отжига при 400 °С. При этом размер дисперсоидов G и Al₆(Mn,Fe) всегда больше размера дисперсоидов α -фазы. Авторы [125] предполагают, что дисперсоиды G и Al₆(Mn,Fe) формируются из α -фазы.

Распад твердого раствора в сплаве Al–1,1Mn–0,5Fe–0,2Si в процессе гомогенизации также исследовали Li и Arnberg в работе [115, 126]. Авторы показали, что основным типом дисперсоидов в сплаве являются дисперсоиды α -Al(Mn,Fe)Si. Квазикристаллическая фаза I также была обнаружена на начальных стадиях обработки. Однако, частицы G и Al₆(Fe,Mn) фазы не наблюдались. При этом, по результатам ПЭМ-анализа плотность распределения дисперсоидов уменьшалась с увеличением температуры отжига. При 600 °С большая часть дисперсоидов растворялась.

Также дисперсоиды α -Al(Mn,Fe)Si фазы были обнаружены в сплавах 4xxx, 5xxx и 6xxx серий [104, 113-118, 126-130], главным образом, при отжиге в области низких и средних температур, что свидетельствует о том, что α -фаза является одной из основных дисперсоидообразующих фаз в алюминиевых сплавах с добавкой Mn.

В работе [123] Furrer утверждает, что α -дисперсоиды, выделяющиеся на начальной стадии отжига когерентны матрице. В исследовании [115] посредством анализа полученных электронных дифракций Li and Arnberg установили два ориентационных соотношения между α -Al(Mn,Fe)Si дисперсоидами и алюминиевой матрицей: $[11\bar{1}]_m/[1\ 1\bar{1}]_p$, $(011)_m/(527)_p$ и $[11\bar{1}]_m/[\bar{2}50]_p$, $(011)_m/(527)_p$, (m – матрица, p – дисперсоиды). Из этого авторы также заключают, что α -дисперсоиды могут быть частично когерентными матрице на начальной стадии отжига. Donnadieu et al. [128] определили четыре различных ориентационных соотношения между данными дисперсоидами и матрицей в сплаве AA6013 после гомогенизации, горячей прокатки и рекристаллизации, что позволило им сделать вывод о том, что данные дисперсоиды не когерентны матрице. Однако, не исключается возможность того, что дисперсоиды могли потерять когерентность в процессе деформационной обработки. Hansen et al. [131, 132] приводили доводы в пользу наличия когерентных границ между α фазой и матрицей. Однако, как видно из приведенных выше исследований, вопрос о кристаллической структуре метастабильных Mn-содержащих фаз остается открытым.

Объемная доля, размер и плотность распределения частиц марганцовистых фаз значительно влияют на кинетику рекристаллизации, размер зерна и механические свойства алюминиевых сплавов. В работе [133] анализировали сплав AA3003 после различных режимов термообработки из литого состояния. Низкотемпературный режим при 375 °C в течение 24 ч, обеспечивший формирование α -фазы, позволил получить почти в два раза большее значение предела текучести по сравнению с высокотемпературным режимом (600 °C, 24 ч), который приводил к растворению дисперсоидов.

В работе [115] было показано, что при температуре 375 °C в сплаве AA3003 удастся достичь максимальную плотность распределения дисперсоидов при их среднем размере около 20 нм. При этом в работе [134] режим отжига сплава AA3003 при 375 °C в течение 48 ч обеспечивает максимальную величину механических свойств.

В работе [129] так же было показано, что для сплава AA3004 отжиг при 560 °C в течение 6 ч также положительно сказывается на стабилизации структуры по сравнению со стандартным отжигом при 600 °C в течение 10 ч, что авторы связывают с выделением дисперсоидов.

1.7 Расчет вклада частиц в упрочнение алюминиевых сплавов

Повышение прочности при комнатной температуре в крупнозернистых недеформированных материалах может являться следствием дисперсионного упрочнения [39, 135]. Основными механизмами упрочнения за счет частиц является перерезанные частицы дислокациями, обхода частиц с образованием дислокационных петель или сочетание этих механизмов. Если размер частиц достаточно велик ($D > 6$ нм [136]) частицы становятся неперерезаемы. В работе [137] показано, что критический диаметр дисперсоидов Al_3Zr , при котором они еще могут быть перерезаемы дислокациями, составляет 5,6 нм. При большем размере механизм перерезания становится невозможен, и упрочнение достигается главным образом в результате затруднённого обхода частиц дислокациями с последующим формированием вокруг них дислокационных петель. В таком случае вклад частиц в упрочнение может быть рассчитан по выражению, предложенному Орованом [39, 135]:

$$\Delta\sigma_{or} = \frac{M \cdot 0.4 \cdot Gb}{\pi \sqrt{(1-\nu)}} \cdot \frac{\ln(\frac{2\bar{R}}{r_0})}{\lambda} \quad (4)$$

где $\nu = 0,345$ – коэффициент Пуассона для Al,

$M \sim 3,0$ – фактор Тейлора,

$G = 26$ ГПа – модуль сдвига для Al,

$b = 0,286$ нм – вектор Бюргерса для Al,

$\bar{R} = \pi \cdot D_s / 8$ – средний радиус круглого сечения сферических выделений в случайной плоскости,

D_s – диаметр частиц по результатам ПЭМ

$r_0 = 1,5b$ [135]

λ – межчастичное расстояние.

Величина фактора Тейлора варьируется в пределах от 2,44 до 3,7 для алюминиевых сплавов и зависит от типа текстуры [138? 144]. Величина межчастичного расстояния λ может быть рассчитана из уравнения (5) [39]:

$$\lambda = 0,5D_s \cdot \left(\sqrt{\frac{2\pi}{3\varphi}} - \frac{\pi}{4} \right) \quad (5)$$

Где φ - объемная доля частиц в сплаве.

Расчет вклада частиц в упрочнение по выражению (4) хорошо согласуется с экспериментальными данными, что было показано на примере $L1_2$ -дисперсоидов в сплавах систем Al – Sc [139], Al – Sc – Zr [140], Al – Mg – Sc [141], Al – Sc – Ti [142] и Al – Sc – RE (RE – редкоземельные металлы) [143].

1.8 Анализ возможности плакирования высокопрочных алюминиевых сплавов

Алюминиевые сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu (AA7XXX серия) широко используются в авиации и машиностроении благодаря низкой плотности и высокой прочности при комнатной температуре. Некоторые сплавы данной серии могут проявлять сверхпластичность, но при достаточно низких скоростях деформации. Так, например, K.R. Mahidhara и K.M. Amiya [145] показали, что листы AA7475 проявляют сверхпластичность в интервале скоростей деформации $1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Особый интерес представляют сплавы данной системы легированные никелем (никалины), обладающие существенно лучшим сочетанием эксплуатационных и технологических свойств [146-149]. Недавно разработанный высокопрочный сплав на базе системы Al-Zn-Mg-Cu с добавкой Ni и Zr проявляет сверхпластичность в интервале скоростей деформации $10^{-3} - 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ при температурах (400–480) °C [64], т.е. способен к высокоскоростной деформации. Основной проблемой сплавов AA7XXX серии является низкая стойкость к коррозии в состоянии Т6 (закалка и старение на максимальную прочность). Никель, увеличивая гетерогенность структуры и обеспечивая высокоскоростную сверхпластичность [150-152] снижает коррозионную стойкость сплавов. Белов и Золоторевский в работе [153] установили, что Ni-содержащие сплавы системы Al-Zn-Mg устойчивы к коррозионному растрескиванию; однако, в работе [154] было доказано, что добавка никеля снижает сопротивление алюминиевых сплавов к общей коррозии. С целью повышения коррозионной стойкости листов может быть использована технология плакирования. Традиционный способ плакирования чистым алюминием или сплавом Al–1% Zn приблизительно в два раза снижает удлинение, при этом сам слой плакировки разрушается в процессе сверхпластической формовки (СПФ) уже после малых степеней деформации, что было показано в работе [155] для некоторых сверхпластичных сплавов системы Al-Zn-Mg. Таким образом, сверхпластичные алюминиевые листы, плакированные традиционным способом, не могут быть подвержены сверхпластической формовке. Материалы, которые могли бы выступать в качестве плакировки для сверхпластичных

сплавов должны отвечать следующим требованиям: во-первых, материал плакировки должен проявлять сверхпластичность при тех же условиях, что и базовый сплав. Во-вторых, материал плакировки должен обладать высокой коррозионной стойкостью, и в-третьих он должен обладать высокой технологической пластичностью, чтобы облегчить консолидацию слоев в процессе плакирования, осуществляемого методом горячей прокатки. Некоторые сплавы Al-Mg серии AA5XXX обладают прекрасной коррозионной стойкостью, как было показано в работе [154, 157] и [156]. Тем не менее, Блоеск установил [158], что увеличение концентрации магния выше 3–4% в сплавах Al-Mg ухудшает механические свойства после продолжительной выдержки в коррозионно-активной среде даже при комнатной температуре.

Выводы по обзору литературы

Для достижения состояния сверхпластичности при повышенных скоростях, $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и более, необходима структура с размером зерна менее 5 мкм, при этом, наилучшие результаты при получении листов термомеханической обработкой получены в материалах с исходной перед сверхпластической деформацией нерекристаллизованной или частично рекристаллизованной структурой. Обеспечить сдерживание статической рекристаллизации можно за счет дисперсоидов алюминидов переходных металлов нанометрических размеров. Таким образом, легирование алюминиевых сплавов малыми добавками переходных металлов остается одним из наиболее перспективных способов обеспечения в них высоких механических свойств, микрозеренной структуры и состояния сверхпластичности. Особенно актуально использование данного способа для алюминиевых сплавов с относительно низким содержанием основных легирующих элементов в твердом растворе ввиду повышенной склонности слаболегированных растворов к статическому и динамическому росту зерен. Для сплавов системы Al-Mg введение более 3-4 % Mg приводит к существенному уменьшению размера рекристаллизованного зерна, но значительному снижению коррозионной стойкости. При этом, легирование переходными элементами магналиев с низким содержанием магния позволяет повысить стабильность зеренной структуры, вместе с тем сохранив хорошую коррозионную стойкость, т.е. такой способ пригоден для разработки плакирующего сплава. Дисперсоиды интерметаллических фаз алюминия с переходными элементами, выделяющиеся при распаде пересыщенного твердого раствора в процессе термической обработки алюминиевых сплавов, обеспечивают стабилизацию границ зерен и дислокаций, повышая

механические свойства и показатели сверхпластичности. Наиболее эффективным является легирование алюминиевых сплавов комплексной добавкой Zr и Sc. Однако, ввиду высокой стоимости скандия возникает необходимость в его замене на более дешевые элементы, такие как, например, Zr, Er или Mn. Добавка Mn является стандартной добавкой для большинства сплавов на базе алюминия. Введение марганца приводит к формированию дисперсоидов Mn-содержащих фаз с различным кристаллическим типом и морфологией в зависимости от параметров термической обработки. В ряде работ отмечается перспективность комплексного легирования алюминиевых сплавов добавками Er и Zr. Однако, анализ литературных данных не дает оснований считать вопрос оптимизации термической обработки для сплавов, содержащих добавки Zr, Mn и Er полностью исследованным, а потенциал данных добавок с точки зрения их влияния на размер рекристаллизованных зерен, механические свойства и показатели сверхпластичности окончательно раскрытым.

Глава 2. Материалы и методики исследования

2.1 Материалы – объекты исследования

Объектами исследования являлись сплавы на основе системы Al-Mg, дополнительно легированные переходными металлами. Для исследования отливали модельные сплавы, состав которых представлен в таблице 1. В таблице 1 приведены усредненные составы сплавов. Отклонения от приведенных концентраций по магнию не превышали 0,2 масс.%, по остальным элементам отклонения составили менее 0,05%. Сплав легированный только Mn содержал от 1,0 до 1,2 масс.%.

Таблица 1 – Химический состав исследуемых сплавов

Номер	Массовая доля компонентов, %								
	Mg	Mn	Zr	Er	Sc	Ni	Cu	Zn	Al
1	3,0	-	0,25	-	-	-	-	-	ост.
2	3,0	-	0,25	0,25	-	-	-	-	ост.
3	3,0	1,2	0,3	-	-	-	-	-	ост.
4	3,0	1,0	-	-	-	-	-	-	ост.
5	3,0	-	0,2	-	0,1	-	-	-	ост.
6	4,0	-	0,25	-	-	3,0	0,8	4,0	ост.

2.2 Плавка и литье

Для приготовления исследуемых сплавов использовали следующие шихтовые материалы: алюминий марки А99 (чистотой 99,99 %) [159], магний марки Мг95 (чистотой 99,95 %) [160], цинк Ц0 [161]. Для введения в сплавы переходных металлов использовали лигатуры: Al–10 % Mn, Al–10 % Cr, Al – 3,5 % Zr, Al - 56 % Cu, Al- 20 % Ni, Al 2,5 % Sc, Al – 8,6 % Er. Приготовление сплавов проводили в лабораторной электрической печи сопротивления с фехрелевыми нагревателями в графито–шамотных тиглях [162, 163]. С целью уменьшения выгорания магния, его вводили в расплав, завернутым в алюминиевую фольгу с помощью титанового колокольчика. После удаления шлака и отстаивания расплава

в течение 10 мин при $830 \pm 10^\circ\text{C}$ производили разливку сплавов содержащих переходные металлы. Температура расплава перед разливкой составляла 820°C . Для получения слитков применяли наполнительное литье в медную водоохлаждаемую изложницу с внутренней полостью $(100 \times 40 \times 20) \text{ мм}^3$.

2.3 Деформационная и термическая обработка

Термическую обработку сплавов проводили в печи электросопротивления марки Nabertherm N30/65A. Материал помещали в нагретую до нужной температуры печь, и после нагрева выдерживали необходимое время. Точность поддержания температуры при отжиге составляла $\pm 1^\circ\text{C}$.

Для обработки металлов давлением использовали прокатку на лабораторном двухвалковом прокатном стане марки УСП-133 с диаметром валков 200 мм. В случае проведения горячей прокатки образцы после каждого прохода с деформацией на 1-2 мм помещали в печь с соответствующей температурой и выдерживали в ней не менее 5 мин. Температура горячей прокатки слитков составляла $360\text{--}450^\circ\text{C}$, в зависимости от состава сплава, но не превышала температуру гомогенизации. Степень обжатия при горячей деформации для сплавов 1-5 (таблица 1) составляла 85 % и при последующей холодной деформации - 65 %. Сплав 6 обрабатывался по технологии, предложенной в патенте RU 2491365.

2.5 Методы изучения структуры

2.5.1 Световая микроскопия

Микроструктуру образцов изучали с помощью металлографического микроскопа “Neophot – 30” в обычном и поляризованном свете. Микрошлифы готовили методами механической шлифовки и полировки вручную, либо с помощью установки Struers Labopol-5. При обработке микрошлифов на установке образцы запрессовывали в полистироловый полимер, поверхность шлифовали на наждачной бумаге разной зернистости (220, 320, 800, 1200, 2400, 4000). После механической обработки микрошлифы подвергали электролитическому полированию и анодному оксидированию.

Электролитическую полировку проводили в электролите состава 6 частей $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 1 часть HClO_4 и 1 часть глицерина по режиму: напряжение 20 В, время 5–10 с. Катод – нержавеющая сталь.

Для выявления зеренной структуры после электрополировки применяли анодное оксидирование в 10 % водном растворе фторборводородистой кислоты при напряжении 20 В. В качестве катода использовали свинец. Оксидирование проводили при температуре 10 °С. Время оксидирования составляло 30–50 с [164].

Размер зерна характеризовали величиной средней хорды, которую измеряли методом случайных секущих, анализируя данные не менее 300 измерений. Размеры зерен измеряли по микрофотографиям, полученным в поляризованном свете СМ с помощью прикладной программы «Sizer».

2.5.2 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Сканирующий электронный микроскоп Tescan-VEGA3 LMN оборудованный энерго-дисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) (X-MAX80, Oxford Instruments) и EBSD – HKL детектором (NordlysMax EBSD, Oxford Instruments) использовался для анализа микроструктуры. Сканирование производили во вторичных и отраженных электронах [165] Рабочее напряжение составляло 20 кВ. Размер изображений EBSD составляло 400×400 мкм², с шагом 0,3 мкм. Образцы для СЭМ изготавливали методом механического шлифования и полировки с использованием суспензии на основе оксида кремния.

2.5.3 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены с помощью микроскопа JEOL JEM–2100 с возможностью высокого разрешения и энергодисперсионной спектрометрии (ЭДС). Ускоряющее напряжение составляло 200 кВ. Объектами исследования ПЭМ служили фольги. Для их приготовления пластины площадью 1 см² и толщиной 1 мм механическим шлифованием утоняли до толщины $0,25 \pm 0,02$ мм, а затем вырубали круглые образцы диаметром 3 мм. После этого образцы электролитически утоняли в растворе состава 20 % HClO₄ и 80% C₂H₅OH при помощи Struers TenuPol-5 при напряжении 20 В и температуре (0 ± 2) °С. Размер частиц и зерен определяли методом случайных секущих, анализируя не менее 250 пересечений. Для определения доверительного интервала использовали стандартное отклонение и доверительную вероятность 0,95 [166-168].

2.5.4 Микрорентгеноспектральный анализ

Микрорентгеноспектральный анализ проводили на электронном сканирующем микроскопе (СЭМ) TESCAN Vega 3 LMN с энергодисперсионным детектором X-Max 80. Метод микрорентгеноспектрального анализа использует возбуждение характеристического рентгеновского излучения пучком электронов – «электронный зонд». Этот зонд может быть сфокусирован с помощью электронных линз до размеров (0,1–1) мкм, что позволяет анализировать состав микроучастков или элементов микроструктуры сплава.

Качественный элементный состав микрообъемов определяется сравнением наблюдаемых и табличных энергий характеристического излучения. Благодаря влиянию различных факторов при использовании данного метода более тяжелые элементы в матрице из более легких дают заниженные значения концентрации. Поэтому при расчете состава вводили следующие поправки: поправка на поглощение, поправка на атомный номер, поправка на флуоресцентное возбуждение.

2.6 Методы определения механических свойств

2.6.1. Испытания на одноосное растяжение

Испытания на одноосное растяжение образцов, вырезанных из листов, проводили по стандартной методике [169] на универсальной испытательной машине Zwick Z250. Скорость растяжения при испытаниях составляла 4 мм /мин. Для испытаний применяли образцы с шириной рабочей части 10 мм, толщиной 1 мм и расчетной длиной рабочей части 18 мм. Образцы вырезали из листов вдоль направления прокатки. Средние значения условного предела текучести $\sigma_{0,2}$, предела прочности σ_b и относительного удлинения δ рассчитывали по результатам испытаний трех-пяти образцов на точку. Относительная погрешность при этом по пределу прочности и условному пределу текучести составляла не более 7 %, а по удлинению – 10 % от измеряемой величины.

2.6.2 Методика измерения твердости по Виккерсу

Измерение твердости по Виккерсу проводили на лабораторном твердомере ИТ 5010 [170] с алмазным индентором в форме четырехгранной пирамиды с углом при вершине 136°. После удаления нагрузки 50 Н, действовавшей в течение 15 с, измеряли диагональ отпечатка D, оставшегося на поверхности образца. Число твердости HV определяли как среднее арифметическое из пяти замеров для отожженных образцов и из десяти замеров для литых

делением нагрузки на площадь боковой поверхности полученного пирамидального отпечатка:

$$F = D^2 / 2 \cdot \sin(0,5\alpha), \quad (6)$$

где D – диагональ отпечатка, мм.

$$HV = 2 \cdot P \cdot \sin(0,5\alpha) / D^2 = 1,8544 \cdot P / D^2, \quad (7)$$

где P – нагрузка, Н;

D – диагональ отпечатка, мм.

2.7 Методика измерения внутреннего трения на ДМА Q 800

Исследования ТЗВТ проводились на динамическом механическом анализаторе DMA Q800 TA Instruments в режиме вынужденных изгибных колебаний на образцах размером $30 \times 5 \times 1$ мм.

Динамический механический анализатор (ДМА) представляет собой научно-исследовательский прибор способный работать как динамический механический и термомеханический анализатор при различных режимах деформации.

Для целей НИР использовался зажим одинарный кантилеверный (Single Cantilever).

При использовании такого зажима образец зажимался с обеих сторон и подвергается деформации изгибом за край.

Анализ зависимостей ТЗВТ проводили с использованием программных пакетов Origin 8.1, Microsoft Excel 2007 и оригинальной программы для обработки температурной зависимости внутреннего трения. Для анализа активационных параметров релаксационных процессов строили Аррениусовские зависимости вида $\ln(2\pi f)$ от $1/T$, на основе которых рассчитывали энергию релаксации (H), характеристическое время релаксации в уравнении Аррениуса (τ).

2.8 Методика термического анализа

Определение температур плавления сплавов проводили методом дифференциального термического анализа на калориметре «Setaram Labsys DSC 1600». Объектами исследования служили образцы размером 3×3×5 мм, вырезанные из слитков или листов, в качестве эталона использовали пустой тигель. Испытания проводили в воздушной атмосфере. В исследуемом температурном интервале скорость нагрева и охлаждения составляла 5 °С/мин [171]. Температуры плавления исследованных сплавов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Температуры солидуса исследованных сплавов

Сплав	T _{пл} , °С
Al-3Mg-0,25Zr	600±5
Al-3Mg-0,25Er-0,25Zr	610±5
Al-3Mg-0,2Zr-0,1Sc	605±5
Al-3Mg-1,0Mn	595±5
Al-3Mg-1,2Mn-0,3Zr	595±5

2.9 Испытания на коррозионную стойкость

Для определения коррозионной стойкости проводили испытания по стандарту ASTM G 110-92 и ГОСТ 9.021-74 [172]. Образцы выдерживали в синтетической морской воде – водном растворе NaCl и H₂O₂, и затем оценивали потемнение поверхности и механические свойства по результатам испытаний образцов на одноосное растяжение.

2.11 Определение показателей сверхпластичности

Под показателями сверхпластичности материала понимают: напряжение течения σ , показатель скоростной чувствительности напряжения m , относительное удлинение (до разрыва) δ при фиксированной скорости деформации $\dot{\epsilon}$ и температуре T .

2.11.1 Получение образцов для испытания

В настоящей работе испытания проводили на образцах, вырубаемых на специальном прессе, имеющих ширину рабочей части 6 мм, толщину, определяемую толщиной проката

примерно 1 мм, а расстояние между заплечиками, являющееся расчетной длиной L_0 , составляющее 14 мм. Величина L_0 , рассчитана исходя из пропорций:

$$L_0 = 5,65 \sqrt{F_0}, \quad (8)$$

где L_0 – расчетная длина, мм;

F_0 – начальная площадь поперечного сечения рабочей части образца, мм.

Вычисленную расчетную длину L_0 округляют до ближайшего целого числа. Однако эта расчетная длина не должна быть меньше удвоенной ширины образца. Для листа толщиной 1 мм, рабочая часть образца имеет размеры $(14 \times 6 \times 1)$ мм³.

2.11.2 Испытания с постоянной скоростью деформации

При испытании с постоянной скоростью деформации $\dot{\epsilon}$ скорость деформирования непрерывно возрастает по мере увеличения длины образца в соответствии с выражением . Поэтому для анализа пластичности материала и процессов упрочнения - разупрочнения более корректны испытания с постоянной скоростью деформации. В результате испытаний с постоянной скоростью деформации вычисляли действующее напряжение течения σ и истинную деформацию:

$$\epsilon = \left(\frac{L_i}{L_0} \right) \quad (9)$$

Для определения показателей сверхпластичности (относительного удлинения δ , показателя скоростной чувствительности m и напряжения течения) использовали универсальную испытательную машину Walter + Bai AG серии LFMZ 20-400 кН, позволяющую проводить испытания с постоянной скоростью деформации в диапазоне $(5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}) \text{ с}^{-1}$ с точностью поддержания постоянных скоростей деформации $(0,3 - 1) \%$.

Установленный в захватах испытательной машины и помещенный в печь образец нагревали до заданной температуры. Время нагрева составляло 15 – 20 мин.

Глава 3. Анализ распада твердого раствора в сплаве Al – 3Mg-0,25Zr

3.1 Исследование микроструктуры в литом состоянии методом СЭМ.

На Рис.5 приведено изображение микроструктуры сплава Al-3Mg-0,25Zr в отраженных электронах (ОЭ) (Рис.5 а) и карты распределения Al, Mg и Zr в твердом растворе, полученные методом СЭМ-ЭДС (Рис.5 б-г). В литом состоянии крупных выделений фазы Al_3Zr кристаллизационного происхождения обнаружено не было (Рис.5 г). Необходимо отметить наличие типичного для литого состояния дендритного рисунка (Рис.5 б-в), наблюдаемого за счёт локального повышения концентрации магния и понижения концентрации алюминия на периферии дендритных ячеек, что закономерно для сплавов диаграммы состояния эвтектического типа. Для проведения ЭДС анализа и контроля химического состава использовали минимум десять проб в литом состоянии. Установлено, что сплав содержит 0,2-0,3 масс. % Zr и 2,8-3,2 масс. % Mg.

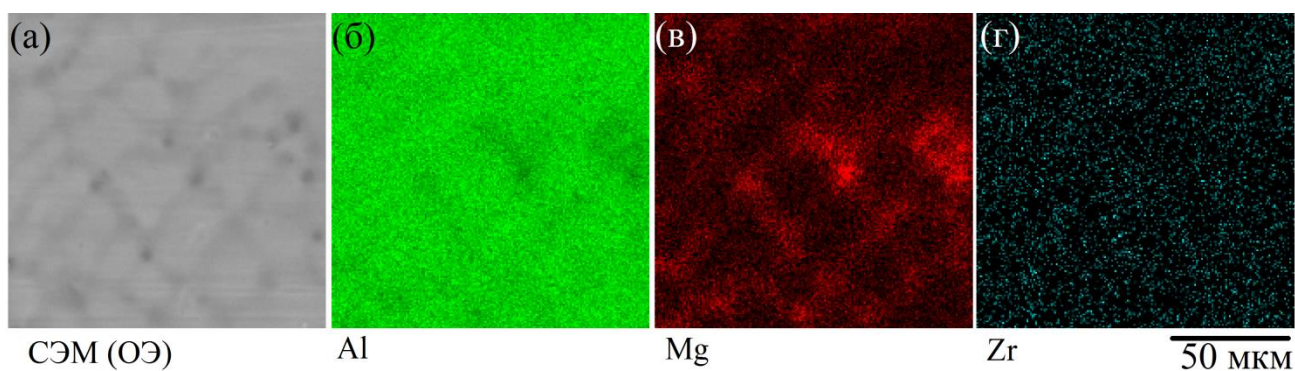


Рис.5 - Изображение в отраженных электронах (а) и карты распределения элементов для Al (б), Mg (в), Zr (г) в исследованном сплаве Al-Mg-Zr после кристаллизации

3.2 Анализ изменения твердость при отжиге

3.2.1 Одноступенчатый отжиг.

Твердость образцов в литом состоянии составляет 51 ± 2 HV и незначительно увеличивается до 54 ± 1 HV в процессе одноступенчатого отжига в течение 16 ч как при 360°C , так и при 420°C (Рис.6). После максимального времени выдержки при 420°C наблюдался низкий уровень твердости (черная кривая), которая повышается до 55 ± 1 HV после 32 ч. Иная ситуация наблюдалась при температуре 360°C (красная кривая). В данном случае твердость непрерывно растет в течение ~ 100 ч, достигая при этом максимального значения, составляющего 63 ± 1 HV.

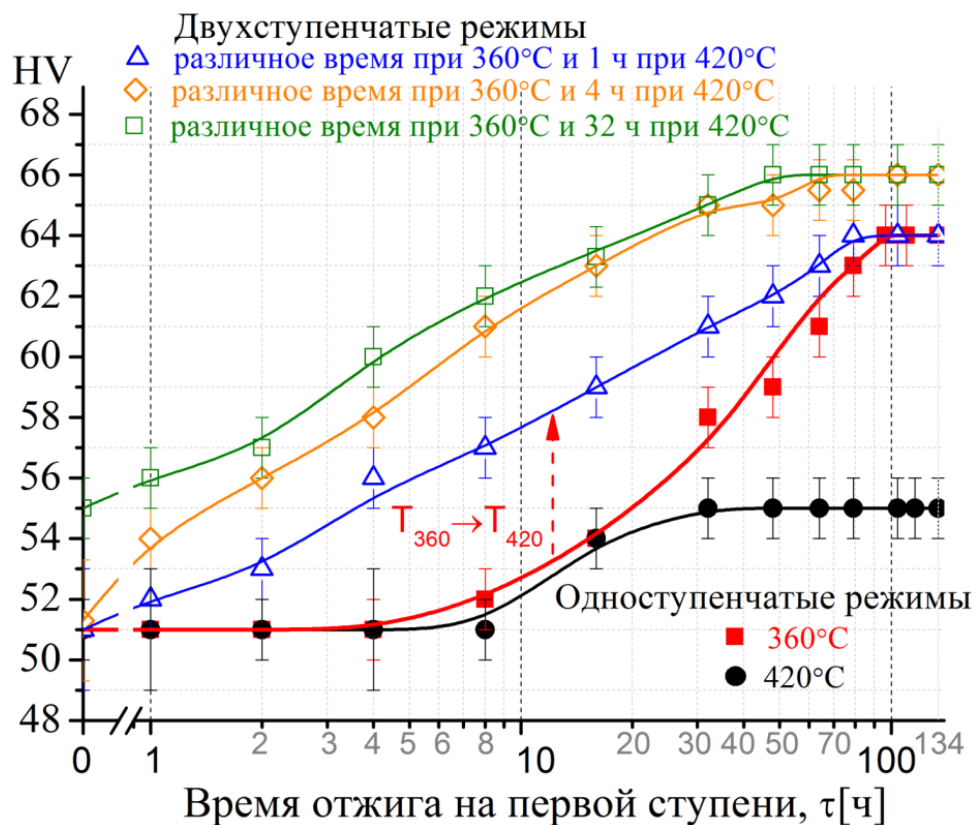


Рис.6 - Зависимость твердости от времени отжига на первой ступени при 360 °С (красная кривая) и 420 °С (черная кривая); зависимость твердости от времени отжига на первой ступени при 360 °С для двухступенчатого режима термообработки (360 °С + 420 °С для 1 ч (синяя кривая), для 4 ч (оранжевая кривая) и 32 ч (зеленая кривая)).

3.2.2 Двухступенчатый отжиг.

После предварительной обработки при 360 °С, вторая ступень отжига при 420 °С обеспечивает значительный упрочняющий эффект. Твердость начинает возрастать уже после 1 ч выдержки при 420 °С (голубая кривая), а значения твердости 63 ± 1 HV удается достигнуть уже после 16 ч выдержки при 360 °С с последующей выдержкой 4 ч при 420 °С. (суммарное время 20 ч, что в 5 раз быстрее, чем в случае одноступенчатой выдержки при 360°C) (оранжевая кривая). Сравнительно высокий уровень твердости (65 ± 1 HV) достигается после обработки по двухступенчатому режиму 360 °С, 32 ч + 420 °С, 4 ч. Необходимо отметить, что дальнейшее увеличение продолжительности первой ступени вплоть до 134 ч, и увеличение продолжительности второй ступени до 32 ч не обеспечивает значительного упрочняющего эффекта. Максимальное значение твердости в любом случае не превосходит 66 ± 1 HV. Различие в поведении кривых для 4 ч выдержки при 420 °С (оранжевая кривая) и

для 32 ч (зеленая кривая) нельзя считать сколько-нибудь значительным. Таким образом, увеличение длительности второй ступени не оказывает влияния на упрочнение. Для объяснения механизмов упрочения в анализируемом сплаве проведены исследования микроструктуры методом ПЭМ.

3.3 ПЭМ исследование.

3.3.1 Одноступенчатый отжиг при 360 °С.

В литом состоянии (Рис.7 а-б) продуктов распада твердого раствора обнаружить не удалось. В микроструктуре наблюдаются свободные дислокации (Рис.7 а), а также дислокации, выстраивающиеся в стенки (Рис.7 б). Представленная дифракция является типичной для твердого раствора с ГЦК решеткой (Рис.7 в). Вытянутые частицы обнаружены после отжига при 360 °С в интервале времени выдержки от 4 ч до 32 ч (Рис.7 г-п). Данные выделения являются когерентными по отношению к алюминиевой матрице и имеют структурный тип $L1_2$, что подтверждается электронной дифракцией для различных осей зон (Рис.7 е, и, н, о). Когерентные вытянутые выделения в некоторых случаях вырождаются в веерообразные скопления [174] (Рис.7 г, з). Средняя ширина данных выделения в теле зерен составляет около 10 ± 1 нм. При этом по границам зерен могут наблюдаться крупные выделения с толщиной 20-50 нм. (Рис.7 о, п и вставки на Рис.7 о, п).

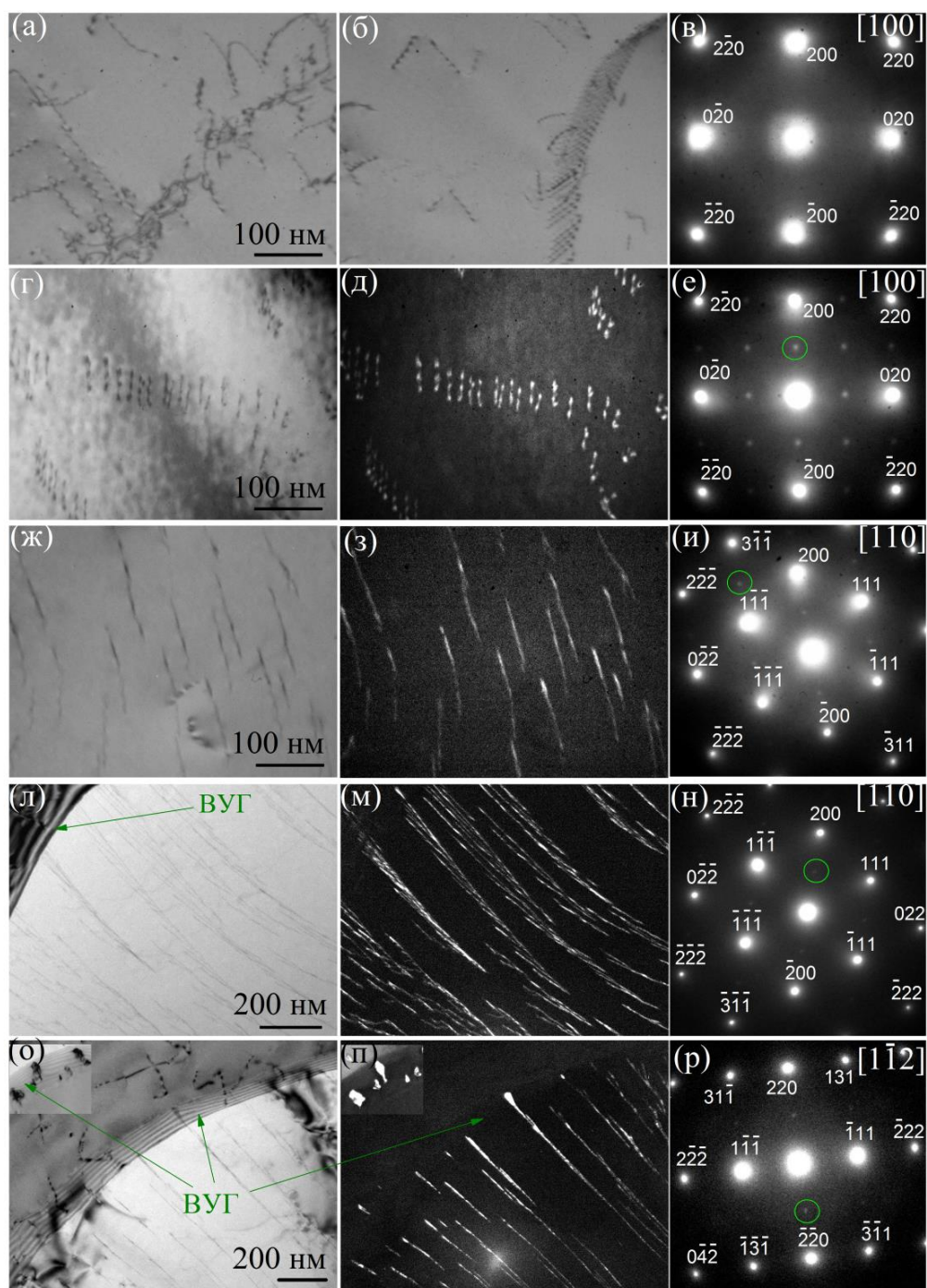


Рис.7 - Тонкая структура и дифракция в литом состоянии (а-в), в отожженном состоянии после 4 ч (г-е), после 8 ч (ж-и) и после 32 ч (л-р) при 360 °С; светлое после - а, б, г, ж, л, о темное поле для тех же участков – д, з, м, п и соответствующая дифракция - в, е, и, н, р; дифракционный рефлекс, из которого получено темнопольное изображение, помечен зеленой окружностью; вставки в (о) и (п) представляют изображения частиц возле высокоугловых границ (ВУГ) при большем увеличении.

Компактные равноосные выделения Al_3Zr , когерентные алюминиевой матрице, с размером 1 – 3 нм наблюдаются после 32 ч отжига при 360 °С (Рис.8). Данные выделения были выявлены при темнопольной съемке (Рис.8 б, д), а их когерентность удалось подтвердить дифракционной картиной с наличием сверхструктурных рефлексов, характерных для фазы типа L1_2 (Рис.8 в, е). При меньшем времени выдержки данные выделения обнаружить не удалось. Таким образом, увеличение твердости при 32 ч может являться причиной выделения дисперсоидов данного типа.

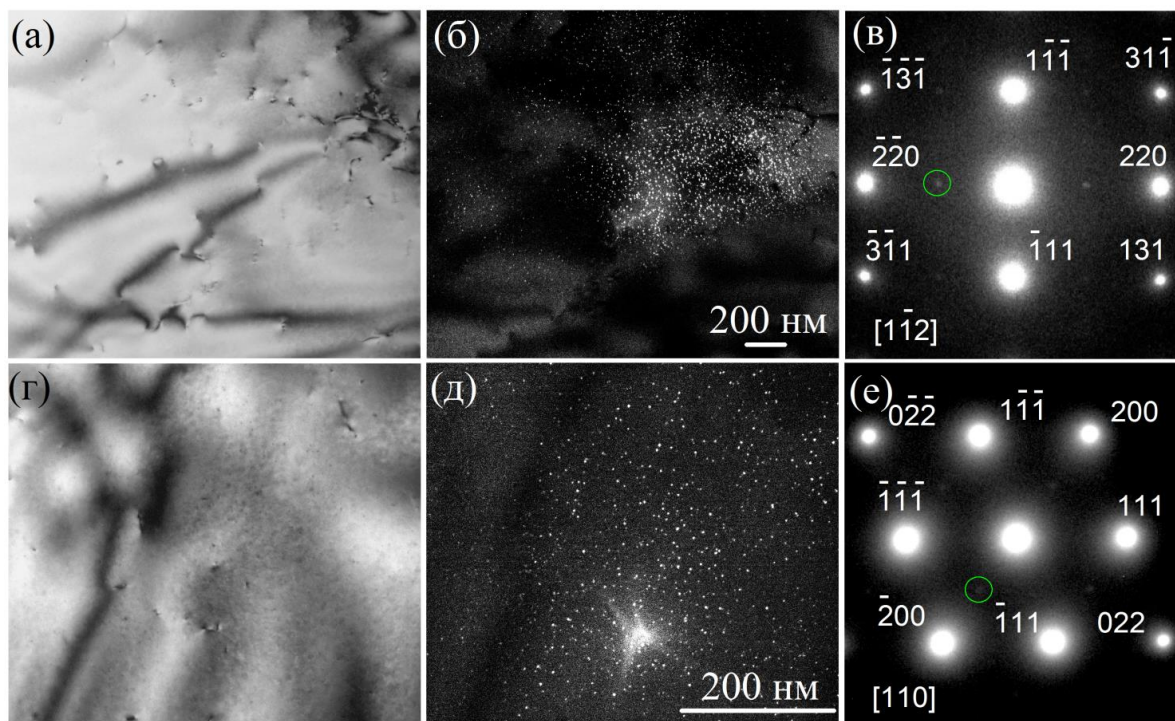


Рис.8 - Компактные когерентные дисперсоиды фазы Al_3Zr после 32 ч отжига при 360 °С; светлое поле (а, г), темное поле (б, д) соответствующая дифракция (в, е), Дифракционный рефлекс, из которого получено темнопольное изображение, помечен зеленой окружностью

Высокая плотность компактных дисперсоидов Al_3Zr со средним размером $6,9 \pm 0,2$ нм наблюдалась после одноступенчатого отжига при 360 °С для 134 ч выдержки (Рис.9). При этом твердость значительно возрастает. Необходимо отметить, что крупные вытянутые выделения с размером 20-50 нм располагаются только вблизи границ зерен и, как правило, окружены зонами свободными от выделений (Рис.9 а-б).

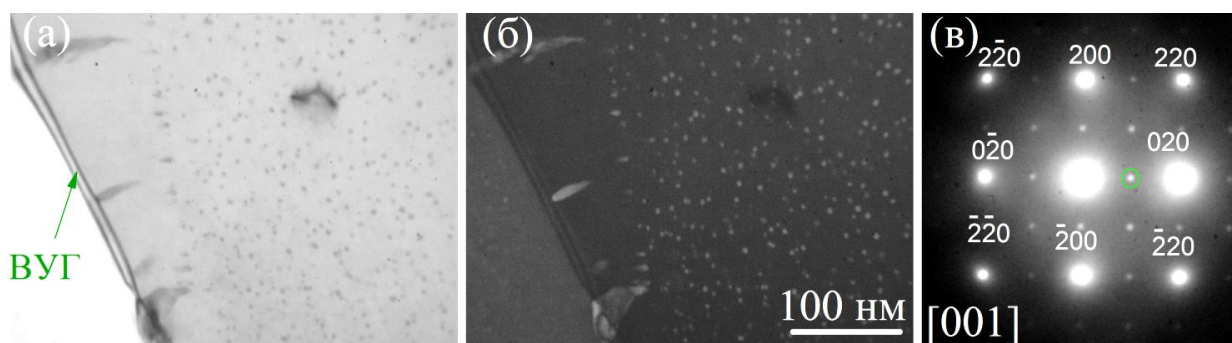


Рис.9 - Тонкая структура (а, б) и дифракция (в) для образцов после 134 ч отжига при 360 °C; светлое поле (а) темное поле (б), Дифракционный рефлекс, из которого получено темнопольное изображение, помечен зеленой окружностью, ВУГ – высокоугловая граница.

3.3.2 Одноступенчатый отжиг при 420 °C.

Как компактные, так и стержнеобразные выделения наблюдаются после одноступенчатого отжига при 420 °C в интервале времени отжига от 8 ч (Рис.10 а, б) до 134 ч (Рис.10 в-з).

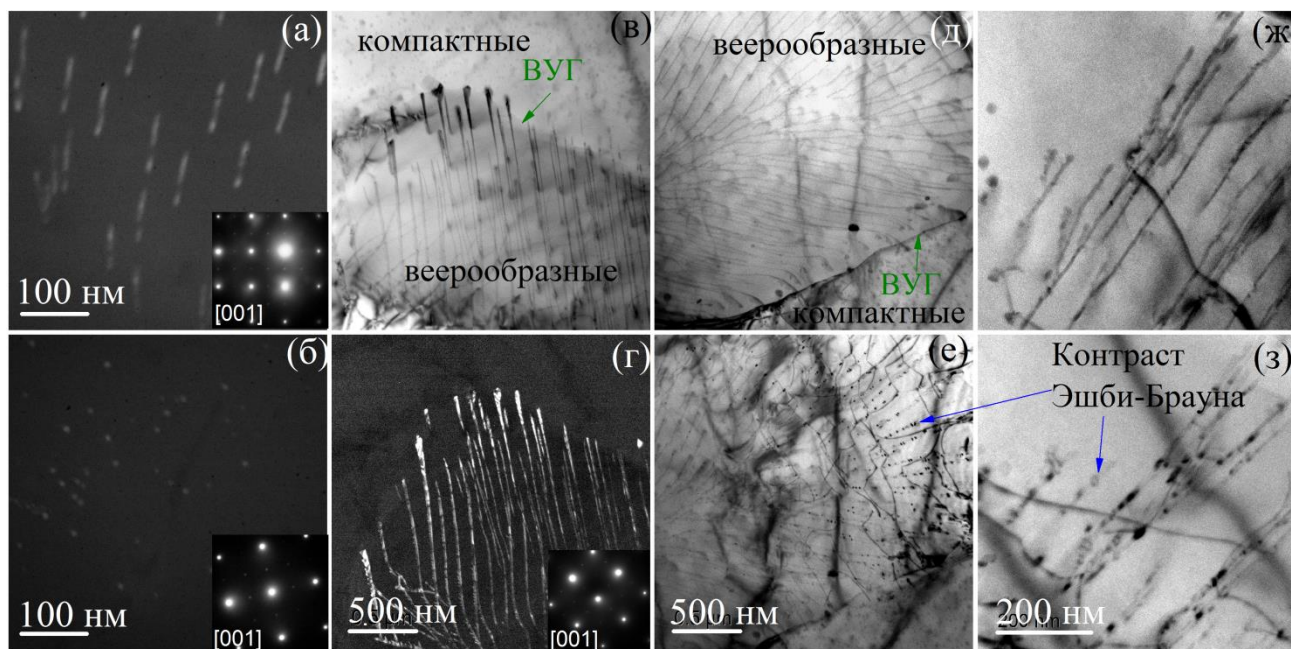


Рис.10 - Тонкая структура отожженных образцов при 420 °C , 4 ч (а, б) и 134 ч (в-з); (а), (б) и (г) темное поле и дифракция с осью зоны [001] во вставках; изображения (в) и (г) получены с одного участка; (д) и (е) близкие к (ж) и (з) представляют те же самые участки в светлом поле при одинаковом увеличении, но различных положениях гониометра. ВУГ – высокоугловая граница.

Стержнеобразные выделения были подробно исследованы в светлом поле при различных положениях гониометра (те же участки показаны на Рис.10 д и е и Рис.10 ж и з). Как видно, каждая вытянутая частица представляют собой цепь из нескольких компактных частиц с контрастом Эшби-Брауна [175], которые в определенных положениях гониометра выглядят как одна вытянутая частица (см. Рис.10 е, з).

Средний размер компактных частиц составляет $10,1 \pm 0,1$ нм после 8 ч и $17,2 \pm 0,7$ нм после 134 ч отжига при 420 °С. Стабильных выделений Al_3Zr , структурированных по типу D0_{23} после 134 ч отжига обнаружено не было. Все выделения когерентны по отношению к алюминиевой матрице (см. дифракцию во вставках к рис. 6 а, б и г), однако размер компактных частиц после отжига при 420 °С существенно больше по сравнению с размером частиц при 360 °С. Можно предположить, что малый упрочняющий эффект при 420 °С является результатом выделения достаточно крупных частиц с размером около 17 нм и формирования стержнеобразных выделений.

На Рис.11 представлено составное изображение типичного веерообразного скопления стержнеобразных выделений после 32 ч отжига при 420 °С. Положение выделений в пространстве изменяется при изменении направления движения границы зерна, что подтверждает перпендикулярную ориентацию частиц по отношению к движущейся границе, а также то, что движущая сила распада обусловлена перемещением границы зерна. Это согласуется с типичными представлениями о прерывистом распаде [32]. Поскольку реакция прерывистого распада является результатом миграции границ зерен, веерообразные выделения в первую очередь зарождаются вблизи этих границ. Образование крупных частиц близ границ зерен (Рис.9, Рис.10 и Рис.11) также является типичным явлением для прерывистого распада, что было показано в работах Nes [32, 33]. Автор утверждает, что зернограничная диффузия является процессом, контролирующим кинетику прерывистого распада. ПЭМ-анализ показывает, что как компактные, так и вытянутые выделения являются когерентными с алюминиевой матрицей, что согласуется с авторами работы [176], которые также исследовали прерывистый распад Zr содержащих сплавов. Нет сомнений, что как прерывистый, так и непрерывный механизмы распада возможны в исследованном сплаве с добавкой Mg и сравнительно низким содержанием Zr.

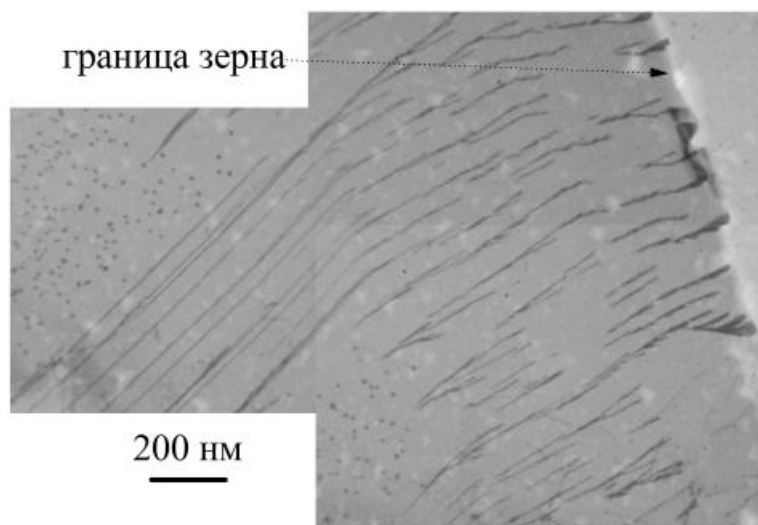


Рис.11 - Составное изображение веерообразных выделений в образце, обработанном при 420 °С, 32 ч

Считается [51, 177], что прерывистый распад обладает меньшим энергетическим барьером [47] и требует более низких температур и меньшего времени выдержки, чем непрерывный распад. Поскольку скорость диффузии Zr достаточно низка при температурах ниже 400 °С, можно предположить, что первая ступень отжига при 360 °С не способна обеспечить термодинамического стимула для прерывистого распада в течение долгого времени выдержки. Началу прерывистого распада может способствовать неравновесное состояние границ зерен в совокупности с повышенной плотностью дислокаций в литом состоянии, что согласуется с работами [32, 33]. Процессы возврата и рекристаллизации при отжиге литого материала приводят к небольшим перемещениям границ зерен. Таким образом, прерывистый распад, активизируемый зернограницной диффузией с низкой энергией активации, начинается уже на первой ступени отжига. Инкубационный период непрерывного распада короче при 420 °С. В результате, компактные выделения образуются уже после 4 ч отжига, при этом веерообразные выделения также обнаруживаются. Такая ситуация возможна благодаря высокой подвижности границ зерен на начальной стадии термообработки литого материала.

3.3.3. Двухступенчатый отжиг (360 + 420) °С.

Образцы, обработанные по режиму (360 °С, 4 ч + 420 °С, 4 ч) (Рис.12 а, б, в) и (360 °С, 32 ч + 420 °С, 4 ч) (Рис.12 г, д, е), исследованы методом ПЭМ. После двухступенчатого отжига обнаружены компактные дисперсоиды со средним размером $6,9 \pm 0,2$ нм (Рис.12).

Увеличение времени выдержки на первой ступени $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ с 4 ч до 32 ч обеспечивает более полный распад твердого раствора с более высокой плотностью распределения дисперсоидов (Рис.12 г, д) и, как следствие, с более высоким уровнем твердости (Рис.6). Стержнеобразные выделения, крупные частицы по границам зерен и зоны свободные от выделений вблизи границ зерен после двухступенчатого отжига обнаружены не были.

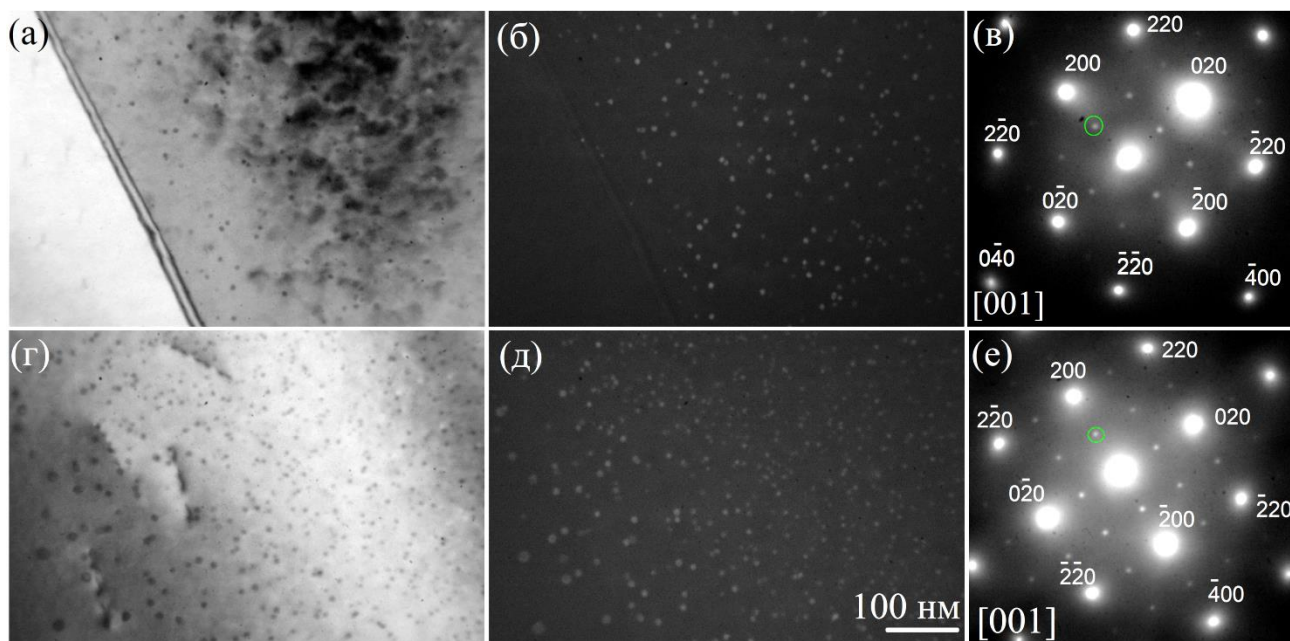


Рис.12 - Тонкая структура и дифракция для образцов после двухступенчатого отжига: $360\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 ч + $420\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 ч (а-в) и $360\text{ }^{\circ}\text{C}$, 32 ч + $420\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 ч (г-д) (а и г в светлом поле, б и д в темном поле, в и е соответствующие дифракции с осью зоны $[001]$). Дифракционный рефлекс, из которого получено темнопольное изображение, помечен зеленой окружностью.

По всей видимости, механизм распада меняется с прерывистого на непрерывный при переходе к двухступенчатой обработке. Всереобразные выделения не наблюдаются, и распределение дисперсоидов становится гомогенным, что может объясняться комплексным влиянием нескольких факторов. Плотность дислокаций уменьшается после первой ступени отжига, и границы зерен приобретают более стабильную конфигурацию, что является причиной низкого термодинамического стимула прерывистого распада на второй стадии отжига. По всей видимости, образуются очень компактные 1-3 нм частицы Al_3Zr фазы, и твердость начинает увеличиваться после отжига $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ при 32 ч. Ранее, в работе [94] также

были обнаружены компактные дисперсоиды размером 1-3 нм в сплаве системы Al-Zn-Mg-Zr после низкотемпературной выдержки при 300 °С в течение 48 ч. Образование очень компактных дисперсоидов, вероятно, лежит в основе начальной стадии прерывистого распада

Продолжительность первой ступени наиболее существенно сказывается на конечной плотности распределения дисперсоидов; минимум 32 ч отжига при 360 °С требуется для обеспечения высокой плотности распределения дисперсоидов и достижения максимального упрочняющего эффекта после второй ступени отжига при 420 °С. Важность времени выдержки на первой ступени также подтверждалась при анализе сплава Al-Mg-0,4Sc-0,15Zr в работе Mousavi [178]. Кроме того, Guo et al. [94] и Xin-yu et al. [93] показали, что двухступенчатая гомогенизация способствует увеличению количества наночастиц в сплаве системы Al-Zn-Mg-Zr.

Механизм трансформации стержнеобразных выделений в компактные на второй стадии отжига не установлен. Возможны два способа формирования компактных частиц после двухступенчатой обработки: 1) стержнеобразные метастабильные выделения Al_3Zr фазы, образованные по прерывистому механизму могут растворяться с последующим выделением по непрерывному механизму или 2) стержнеобразные выделения могут фрагментироваться и сфероидизироваться, трансформируясь в компактные выделения при высоких температурах или длительном времени выдержки. Оба процесса могут идти параллельно. После двухступенчатой обработки по границам зерен не наблюдается крупных выделений, что свидетельствует в пользу процесса растворения крупных частиц на второй стадии. Если бы происходила только фрагментация, то крупные частицы с толщиной 20-50 нм по границам зерен были бы обнаружены.

Как было замечено выше, высокая плотность распределения Al_3Zr фазы типа $L1_2$, чаще всего наблюдается в сплавах системы Al-Cu [179] и Al-Zn-Mg [180-186] с добавками 0,15-0,40 масс%.Zr. Можно предположить, что легирующие элементы обеспечивают более полный распад пересыщенного твердого раствора за счёт непрерывной реакции. Легирующие элементы влияют на кинетику распада: С-кривые непрерывного распада сдвигаются влево к меньшим временам выдержки и более низким температурам в сравнении с изученным сплавом, который содержит только Mg. Выделения фазы $CuAl_2$ [187, 188] и Zn_2Mg [189], формирующиеся в сплавах на основе систем Al-Cu и Al-Zn-Mg, могут выступать в качестве мест предпочтительного зарождения Al_3Zr фазы. К тому же, различные легирующие элементы влияют на дислокационную структуру после кристаллизации и на эффект

сегрегации при литье [190], который также влияет на механизм зарождения дисперсоидов при отжиге. D. Tsivoulas и J.D. Robson [188] установили, что Al_3Zr дисперсоиды зарождаются гетерогенно на дислокациях в междендритных пространствах с пониженным содержанием циркония в Al-Cu-Li сплаве. Авторы работы [188] предполагают, что крупные атомы Zr сегрегируют к дислокациям, что способствует компенсации размерного несоответствия между матричными атомами и атомами растворенных компонентов. Можно предположить, что подобные атмосферы не формируются в исследованном сплаве, легированном Mg, т.к. Al_3Zr фаза не обнаружена на дислокациях, т.е. признаков гетерогенного зарождения не выявлено. Размеры атома Mg и Zr идентичны, поэтому более вероятно, что атом Mg может сегрегировать к дислокациям и формировать атмосферы [191], которые предотвращают сегрегацию циркония из-за значительно меньшей его концентрации в твердом растворе в сравнении с Mg.

3.4 Анализ микроструктуры и кинетики разупрочнения при рекристаллизационном отжиге холоднодеформированных листов

Для анализа были выбраны следующие технологии: (R1) одноступенчатый отжиг при 360 °C (8 ч), (R2) одноступенчатый отжиг при 420 °C (8 ч), (R3) двухступенчатый отжиг 360 °C (4 ч)+420 °C (4 ч), и (R4) двухступенчатый режим 360 °C (32 ч)+420 °C (4 ч).

3.4.1 Анализ термических зависимостей твердости холоднодеформированных образцов

Образцы, обработанные по режимам R1 и R2, демонстрируют приблизительно одинаковые значения твердости в холоднодеформированном состоянии: 97 ± 2 и 99 ± 1 HV, соответственно (Рис.13). Режим R3 обеспечивает несколько более высокое значение твердости равное 105 ± 2 HV. Максимальная твердость наблюдалась у образцов, предварительно отожженных по режиму R4. Отжиг холоднокатаных образцов в течение 30 мин не оказывает влияние на твердость до температуры 100 °C. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к снижению твердости. В случае предварительной обработки по двухступенчатым режимам наблюдается плавное и почти линейное снижение твердости, характерное для процесса полигонизации. В случае предварительной обработки по одноступенчатым режимам R1 и R2 наблюдается скачкообразное снижение твердости в

интервале температур (250-350) °С, что должно являться результатом процесса рекристаллизации.

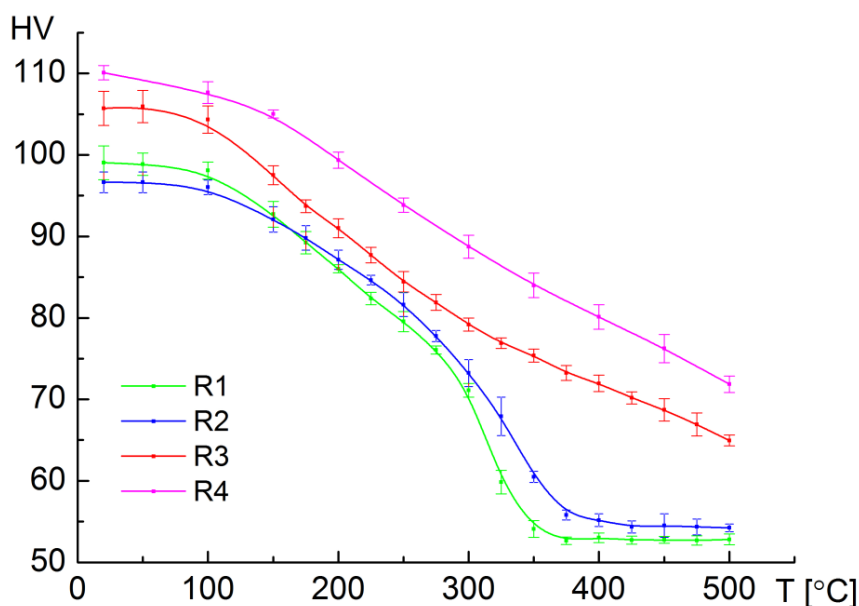


Рис.13 – Зависимости твердости от температуры отжига (20 мин) холоднокатаных образцов, предварительно обработанных по различным режимам.

3.4.2 Анализ ТЗВТ

На Рис.14 представлены кривые температурных зависимостей внутреннего трения (ТЗВТ) для образцов, гомогенизированных по различным режима. Образцы нагревали до температуры 400 °С со скоростью 10 К/мин, а затем охлаждали со скоростью 3 К/мин.

Известно, что фон внутреннего трения (ВТ) является следствием термические активируемых процессов. Согласно зависимости $\omega \times \tau = 1$ увеличение частоты приводит к смещению фона ВТ в сторону более высоких температур [192]. Время релаксации при этом описывается формулой $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \times \exp(-H/kBT)$, где H – энергия активации, τ_0 – предэкспоненциальный множитель, k_B – константа Больцмана. Рассчитанные значение энергии активации и характеристического времени релаксации фона ВТ при нагреве и охлаждении приведены в таблице 3. Представленные величина H и τ типичны для фона ВТ обусловленного дислокациями [193].

Величина фона внутреннего трения всегда выше в деформированном состоянии по сравнению с отожженным из-за более высокой плотности дислокаций [194, 195]. Резкое снижение плотности дислокации при рекристаллизации холоднодеформированных образцов

ведет к резкому снижению фона внутреннего трения. Это обуславливает формирование пика (P_R) на кривых ТЗВТ при нагреве. Начальная положение этого пика характеризует начальный момент рекристаллизации, в то время как конечная позиция показывает температуру конца рекристаллизации. Так как положение пика P_R не зависит от температуры, то его также именуют «псевдо» пиком.

В образцах, обработанных по режимам R1 и R2, термически неактивируемый псевдо пик P_R наблюдается при температуре 358 °С (Рис.14 а, б). После испытания структура образцов была полностью рекристаллизованной (Рис.15 а, б). Небольшой P_R пик обнаружен на кривой, соответствующей режиму R3 (Рис.14 в) при температуре 350 °С. При этом после испытания в образцах наблюдалась частично рекристаллизованная структура (Рис.15 в). Это можно объяснить тем, что на определенной стадии нагрева в образце появляется необходимый термодинамический стимул для начала рекристаллизации в некоторых участках образца. Однако, высокая плотность дисперсоидов препятствует лавинообразному распространению данного процесса и в большей части объема образца превалирует процесс полигонизации. В связи с этим пик P_R выражен слабо. Пик P_R не был обнаружен на кривой ВТ для образцов, обработанных по технологии R4 (Рис.14 г), при этом фон внутреннего трения возрастает плавно до 400 °С, а признаков рекристаллизации в образцах после испытания не выявлено (Рис.15 г).

Повышенная склонность к рекристаллизации листов, обработанных по одноступенчатым режимам, связана с меньшей плотностью распределения дисперсоидов Al_3Zr . При малой плотности распределения, дисперсоиды не способны эффективно препятствовать рекристаллизации, закрепляя границы зерен по механизму Зинера. В результате, рекристаллизация начинается при более низких температурах, чем в том случае, когда плотность распределения дисперсоидов относительно высока. После двухступенчатой обработки, плотность дисперсоидов высока и миграция границ затруднена, однако высокая энергия дефектов упаковки в алюминии обуславливает повышенную склонность к возврату, в результате чего, процесс полигонизации успевает проходить раньше, чем успевают формироваться центры рекристаллизации. При этом наблюдается плавное разупрочнение при увеличении температуры отжига.

Необходимо отметить, что рекристаллизация начинается при более низких температурах в случае предварительной обработки листов по низкотемпературному одноступенчатому режиму R1, по сравнению с режимом R2, что может объясняться

несколько меньшей объемной долей дисперсоидов, успевающей формироваться при низкотемпературном режиме при одинаковом времени термообработки. Отжиг в течение 30 мин при температурах выше 400 °С обеспечивает приблизительно одинаковый уровень твердости: 52 ± 1 и 54 ± 1 HV для листов, обработанных по технологиям R1 и R2, соответственно. Дальнейшее повышение температуры до 500 °С не сказывается на величине твердости и обусловлено достижением равновесного состояния. Режимы R3 и R4 обеспечивают значения твердости 65 ± 1 и 71 ± 2 HV, соответственно, после 30 мин отжига при температуре 500 °С.

Таблица 3 – Активационные параметры фона и пиков ВТ.

	Параметр	Режим			
		R1	R2	R3	R4
Нагрев	Энергия активации фона ВТ, [эВ]	$1,14 \pm 0,01$	$1,13 \pm 0,06$	$1,06 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,05$
	Характеристическое время релаксации фона ВТ, [с]	$3,9 \times 10^{-12}$	$4,0 \times 10^{-12}$	$1,5 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^{-11}$
	Температура пика P_R , [°C]	360	361	356	-
Охлаждение	Энергия активации пика P2, [эВ]	$2,01 \pm 0,16$	$2,16 \pm 0,02$	-	-
	Характеристическое время релаксации пика P2, [с]	$5,1 \times 10^{-21}$	$1,7 \times 10^{-22}$	-	-
	Энергия активации фона ВТ, [эВ]	-	-	$1,38 \pm 0,07$	$1,24 \pm 0,02$
	Характеристическое время релаксации фона ВТ, [с]	-	-	$1,4 \times 10^{-13}$	$5,7 \times 10^{-13}$

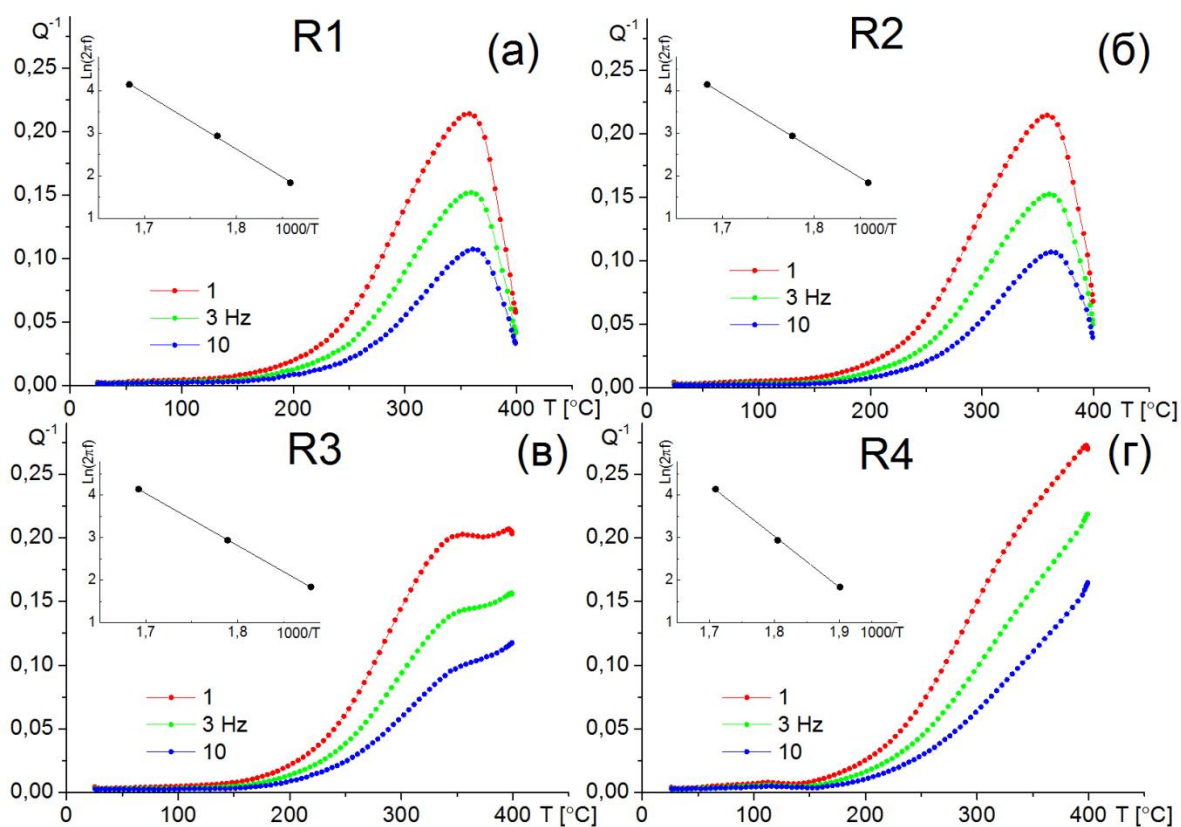


Рис.14 - Кривые ТЗВТ при нагреве до 400 °С со скоростью 10 К/мин для режимов R1(а), R2 (б), R3 (в), R4 (г).

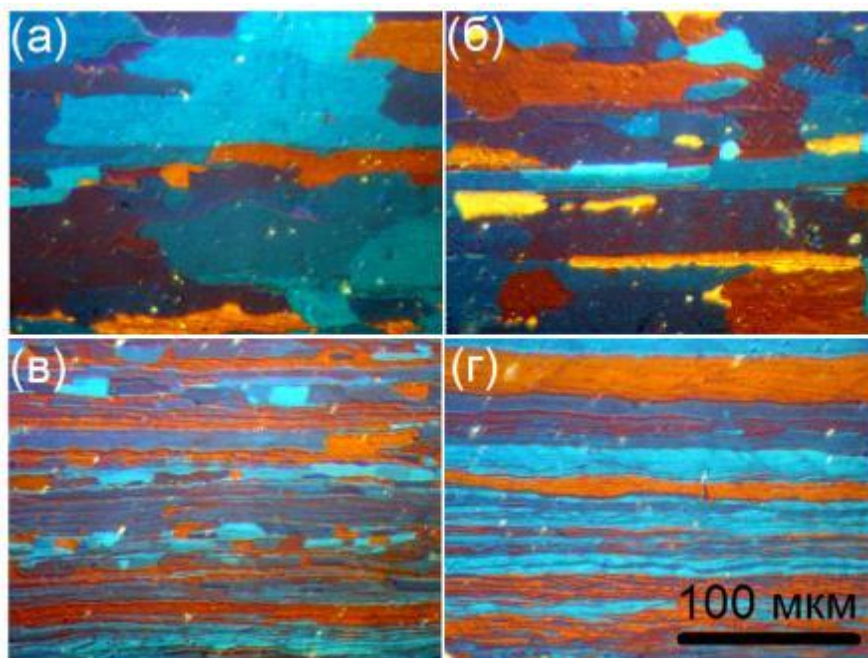


Рис.15 - Микроструктура образцов после испытания на ВТ для режимов R1(а), R2 (б), R3 (в), R4 (г) (ОМ, поляризованный свет).

На Рис.16 приведены кривые ТЗВТ при охлаждении с 400 до 150 °С. Небольшие термически активируемые пики наблюдаются на кривых, соответствующих режимам R1 и R2 (Рис.16 а, б). Активационные параметры данных пиков (таблица 3) свидетельствуют об их зернограничном происхождении [196, 197]. При этом, фон ВТ при охлаждении для режимов R1 и R2 может быть обусловлен точечными дефектами или дислокациями [192]. Активационные параметры подтверждают значительный вклад точечных дефектов в фон внутреннего трения в исследуемом сплаве, возможно, потому что дислокации закреплены дисперсными частицами (Рис.16 в, г). Термически активируемых пиков в этих случаях обнаружено не было, однако фон внутреннего трения выше у режима R4 по сравнению с режимом R3.

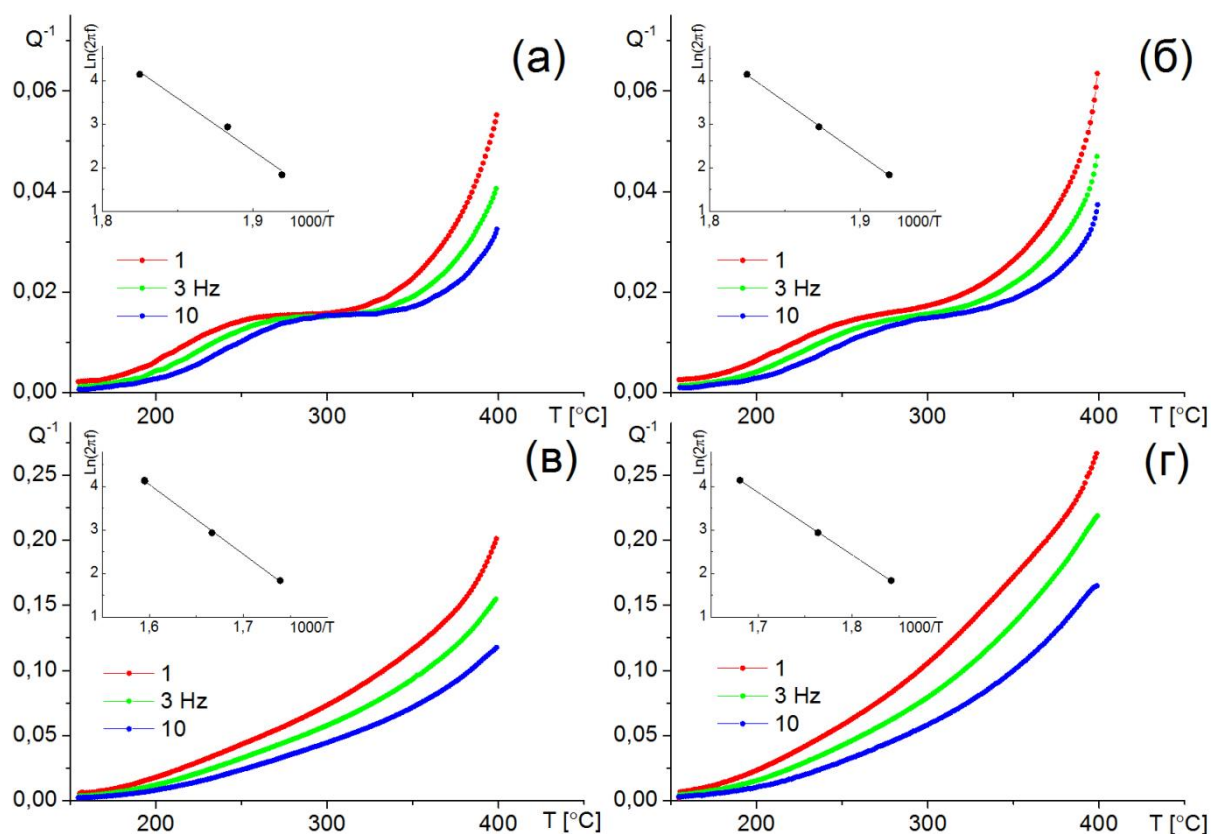


Рис.16 - Кривые ТЗВТ при охлаждении с 400 °С до 150 °С со скоростью 10 К/мин для режимов R1(а), R2 (б), R3 (в), R4 (г).

3.4.3 Анализ микроструктуры отожженных образцов методом СМ.

Микроструктура холоднодеформированных образцов проанализирована после 30 мин отжига при 440, 480 и 520 °С (Рис.18). Полностью рекристаллизованная структура наблюдается в состояниях R1 (Рис.18 а, д, и) и R2 (Рис.18 б, е, к). Частично рекристаллизованная структура формируется после обработки по режиму R2. Нерекристаллизованная структура наблюдалась после 30 мин отжига при 440, 480 °С в образцах предварительно обработанных по двухступенчатым режимам R3 (Рис.18 в, ж) и R4 (Рис.17 г, з). Отжиг образцов при 520 °С приводит к формированию рекристаллизованной структуры после обработки по режимам R1 (Рис.18 и) и R2 (Рис.18 к), и частично рекристаллизованной структуры после обработки по режимам R3 (Рис.18 л) и R4 (Рис.18 м), при этом в режиме R4 наблюдается всего несколько рекристаллизованных зерен. Данные микроструктурного анализа хорошо коррелируют с результатами ПЭМ и зависимостями твердости. Увеличение плотности распределения и уменьшение размера дисперсоидов закономерно приводит к увеличению доли нерекристаллизованного объема.

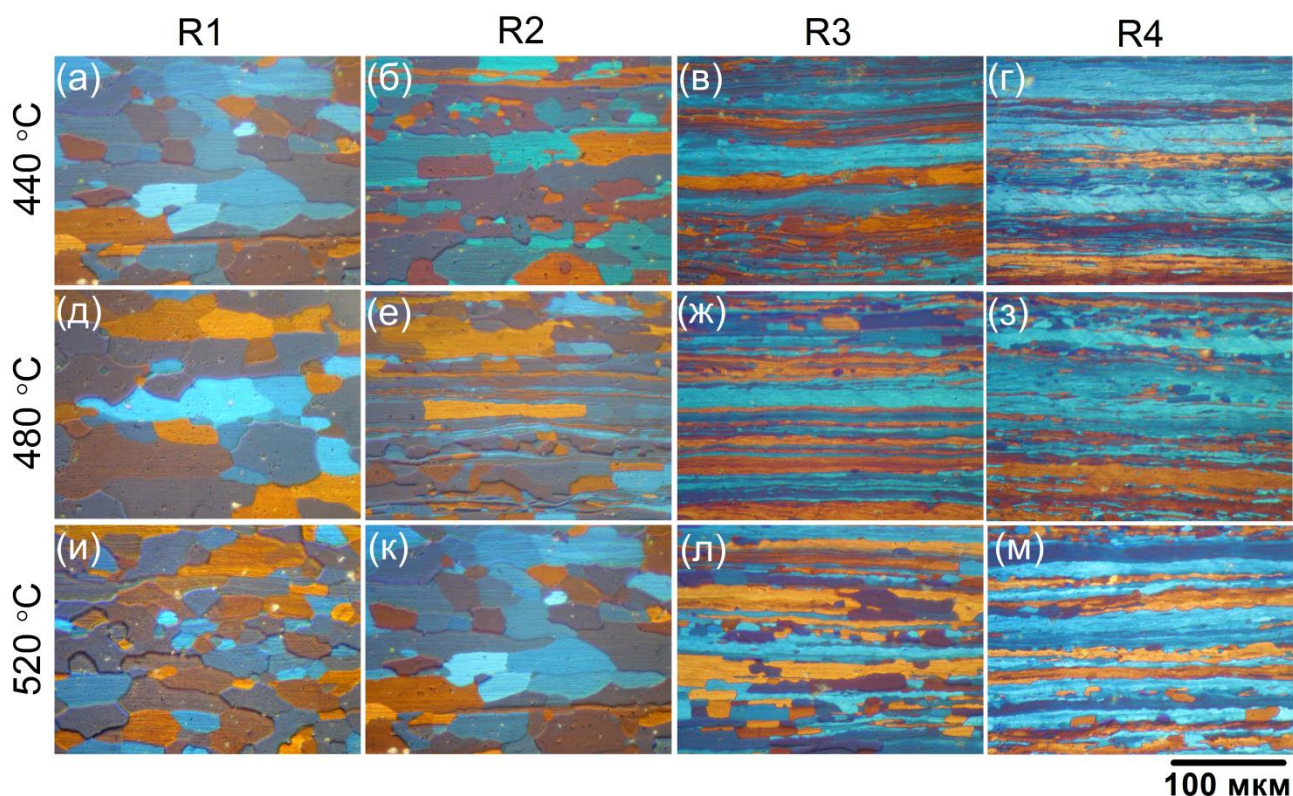


Рис.18 - Зеренная структура листов после 20 мин отжига при 440 °С (а, б, в, г), 480 °С (д, е, ж, з) и 520 °С (и, к, л, м) предварительно обработанных по режимам R1 (а, д, и), R2 (б, е, к), R3 (в, ж, л) и R4 (г, з, м) (СМ, поляризованный свет).

3.4.4 Анализ результатов ПЭМ после холодной деформации и отжига

После холодной деформации и отжига при 400 °С в течение 30 мин в структуре образцов по-прежнему присутствуют когерентные выделения Al_3Zr со структурным типом L_{12} (Рис.19). Существенных различий в параметрах дисперсоидов с гомогенизированным состоянием не наблюдалось. Плотность распределения дисперсоидов мала в случае режимов R1 (Рис.19 а, б) и R2 (Рис.19 в, г) и возрастает при двухступенчатых режимах R3 (Рис.19 д, е) и R4 (Рис.19 ж, з). Однако, продуктов прерывистого распада веерообразной морфологии обнаружено не было.

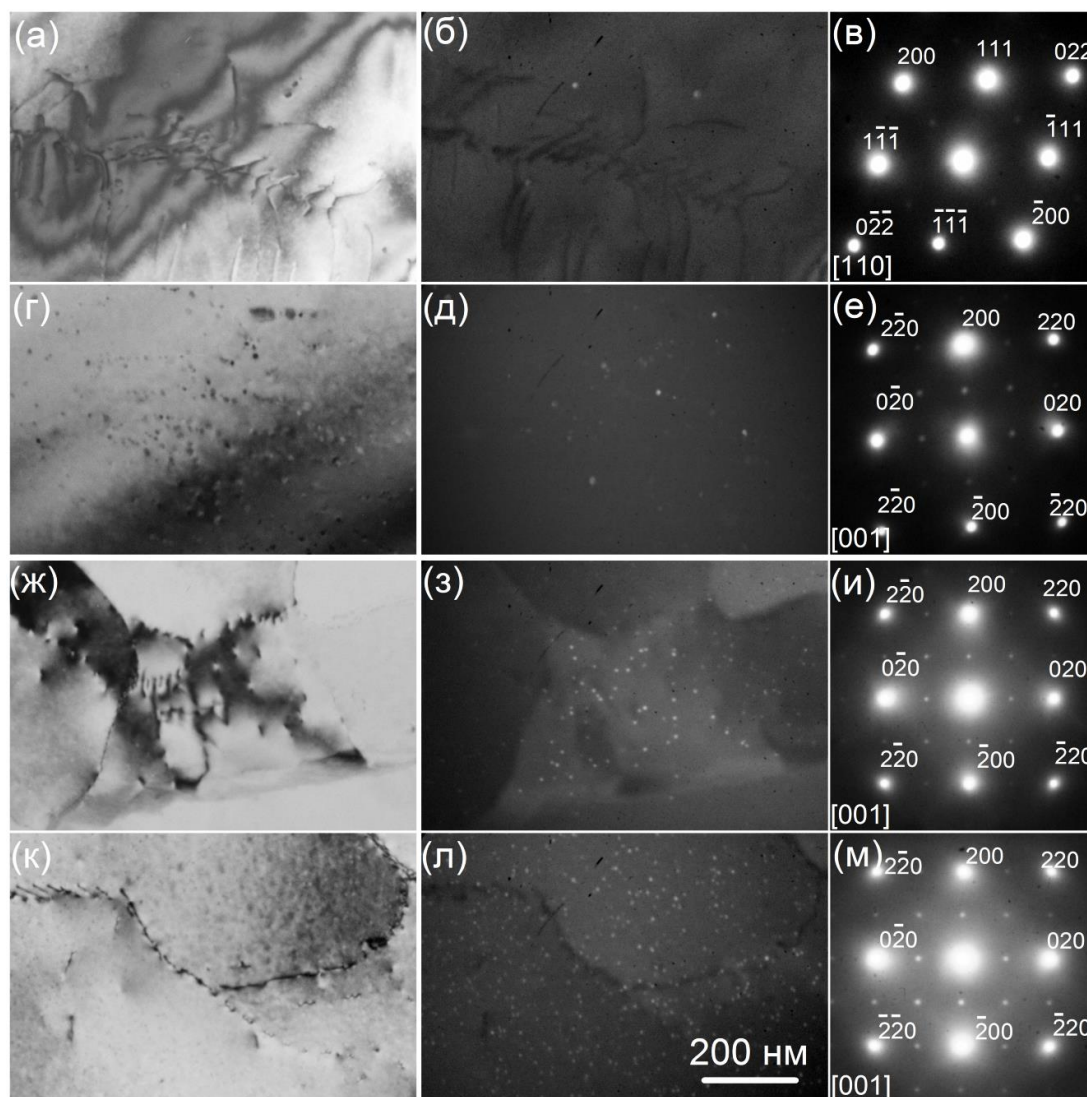


Рис.19 - Микроструктура полученная методом ПЭМ после отжига холоднокатанных образцов при 400 °С (30 мин) для режимов R1 (а, б), R2 (в, г), R3 (д, е), R4 (ж, з); (а, в, д, е) – светлопольное изображение; (б, г, е, з) – темнопольное изображение.

По результатам ПЭМ одноступенчатые режимы R1 и R2 приводят к формированию крупных зерен разделенных высокоугловыми границами (Рис.20. а, б), в то время как двухступенчатые режимы приводят к формированию субзеренной структуры. Средний размер субзерна составляет $0,6 \pm 0,2$ мкм как для режима R3 (Рис.20 в), так и R4 (Рис.20 г).

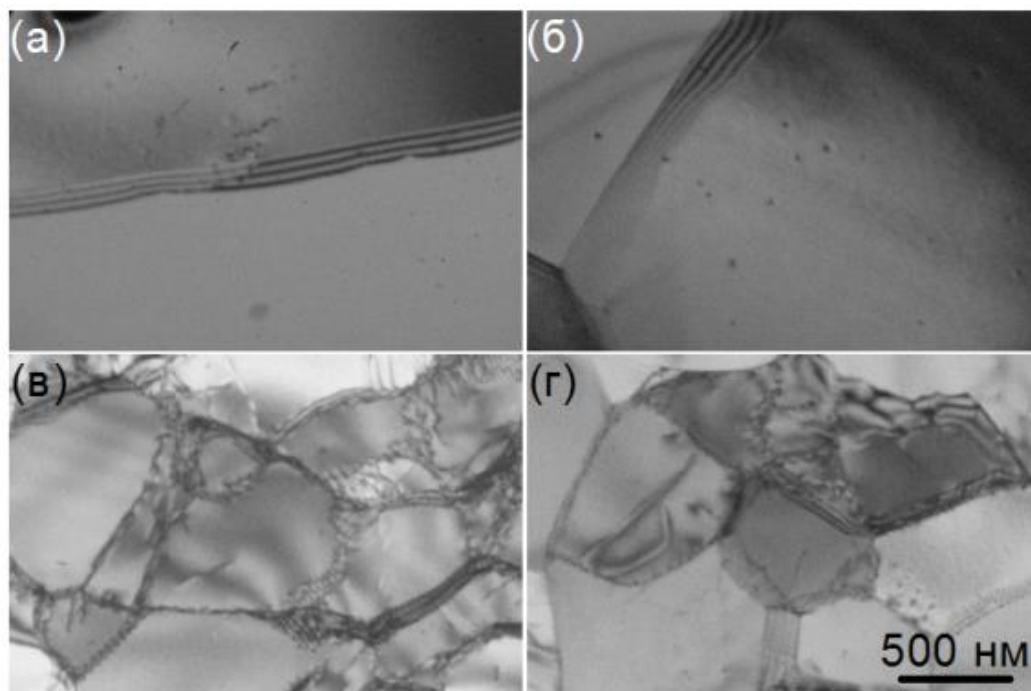


Рис.20 – Микроструктура полученная методом ПЭМ после отжига холоднокатанных образцов при 400 °С (30 мин) для режимов R1 (а), R2 (б), R3 (в), R4 (г).

3.4.5 EBSD анализ

По результатам EBSD анализа (Рис.21) в образцах после холодной деформации и последующего отжига при 250 °С (Рис.21 а-г) в течение 30 мин наблюдалась высокая доля нерекристаллизованного объема, слабо меняющаяся в зависимости от режима (таблица 4). Средний угол разориентировки для всех режимов составлял 9-10°. Увеличение температуры отжига до 400 °С приводит к полной рекристаллизации образцов, обработанных по режиму R1 (Рис.21 д). При этом, выявляется очень слабая текстура, а средний угол разориентировки составляет 42°. Режим R2 (Рис.21 е) приводит к снижению доли рекристаллизованного объема до 61 % и среднего угла до 31°. Двухступенчатые режимы R3 (Рис.21 ж) и R4 (Рис.21 з) обеспечивают малую объемную долю рекристаллизованных зерен равную 9,1 и 18,0 %, соответственно. При этом выявляется острая текстура, а средние углы разориентировки

составляют 11-12°. Таким образом, данные EBSD согласуются с данными ВТ. Выраженная субзеренная структура после двухступенчатого отжига свидетельствует о прохождении полигонизации в процессе нагрева до 400 °С. При этом для начала рекристаллизации не хватает термодинамического стимула, т.к. дисперсоиды с высокой плотностью распределения эффективно закрепляют границы зерен.

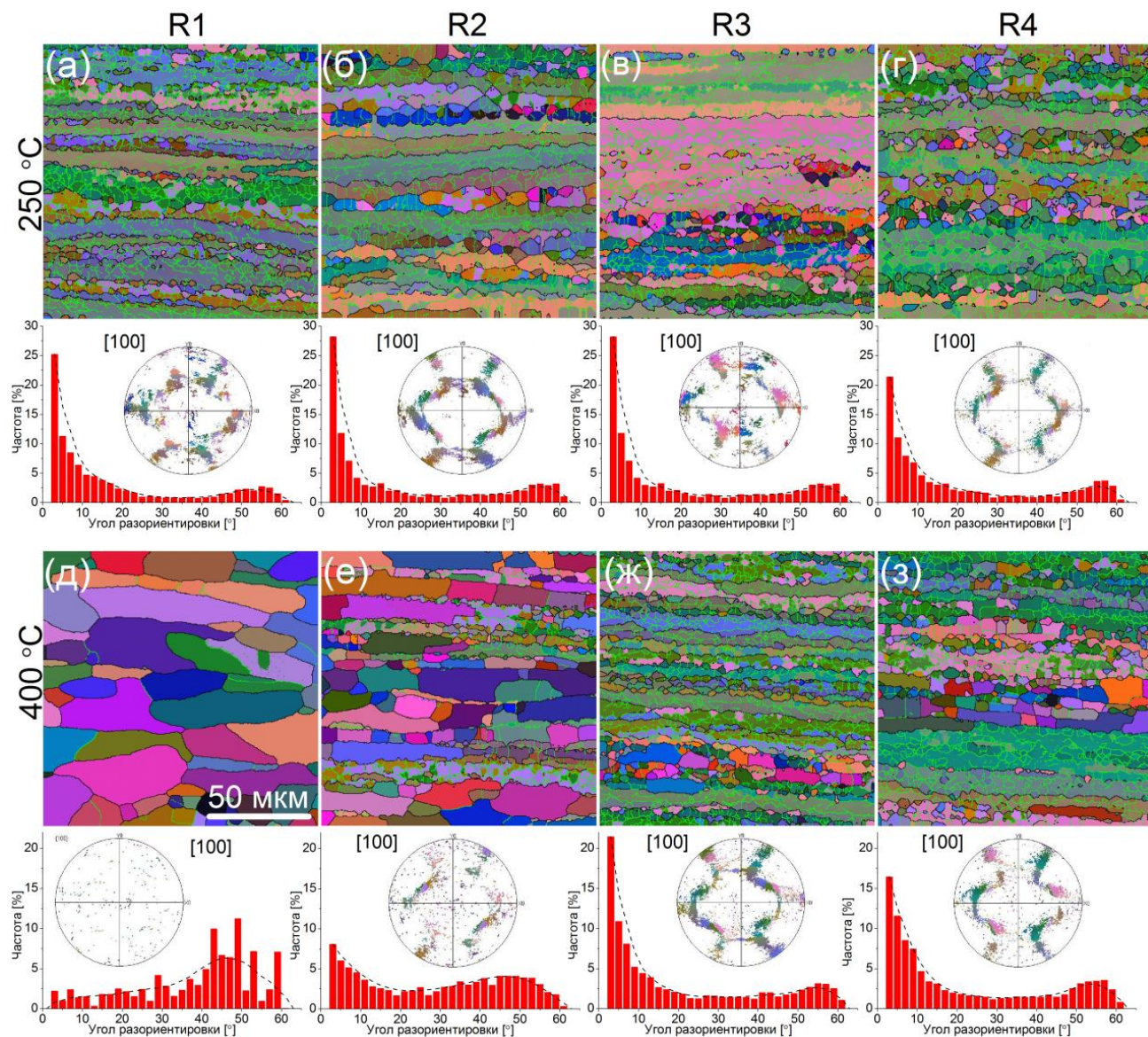


Рис.21 - Результаты EBSD-анализа после 30 мин отжига при 200 °С (а-г) и 400 °С (д-з) для технологий R1(а, д), R3(б, е), R4(в, ж), R4(г, з).

Таблица 4 – Данные EBSD анализа после 30 мин отжига при 250 °С и 400 °С.

Температура отжига листов	250 °С				400 °С			
Режим	R1	R2	R3	R4	R1	R2	R3	R4
Доля рекристаллизованного объема, [%]	1,0	0,3	0,2	1,1	99,7	61,3	9,1	18,0
Слабдеформированный объем, [%]	77,5	85,0	95,6	84,0	0,3	35,8	80,8	76,9
Деформированный объем, [%]	21,5	14,7	4,2	14,9	0	2,9	10,1	5,1
Средний угол разориентировки, [°]	9	9	9	10	42	31	11	12

3.5 Анализ влияния термической обработки на механические свойства листов

3.5.1 Анализ результатов испытаний на одноосное растяжение

Механические испытания на одноосное растяжение проведены для сравнения влияния режимов термообработки на механические свойства образцов при комнатной температуре (таблица 5). Перед испытанием холоднодеформированные образцы подвергали смягчающему отжигу в течение 30 мин при температуре 250 °С. Минимальные значения предела текучести и временного сопротивления разрыву были получены при испытании образцов, предварительно обработанных по режиму R1. Увеличение температуры гомогенизации с 360 до 420 °С при времени выдержки 8 ч незначительно повышает прочностные показатели (режим R2). При этом, двухступенчатый режим R4 обеспечивает значения $\sigma_{0,2}$ и σ_B 217 ± 2 МПа и 280 ± 1 МПа, соответственно. Максимальные прочностные показатели наблюдаются после обработки по режиму R4, обеспечивающему и максимум твердости при гомогенизации. Увеличение продолжительности первой ступени до 32 ч приводит к повышению $\sigma_{0,2}$ и σ_B приблизительно на 20 МПа по сравнению с режимом R3. При этом, режимы обработки практически не сказываются на показателе относительного удлинения. Необходимо также отметить, что выдержка в коррозионно-агрессивной среде не снижает механические свойства образцов, обработанных по режиму R4.

Таблица 5 – Механические свойства листов после 30 мин отжига при 250 °С.

Режим	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
R1	188±6	254±4	14±1
R2	196±5	260±4	21±7
R3	217±2	280±1	17±7
R4	240±3	300±2	19±2
R4 + коррозионный тест	238±6	296±2	11±1

3.5.2 Расчет вклада частиц Al_3Zr в величину предела текучести

Если принять, что при кристаллизации весь Zr входил в твердый раствор, а после гомогенизации по режиму 360 °С, 32 ч + 420 °С, 4 ч полностью выделяется из раствора с образованием дисперсоидов Al_3Zr , то их объемная доля ϕ должна составить 0,003. При среднем диаметре D_s выделений равном 6,9 нм их вклад в величину предела текучести согласно выражениям (4) и (5) должен составить $\Delta\sigma_{or} = 119$ МПа при $M=3$ (в зависимости от типа текстуры возможны отклонения от указанного значения). Учитывая данные, полученные в работах [138 144], 3 мас. % Mg обеспечивает твердорастворное упрочнение равное 50 МПа ($\sigma = 13,6 C_{Mg}$). Таким образом, вклад дисперсоидов в упрочнение приблизительно в 2,5 раза превышает вклад от твердорастворного упрочнения и составляет около 50 % от экспериментально определенной величины предела текучести. Величина вклада субзерен и дислокаций в предел текучести должна составить разность между экспериментально полученным значением и суммой рассчитанных вкладов от частиц и твердорастворного упрочнения. Таким образом, его величина должна составить около 70 МПа.

3.6 Анализ показателей сверхпластичности сплава Al-Mg-Zr

Проанализировано влияние режимов отжига слитков на показатели сверхпластичности. При обработке по одноступенчатым режимам в интервале скоростей деформации $1 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и температуре 480 °С сплав проявляет удлинение 150-170 %, т.е. не сверхпластичен. Использование двухступенчатого режима R3 приводит к повышению удлинения до 230-250 %. Режим R4, соответствующий максимуму твердости, обеспечивает удлинение 320-370 %. Таким образом, увеличение плотности дисперсоидов при двухступенчатой обработке обеспечивает сверхпластичное состояние сплаву.

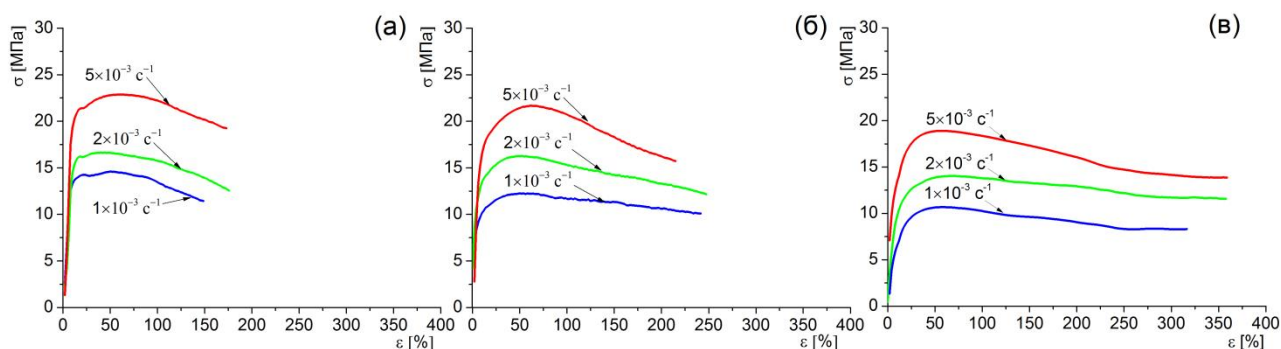


Рис.22 - Кривые напряжение-деформация при испытании на одноосное растяжении образцов, предварительно обработанных по технологиям R1 (а), R3 (б), R4 (в) в интервале постоянных скоростей деформации от 1×10^{-3} до $5 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

Для режима R4 показатели сверхпластичности были исследованы в интервале температур от 440 до 520 °С при скоростях деформации $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$. Кривые зависимостей напряжения течения от деформации представлены на Рис.23. Напряжение течения закономерно снижается при увеличении температуры и уменьшении скорости деформации. Максимальные значения напряжения в выбранном температурно-скоростном диапазоне варьируются от 7 до 33 МПа. На кривых деформации наблюдается динамическое разупрочнение. При этом увеличение скорости деформации и снижение температуры способствуют усилению разупрочнения. Величина показателя m уменьшается с увеличением скорости деформации с 0,4-0,5 при скорости деформации $1 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ до 0,30-0,35 в интервале $(0,5-1) \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$.

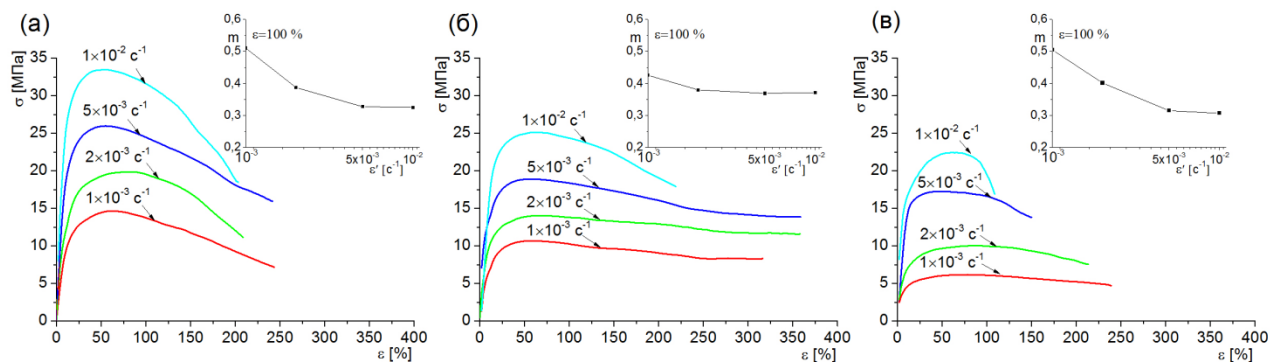


Рис.23 - Кривые напряжение-деформация при испытании на одноосное растяжение при температуре 440 °С (а), 480 °С (б), 520 °С (в) в интервале постоянных скоростей деформации от 1×10^{-3} до $1 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$; во вставках приведены зависимости показателя m от скорости деформации.

Микроструктура деформированных при температуре 480 °С образцов представлена на Рис.24. Рекристаллизованные зерна со средним размером $5,6 \pm 1,0$ мкм и $6,5 \pm 1,0$ мкм наблюдаются после деформации со скоростями 1×10^{-3} (Рис.24 а) и 2×10^{-3} с⁻¹ (Рис.24 б), соответственно

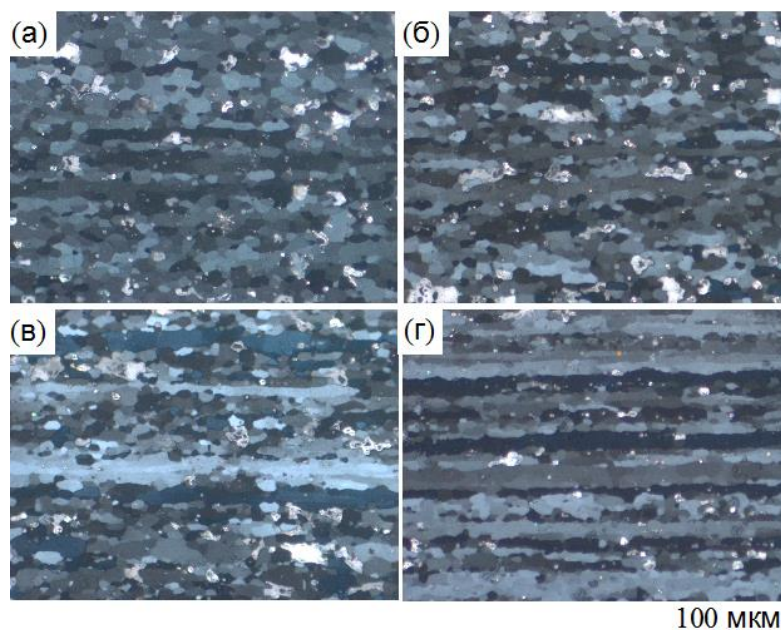


Рис.24 - Зеренная структура рабочей части образцов после деформации до разрушения при температуре 480 °С и постоянных скоростях 1×10^{-3} с⁻¹ (а), 2×10^{-3} с⁻¹ (б) 5×10^{-3} с⁻¹ (в) и 1×10^{-2} с⁻¹ (г) (Поляризованный свет, СМ)

Повышенная скорость деформации обеспечивает формирование частично рекристаллизованной структуры даже после 370 и 200 % деформации при скоростях 5×10^{-3} (Рис.24 в) и 1×10^{-2} с⁻¹ (Рис.24 г), соответственно. Доля рекристаллизованного объема снижается с увеличением скорости деформации с 5×10^{-3} с⁻¹ до 1×10^{-2} с⁻¹. Таким образом, очевидно, что в процессе сверхпластической деформации происходит динамическая рекристаллизация и напряжение течения снижается в начале стадии устойчивого течения при скоростях $(1-2) \times 10^{-3}$ с⁻¹, а затем не изменяется. Динамическая рекристаллизация не заканчивается до момента разрушения при скорости деформации 1×10^{-2} с⁻¹, что, скорее всего, является причиной разупрочнения вплоть до разрушения.

Максимальное удлинение до разрушения составило 370 % при температуре 480 °С в интервале скоростей деформации от 2×10^{-3} до 5×10^{-3} с⁻¹. Средняя величина показателя

скоростной чувствительности m составила 0,4 в интервале величин деформации 30-150 %. Удлинение в 200 % было достигнуто при $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, что является достаточным для СПФ простых деталей, и предположительно, может обеспечить сохранение плакирующего слоя после формовки при повышенных скоростях.

Выводы по главе 3

1. Проведено сравнение процессов распада твердого раствора в сплаве Al-3,0 масс.%Mg-0,25 масс.% Zr посредством просвечивающей электронной микроскопии и анализа кинетических кривых твердости после одноступенчатого и двухступенчатого отжигов слитка. Установлено, что как прерывистый, так и непрерывный механизмы распада возможны в исследованном сплаве со сравнительно низким содержанием циркония.
2. Стержнеобразные когерентные выделения фазы Al_3Zr со структурным типом L1_2 , образованные по прерывистому механизму, а также слабый упрочняющий эффект наблюдаются после одноступенчатой обработки при 360 °C с временем выдержки менее 32 ч и при 420 °C при выдержке до 130 ч. Отжиг при 420 °C обеспечивает прерывистый и непрерывный распад с формированием двух типов выделений фазы Al_3Zr : вытянутые частицы сгруппированные в веерообразные скопления и компактные дисперсоиды среднего размером менее 17 нм.
3. Веерообразные выделения типичные для прерывистого распада не выявлены методом просвечивающей электронной микроскопии после двухступенчатого отжига, что позволяет полагать, что механизм распада меняется с прерывистого при одноступенчатом отжиге на полностью непрерывный при двухступенчатой обработке.
4. Установлено, что двухступенчатая термическая обработка ускоряет процесс распада твердого раствора в сравнении с одноступенчатыми режимами, позволяя за то же время достичь более высоких величин твердости и плотности распределения дисперсоидов фазы Al_3Zr . Максимальный прирост твердости был достигнут двухступенчатым способом термообработки: 360 °C (время выдержки 32 ч - 130 ч) с последующей второй ступенью при 420°C (время выдержки 4 - 32 ч) благодаря формированию высокой плотности равномерно распределенных дисперсоидов когерентной фазы Al_3Zr со средним размером $6,9 \pm 0,2$ нм.
5. Результаты анализа твердости, ТЗВТ и микроструктуры показали, что использование двухступенчатого отжига обеспечивает повышение термической стабильности

структуры по сравнению с одноступенчатыми режимами отжига. Практически нерекристаллизованная структура сохраняется после отжига в интервале температур 440-520 °С образцов, подвергнутых гомогенизации по режиму (360 °С, 32 ч + 420 °С, 4 ч), горячей прокатке и холодной прокатке на 65 %.

6. Двухступенчатая обработка обеспечивает более высокие показатели прочности листов по сравнению с одноступенчатыми режимами без снижения пластичности. Максимальные значения были получены после предварительной обработки по режиму 360 °С, 32 ч + 420 °С, 4 ч и составили: предел текучести - 240 ± 3 МПа, предел прочности - 300 ± 2 МПа и относительное удлинение 19 ± 2 %.
7. Двухступенчатый режим (360 °С, 32 ч + 420 °С, 4 ч) обработки обеспечивает сверхпластичное состояние в сплаве Al – 3 масс % Mg – 0,25 масс. % Zr в интервале температур 440-520 °С и скоростей 1×10^{-3} - 1×10^{-2} с⁻¹. Максимальное удлинение до разрушения составляет 370 % при температуре 480 °С и скоростях деформации $(0,2-5) \times 10^{-2}$ с⁻¹.
8. Показано, что в процессе сверхпластической деформации листов сплава происходит динамическая рекристаллизация, приводящая к разупрочнению в процессе деформации, при этом, при скоростях деформации $(1-2) \times 10^{-3}$ с⁻¹ формируется полностью рекристаллизованная структура со средним размером зерна 5-6 мкм, а при скоростях $(0,5-1) \times 10^{-2}$ с⁻¹ частично нерекристаллизованная структура сохраняется до разрушения при 200-350%.

Глава 4. Влияние Sc, Mn и Er на распад твердого раствора при отжиге слитка и свойства листов сплава Al-3Mg-(0,2-0,3)Zr

4.1 Исследование влияния совместной добавки Sc и Zr

4.1.1 Анализ твердости при отжиге

Сплав Al-3Mg-0,2Zr-0,1Sc, близкий по суммарной атомной концентрации малых добавок к сплаву Al-3Mg-0,25Zr был выбран для сравнительного анализа влияния Zr и Sc на упрочнение при распаде пересыщенного твердого раствора. Добавка скандия в сплаве Al-Mg-Zr-Sc не обеспечивает принципиальных структурных отличий в литом и гомогенизированном состояниях по сравнению со сплавом Al-Mg-Zr (Рис.5, глава 1) при анализе в СЭМ. Концентрацию элементов в твердом растворе после кристаллизации определяли методом микрорентгеноспектрального анализа и она составила 3 масс.%, 0,2 масс. %, и 0,1 масс. % для Mg, Zr и Sc, соответственно. Твердость сплава в литом состоянии составила 50 ± 2 HV, что эквивалентно сплаву Al-3Mg-0,25Zr в литом состоянии (Рис.25). В процессе одноступенчатого отжига при $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается резкое упрочнение сплава в первый час выдержки. Твердость при этом повышается до 61 ± 1 HV и во время дальнейшей выдержки меняется незначительно. После 8 ч отжига значение твердости достигает 63 ± 1 HV и при дальнейшей выдержке остается постоянным.

Повышение температуры до $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ не сказывается качественно на характере кривой твердости. Однако, максимальное значение твердости значительно ниже, чем при $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ и составляет всего 54 ± 3 HV.

Отжиг при $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующей выдержкой на второй ступени при $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ обеспечивает значение максимума твердости равное 65 ± 1 HV. При этом, позволяя достичь несколько более высокого максимального значения, вторая ступень слабо сказывается на кинетике упрочнения. Данный феномен связан с тем, что коэффициент диффузии Sc в алюминии значительно выше по сравнению с коэффициентом диффузии Zr. По данным работы [198] при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ $D_{\text{Sc}} = 1,98 \times 10^{-17} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$, а $D_{\text{Zr}} = 1,20 \times 10^{-20} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$. Повышенная диффузионная подвижность скандия по сравнению с цирконием способствует ускорению процесса распада твердого раствора, однако не приводит к существенному увеличению абсолютных значений твердости.

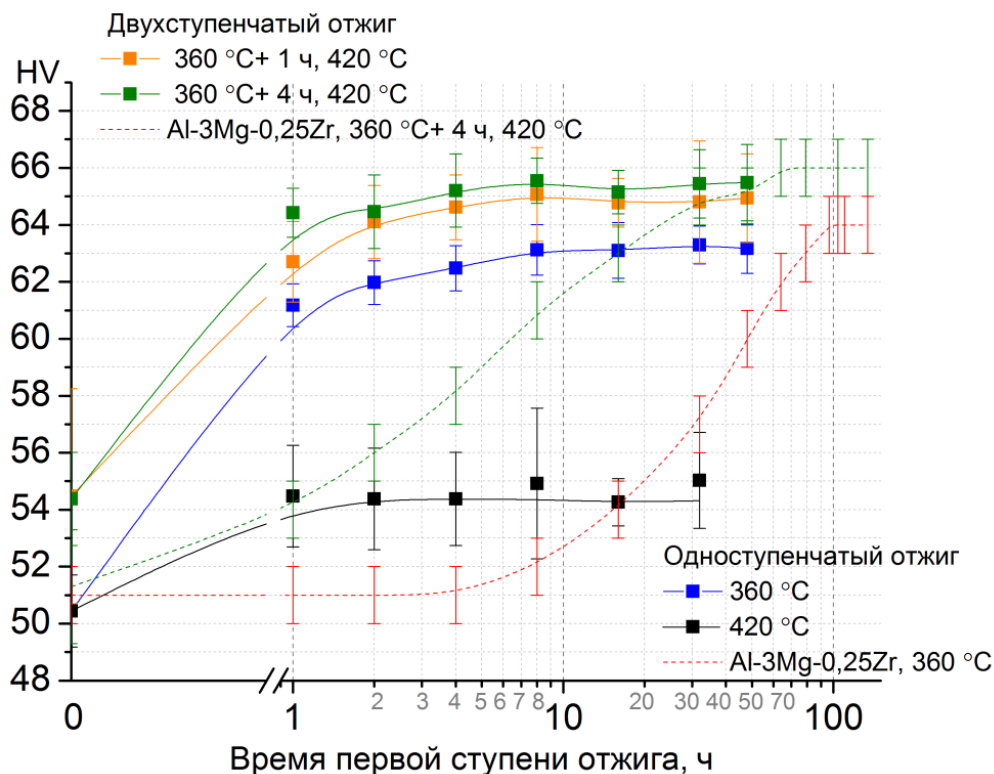


Рис.25 - Зависимость твердости от времени отжига на первой ступени при 360 °C (синяя кривая) и 420 °C (черная кривая); зависимость твердости от времени отжига на первой ступени при 360 °C для двухступенчатого режима термообработки (360 °C + 420 °C для 1 ч (оранжевая кривая) и 4 ч (зеленая кривая). Пунктирные линии принадлежат сплаву Al-Mg-Zr, проанализированному в главе 3.

4.1.2 Анализ микроструктуры

Микроструктура сплава проанализирована методом ПЭМ после 8 ч отжига при температуре 360 °C (Рис.26). В микроструктуре наблюдаются компактные дисперсоиды $L1_2$ фазы $Al_3(Sc,Zr)$ с размером $10,8 \pm 0,5$ нм. Дисперсоиды когерентны алюминиевой матрице, что подтверждается наличием контраста Эшби-Брауна и сверхструктурных рефлексов на дифрактограмме (Рис.26 в). Кроме компактных частиц также обнаружены веерообразные выделения по границам зерен, являющиеся продуктами прерывистого распада.

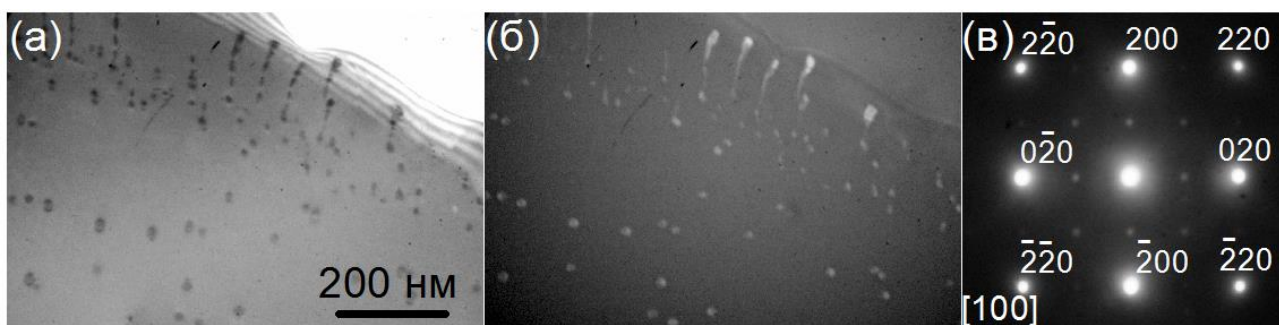


Рис.26 – ПЭМ-структура сплава Al-Mg-Zr-Sc после 8 ч отжига при 360 °С,
(а) – светлопольное изображение, (б) – темнопольное изображение, (в) - микродифракция

4.1.3 Анализ микроструктуры и механических свойств.

На Рис.27 представлена структура листов после отжига при 520 °С в течение 20 мин. Как одноступенчатый режим обработки, так и двухступенчатый режим обеспечивают практически не рекристаллизованную структуру при данных условиях – отдельные равноосные зерна выявляются в теле деформированных зерен. Стоит отметить, что признаки начала рекристаллизации также наблюдали после отжига при 520 °С в образцах сплава Al-3Mg-0,25Zr, обработанных по режиму, обеспечивающему максимальную плотность дисперсоидов. При этом, зеренная структура остается практически не рекристаллизованной.

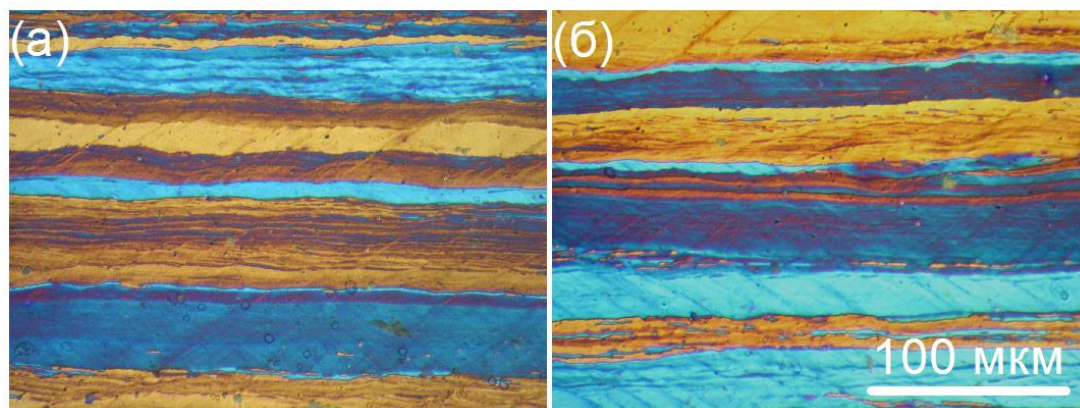


Рис.27 - Микроструктура листов сплава Al-3Mg-0,2Zr-0,1Sc предварительно отожженного по одноступенчатому режиму при 360 °С (8 ч) (а) и по двухступенчатому режиму 360 °С (8 ч) и 420°С (1 ч) (б) после 30 мин отжига при 520 °С (ОМ, поляризованный свет).

Результаты испытаний на одноосное растяжение при комнатной температуре образцов сплава Al-3Mg-0,2Zr-0,1Sc прокатки и смягчающего отжига при 250 °С в течение 30 мин представлены в таблице 6. Предел текучести и временное сопротивление разрыву образцов

предварительно обработанных по одноступенчатому режиму (360 °С, 8 ч) составляют 226±8 и 283±6 МПа, соответственно, что незначительно ниже, чем в случае двухступенчатого режима (360 °С, 8 ч + 420 °С, 4 ч), значения перекрываются в пределах доверительных интервалов.

Таблица 6 – Механические свойства листов сплава Al-3Mg-0,2Zr-0,1Sc в сравнении со сплавом Al-3Mg-0,25Zr после 30 мин отжига при 250 °С.

Сплав	Режим	$\sigma_{0,2}$, [МПа]	σ_B , [МПа]	δ , [%]
Al-3Mg-0,2Zr-0,1Sc	360 °С, 8 ч	226±8	283±6	8±2
Al-3Mg-0,2Zr-0,1Sc	360 °С, 8 ч + 420 °С, 1 ч	230±5	295±6	7±1
Al-3Mg-0,25Zr	360 °С, 32 ч + 420 °С, 4 ч	240±3	300±2	19±2

По результатам анализа механических свойств, можно утверждать, что добавка скандия не дает явных преимуществ по сравнению с добавкой циркония для повышения механических свойств листовых заготовок (Таблица 6). Напротив, при большей суммарной атомной концентрации скандия и циркония сплав Al-3Mg-0,2Zr-0,1Sc имеет меньшие прочностные характеристики по сравнению со сплавом Al-3Mg-0,25Zr при равном содержании магния в растворе. Таким образом, для исследуемого сплава добавка 0,25Zr может оказывать эквивалентный 0,1Sc и 0,2Zr упрочняющий эффект при правильно выбранной технологии термической обработки. Меньшая диффузионная подвижность атомов Zr по сравнению со Sc требует более продолжительной и ступенчатой термической обработки для выделения $L1_2$ дисперсоидов фазы Al_3Zr . Добавка скандия позволяет сократить время термообработки, однако двухступенчатая обработка в этом случае не дает существенного преимущества в кинетике упрочнения, хотя и обеспечивает несколько большие значения твердости, что может быть обусловлено довыделением атомов Zr из твердого раствора. Нельзя, однако, исключать, что для обеспечения более высоких величин прочности в сплавах со скандием может требоваться отжиг при еще более низких температурах.

4.1.4 Расчет вклада частиц $Al_3(Sc,Zr)$ в величину предела текучести

Если принять, что при кристаллизации Zr и Sc полностью входят в твердый раствор, а после гомогенизации полностью выделяется из раствора с образованием дисперсоидов

$\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$, то их объемная доля ϕ должна составить 0,005. При среднем диаметре D_s выделений равном 10,8 нм их вклад в величину предела текучести согласно выражениям (4) и (5) должен составить $\Delta\sigma_{\text{от}} = 112$ МПа при $M=3$ (в зависимости от типа текстуры возможны отклонения от указанного значения). Твердорастворное упрочнение при 3 масс.% Mg в растворе составляет 50 МПа ($\sigma = 13,6 C_{\text{Mg}}$) [138, 144]. Таким образом, вклад дисперсоидов в упрочнение приблизительно в 2,5 раза превышает вклад от твердорастворного упрочнения и составляет около 50 % от экспериментально определенной величины предела текучести. Величина вклада субзерен и дислокаций в предел текучести должна составить разность между экспериментально полученным значением и суммой рассчитанных вкладов от частиц и твердорастворного упрочнения. Таким образом, его величина должна составить около 70 МПа.

4.1.5 Анализ показателей сверхпластичности.

Для определения показателей сверхпластичности сплав $\text{Al-3Mg-0,2Zr-0,1Sc}$ обработанный по одноступенчатому режиму (360 °С, 8 ч) был испытан на одноосное растяжение при температурах 440 °С (Рис.29а), 480 °С (Рис.29 б) и 520 °С (Рис.29 в) в интервале скоростей деформации от 1×10^{-3} до 1×10^{-2} с⁻¹. Напряжение течения находится в интервале от 41 до 11 МПа при 440 °С в зависимости от скорости деформации. Увеличение температуры приводит к закономерному снижению напряжения до величин 21-3,5 МПа в том же диапазоне скоростей деформации. Величина показателя m варьируется в интервале 0,3 до 0,5. Величины удлинений мало зависят от скорости деформации. При 440 °С удлинения составляют 190-210 %, при 480 °С – 190-250 %, а при 520 °С – 240-270 %. Максимальное удлинение в 270 % наблюдалось при скорости деформации 1×10^{-2} с⁻¹ и температуре 520 °С. Двухступенчатый отжиг не приводит к существенным изменениям показателей сверхпластичности сплава. Таким образом, сплав $\text{Al-3Mg-0,2Zr-0,1Sc}$ является сверхпластичным, однако по показателям удлинения уступает сплаву Al-3Mg-0,25Zr , в котором максимальное удлинение составило 370 % при температуре 480 °С и скорости деформации $(2-5) \times 10^{-3}$ с⁻¹.

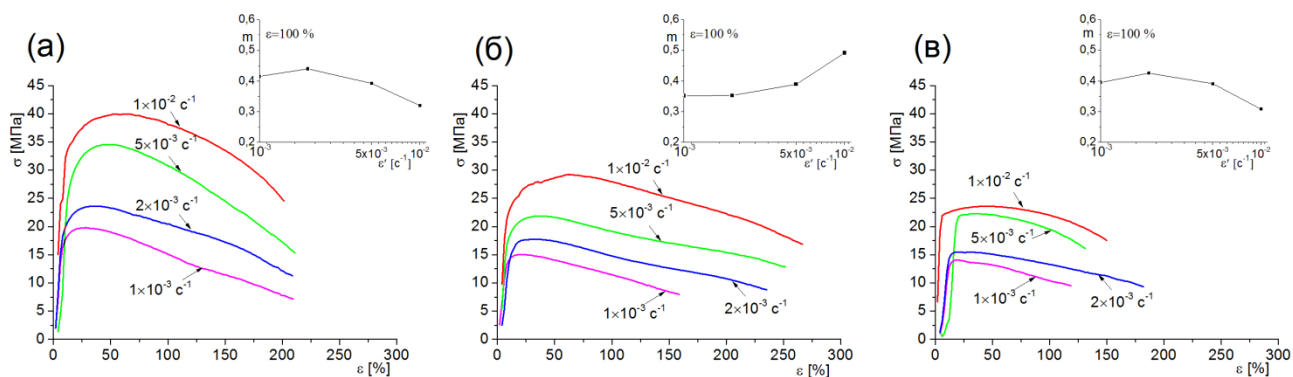


Рис.28 - Кривые зависимостей напряжение-деформация при растяжении с постоянными скоростями образцов сплава Al-3Mg-0,2Zr-0,1Sc при температурах (а) 440 °С, (б) 480 °С, (в) 520 °С; во вставках приведены зависимости показателя m от скорости деформации.

4.2 Анализ влияния совместной добавки Mn и Zr

4.2.1 Анализ структуры в литом и гомогенизированном состояниях

Для сравнения также был получен сплав Al-3Mg-1,0Mn без циркония. В литом состоянии было обнаружено небольшое количество первичных выделений Mn-содержащей фазы в сплавах Al-3Mg-1,0Mn и Al-3Mg-1,2Mn-0,3Zr (Рис.29). При больших увеличениях отожжённых образцов (Рис.29 б, в) наблюдаются светлые включения, вероятно, Mn-содержащих дисперсоидов. Объемная доля первичных выделений не превышала 2 %. После гомогенизации в течение 8 ч при 360 °С полностью устраняется дендритная ликвация, о чем свидетельствуют полученные методом СЭМ-ЭДС карты распределения Mg и Al в литом и гомогенизированном состояниях (Рис.29 д, е).

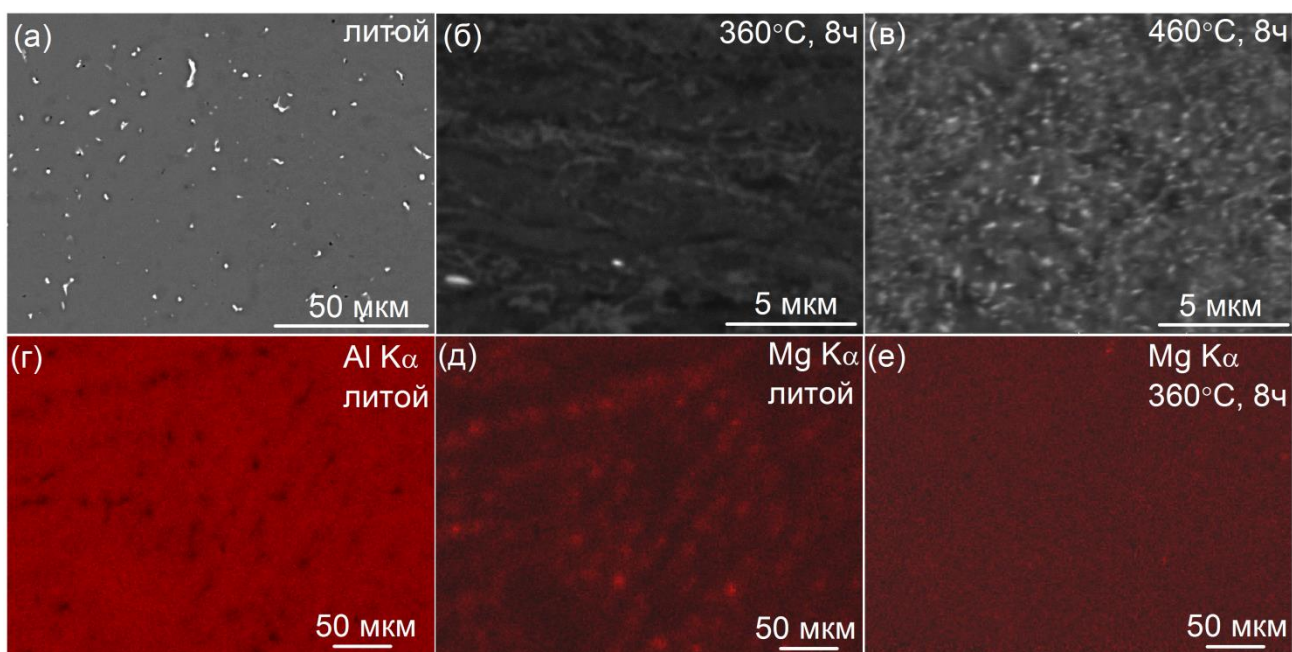


Рис.29 - Изображения, полученные в отраженных электронах (а-в) и методом СЭМ-ЭДС (г - е) для сплава Al-Mg-Mn в литом состоянии (а, г, д) и после 8 ч гомогенизации при 360 (б, е) и 420 °С (в).

4.2.2 Анализ твердости при одноступенчатом отжиге.

В литом состоянии сплав Al-Mg-Mn имеет твердость равную $62,5 \pm 2$ HV (Рис.30 а), что выше, чем для сплава Al-Mg-Zr. Отжиг сплава при температуре 360 °С обеспечивает непрерывный рост твердости в течение первых 16 ч. Достигнув максимального значения равного 69 ± 1 HV рост твердости прекращается и при дальнейшей выдержке твердость не изменяется. Увеличение температуры отжига до 420 °С практически не влияет на кинетику упрочнения в течение первых 16 ч по сравнению с отжигом при 360 °С. Однако, после достижения максимума, равного 69 ± 1 HV начинается разупрочнение. После 48 ч выдержки разупрочнение прекращается, и твердость выходит на постоянный уровень, равный 64 ± 2 HV. При увеличении температуры до 460 °С роста твердости практически не наблюдается. После непродолжительного разупрочнения, кривая выходит на постоянный уровень, составляющий 62 ± 2 HV через 32 ч отжига.

Твердость сплава Al-Mg-Mn с добавкой Zr в литом состоянии составляет 61 ± 3 HV (Рис.30 в), что совпадает в пределах доверительного интервала со сплавом без добавки Zr. Выдержка при 360 °С приводит к упрочнению, которое сначала выражено слабо, а после 4 ч интенсифицируется. Рост твердости продолжается в течение 48 ч после начала отжига, после чего кривая выходит на постоянный уровень, составляющий 79 ± 2 HV. При температуре

420 °С через 16 ч твердость увеличивается до 71 ± 2 HV , а затем слабо меняется даже через 64 ч отжига.

Так же как и в случае со сплавом без добавки Zr отжиг при 460 °С не обуславливает значительного упрочнения, достигнув максимума, твердость слабо снижается до 62 ± 1 HV через 48 ч отжига.

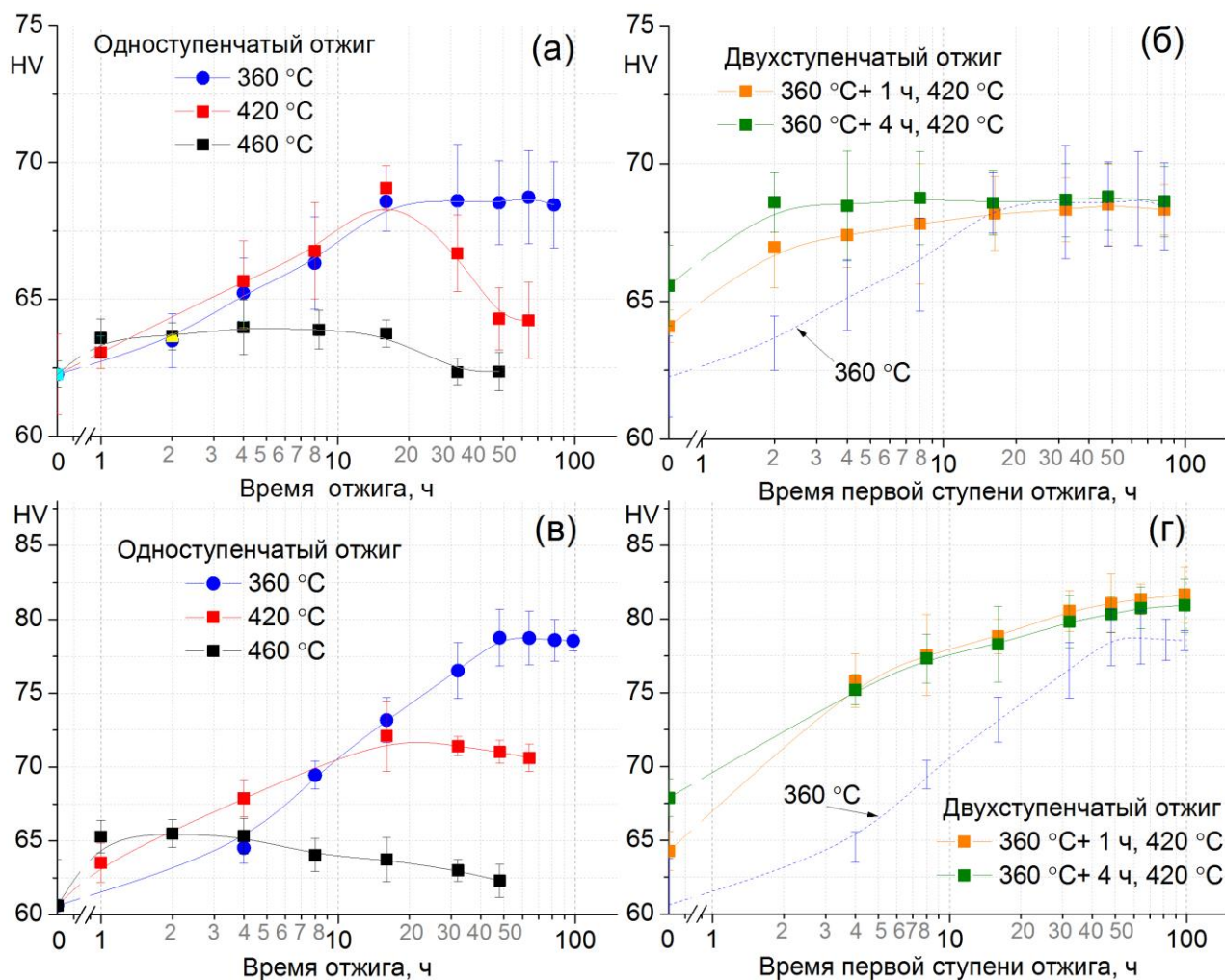


Рис.30 - Зависимость твердости сплавов Al-Mg-Mn (а, б) и Al-Mg-Mn-Zr (в, г) от времени отжига при одноступенчатой выдержке (а, в) и от времени первой ступени при 360 °С для двухступенчатых режимов (б, в); пунктир на рисунках (б) и (г) - одноступенчатый отжиг соответствующих сплавов при 360 °С - приведен для сравнения.

4.2.3 Анализ твердости при двухступенчатом отжиге

Для анализа влияния двухступенчатого отжига, предварительно отожженные при 360 °С образцы сплавов Al-Mg-Mn и Al-Mg-Mn-Zr были подвергнуты выдержке при температуре 420 °С в течение 1, 4 и 8 ч (Рис.30 б, г).

Как видно из графика, максимум твердости 69 ± 2 HV в сплаве Al-Mg-Mn может быть достигнут после 2 ч отжига при 360 °С с последующей выдержкой при 420 °С в течение 8 ч. Это эквивалентно максимальному значению (69 ± 1 HV), наблюдаемому при одноступенчатой выдержке данного сплава в течение 16 ч при 360 °С или 420 °С.

В сплаве с добавкой Zr также наблюдается интенсификация упрочнения при воздействии второй высокотемпературной ступени отжига. Максимум твердости достигается после 32 ч при 360 °С с последующей выдержкой при 420 °С в течение 1 ч и составляет 80 ± 2 HV. Однако, после выдержки по режиму 360 °С (16 ч) + 420 °С (1 ч) твердость составила 79 ± 2 HV, что эквивалентно максимальному значению при одноступенчатом отжиге (360 °С, 48 ч). При увеличении продолжительности второй ступени до 4 ч существенного прироста твердости не наблюдали.

4.2.4 ПЭМ анализ сплава Al-Mg-Mn.

Равноосные частицы с размером 17-70 нм гетерогенно зарождаются на дислокациях после отжига при 360 °С в течение 16 ч (Рис.31). Дифракционная картина, полученная от скоплений частиц (Рис.31в,е) соответствует симметрии второго (Рис.31в) и пятого (Рис.31е) порядка. Дифрактограммы подтверждают квазикристаллическую природу данных выделений [199]. Ось второго порядка икосаэдров расположена близко к оси $[1\ 1\ 0]$ алюминия согласно [132]. В работе [200], ось пятого порядка икосаэдра расположены близко к осям $[1\ 1\ 0]$ Al или $[3\bar{1}\bar{1}]$ Al. Ось зоны алюминия не идентифицирована из-за недостаточного количества видимых рефлексов (Рис.31 е). Результаты ПЭМ анализа при высоком разрешении (Рис.32) показали, что атомные плоскости алюминиевой матрицы частично переходят в плоскости частицы (Рис.32 б). У границ выделений наблюдался контраст Эшби-Брауна [175] (Рис.33). Контраст Эшби-Брауна и упорядоченное расположение рефлексов на дифрактограмме свидетельствуют о частичной когерентности квазикристаллов и алюминиевой матрицы. Параметр несоответствия г.ц.к. решетки алюминия и квазикристаллических фаз составляет всего несколько процентов, что дает основание считать межфазную границу частично-когерентной [201]. По данным ЭДС (Рис.32в), частицы содержат 89–92 ат.% Al и 7–10 ат.% Mn. Квазикристаллическая I-фаза содержит 84 ат.% Al, 4.5 ат.% Si и 11.5 ат.% Mn, а ее

стехиометрия близка к $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ фазе [125]. Кремний не был обнаружен в квазикристаллических выделениях из-за низкого содержания кремния в сплаве. Можно предположить, что присутствие кремния не является необходимым для зарождения квазикристаллов при термической обработке пересыщенного твердого раствора. Стехиометрия фазы не может быть точно идентифицирована по результатам ПЭМ-ЭДС-анализа, так как дисперсоиды имеют малый размер, вследствие чего величина сигнала от Al матрицы может быть завышена. При этом было установлено, что частицы квазикристаллической фазы могут выделяться гетерогенно на дислокациях в литом сплаве Al-Mg-Mn с содержанием 1 масс% Mn в твердом растворе.

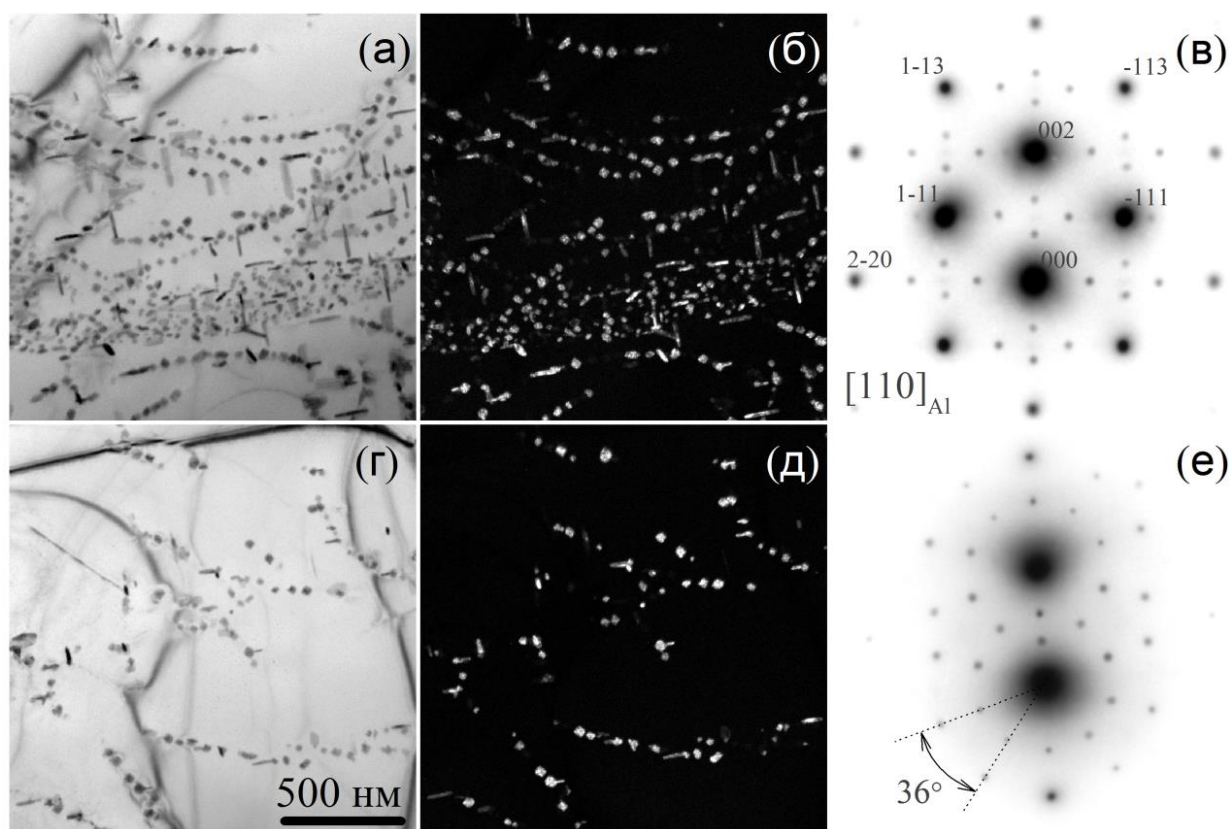


Рис.31 – Частицы квазикристаллической фазы и соответствующие микродифракции в осях зоны 2 (а-в), и 5 (г-е) порядка для образцов из сплава Al-Mg-Mn после обработки по режиму R1; (а, г)- светлое поле, (б, д) – темное поле, (в, е) – соответствующие микродифракции.

Гетерогенное зарождение квазикристаллов на границах зерен было предложено Охаси и др. [202]. Авторы вышеупомянутого исследования предположили, что границы зерен

имеют ближний икосаэдрический порядок и способствуют зарождению квазикристаллов. В исследованном сплаве Al-Mg-Mn дислокации играют важную роль в зарождении квазикристаллической фазы

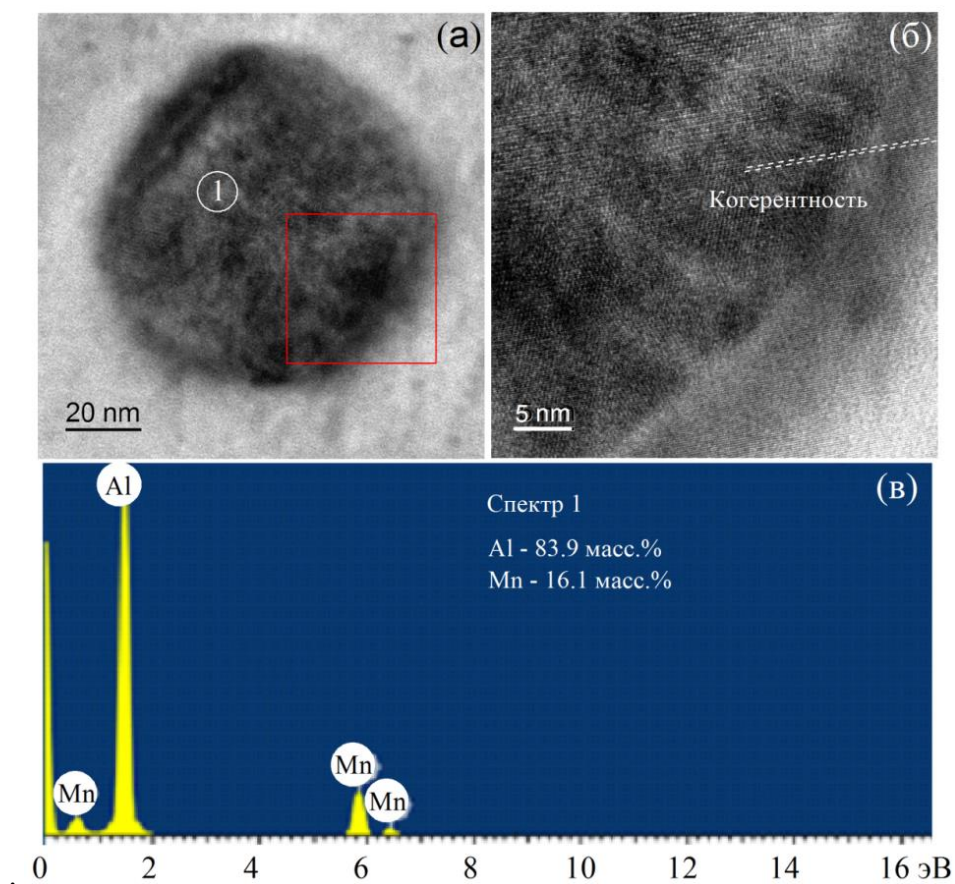


Рис.32 –ПЭМ структура сплава Al-Mg-Mn отожженного при 360 °С (16 ч) при высоком разрешении..

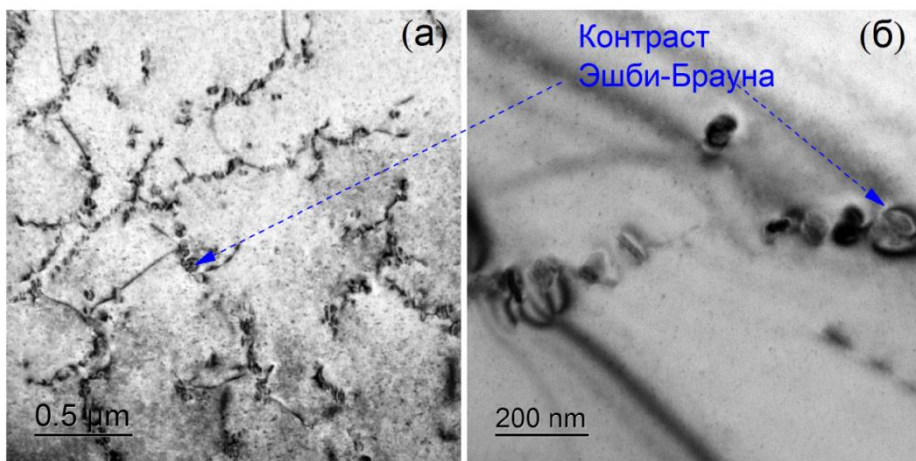


Рис.33 - ПЭМ структура сплава Al-Mg-Mn после отжига при 360 °С (16 ч).

Увеличение продолжительности отжига до 48 ч не приводит к существенным изменениям морфологии выделений (Рис.34 а). Компактные частицы несколько укрупняются до размеров 25-80 нм. Обнаружить дифракционные картины с осью зоны 2 или 5 порядка, подтверждающие их квазикристаллическую структуру при увеличении времени отжига не удалось.

После двухступенчатой обработки по режиму (2 ч, 360 °С + 8 ч, 420 °С), обеспечивающему максимальное упрочнение, размер компактных выделений составляет 20-80 нм. Обнаруживаются дисперсоиды стержнеобразной формы, размер которых составляет 100-220 нм в продольном и 20-60 нм в поперечном сечениях (Рис.34 б).

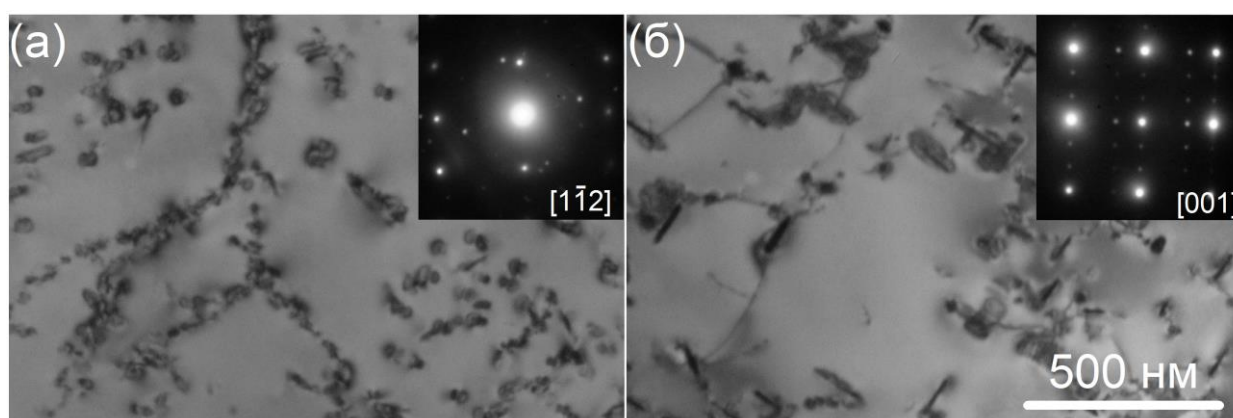


Рис.34 – ПЭМ структура (светлое поле) и соответствующие микродифракции образцов сплава Al-Mg-Mn после обработки по режимам (360 °С, 48 ч) (а) и (2 ч, 360 °С + 8 ч, 420 °С) (б).

4.2.5 ПЭМ анализ сплава Al-Mg-Mn-Zr.

Гомогенизация при температурах 360 °С и 460 °С обеспечивает различные размер и распределение частиц (Рис.35 а-е). Низкие температуры гомогенизации приводят к образованию мелких частиц компактной морфологии с размером 20 – 70 нм, наиболее вероятно квазикристаллической *I*-фазы, которые зарождаются гетерогенно, главным образом на дислокациях (Рис.35 а, б, в). Подобные мелкие частицы, а так же более грубые частицы предположительно стабильной фазы Al_6Mn с размером 100 - 400 нм в продольном 30 - 70 нм в поперечном направлении образуются на дислокациях и в свободных от дислокаций участках после высокотемпературной гомогенизации при 460 °С (8 ч) (Рис.35 г, д).

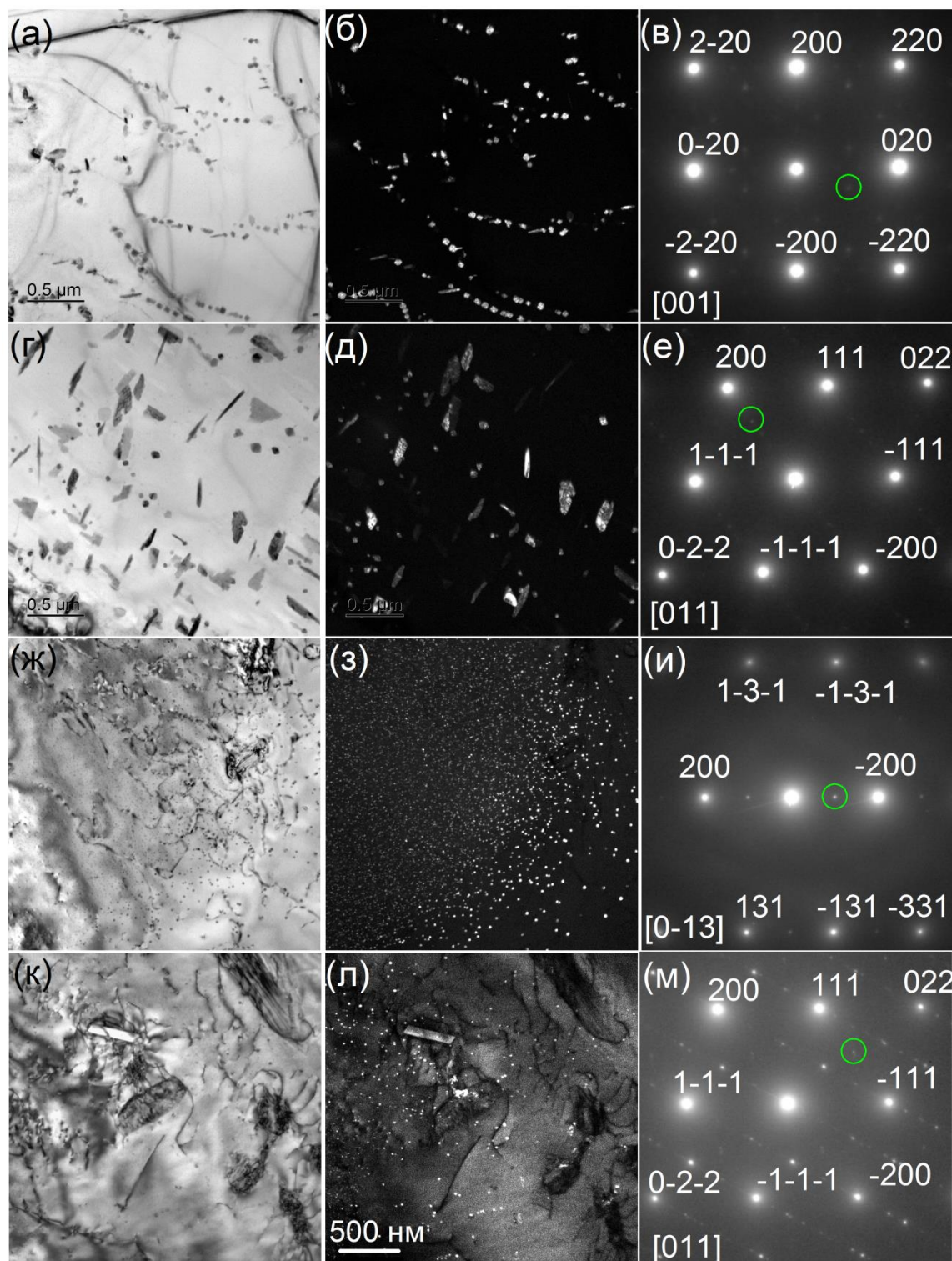


Рис.35 - ПЭМ структура сплава Al-Mg-Mn-Zr после отжига по режимам 360 °С, 8 ч (а, б, в), 460 °С, 8 ч (г, д, е), 360 °С, 48 ч (ж, з, и) и 360 °С, 32 ч + 420 °С, 4 ч °С (к, л, м), (а, г, ж, к) – светлое поле, (б, д, з, л) – темное поле, (в, е, и, м) – микродифракции; дифракционный рефлекс, из которого получено темнопольное изображение, помечен зеленой окружностью.

Типичные для Zr-содержащих алюминиевых сплавов $L1_2$ выделения фазы Al_3Zr не выявили в сплаве с добавкой марганца и циркония после гомогенизации по режимам (360 °C, 8 ч) и (460 °C, 8 ч). При этом цирконий не был обнаружен в марганецсодержащих выделениях. По результатам EDS анализа, твердый раствор в сплаве содержал 2,5 – 3,2 % Mg, 0,2-0,3 % Zr, 0,9 % Mn или 0,3 % Mn в зависимости от режима гомогенизации (Рис.36 в). Частицы содержали только Al и Mn (Рис.36 б). Использование высокого разрешения при анализе стержнеобразных частиц в ПЭМ позволяет обнаружить наличие в частицах участков с различной разориентировкой и, соответственно, разными межпоскостными расстояниями.

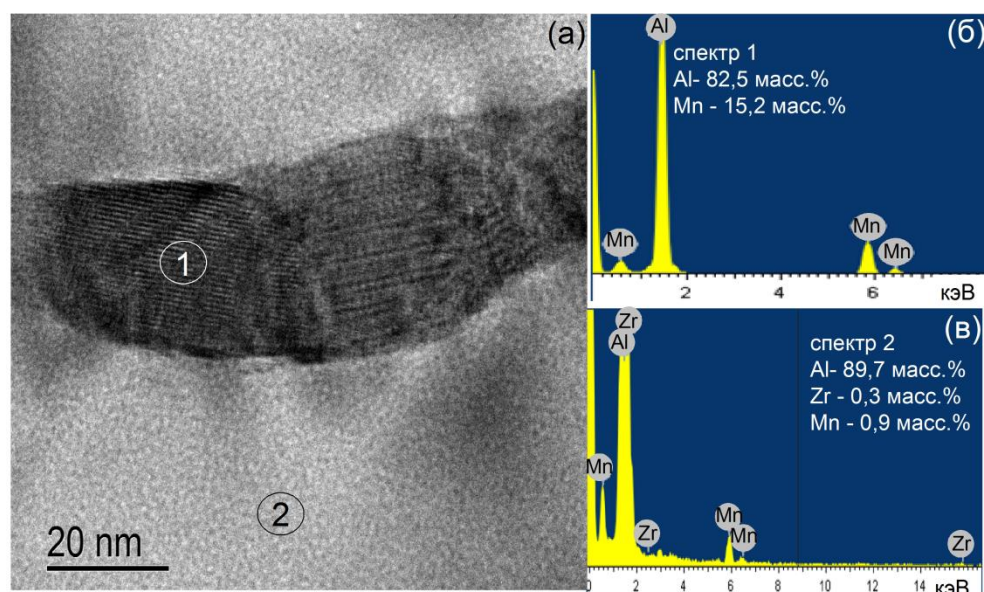


Рис.36 - Микроструктура полученная методом ПЭМ в высоком разрешении (а) и результаты ПЭМ-ЭДС анализа для сплава Al-Mg-Mn-Zr (а, б) после отжига 460 °C.

Большее количество Mn-содержащих дисперсоидов с размером 100-400 нм после гомогенизации при 460 °C подтверждает более полное прохождение распада пересыщенного раствора по сравнению с низкотемпературным режимом. Компактные когерентные частицы обнаружены после гомогенизации по обоим режимам, однако низкотемпературный режим обеспечивает большую плотность распределения частиц.

После обработки по режимам (360 °C, 48 ч) (Рис.36ж-и) и (360 °C, 32 ч + 420 °C, 4 ч °C) (Рис.36 к-м) в структуре наблюдаются Mn-содержащие частицы двух типов: компактные и стержнеобразные. Помимо алюминиево-марганцевых фаз были обнаружены выделения $L1_2$ -фазы Al_3Zr с размером $7,1 \pm 0,4$ нм и достаточно высокой плотностью распределения.

Параметры частиц были проанализированы после горячей и холодной прокатки с последующим отжигом при 350 °С (Рис.37). В процессе горячей и холодной деформации наблюдалось деление, фрагментация и сфероидизация Mn-содержащих дискообразных частиц. Контраста Эшби-Брауна, а также закономерного расположения сверхструктурных рефлексов не наблюдали. Таким образом, данные частицы теряют когерентность в процессе деформационной обработки. Средний размер частиц составляет примерно 40 нм при исследуемых режимах.

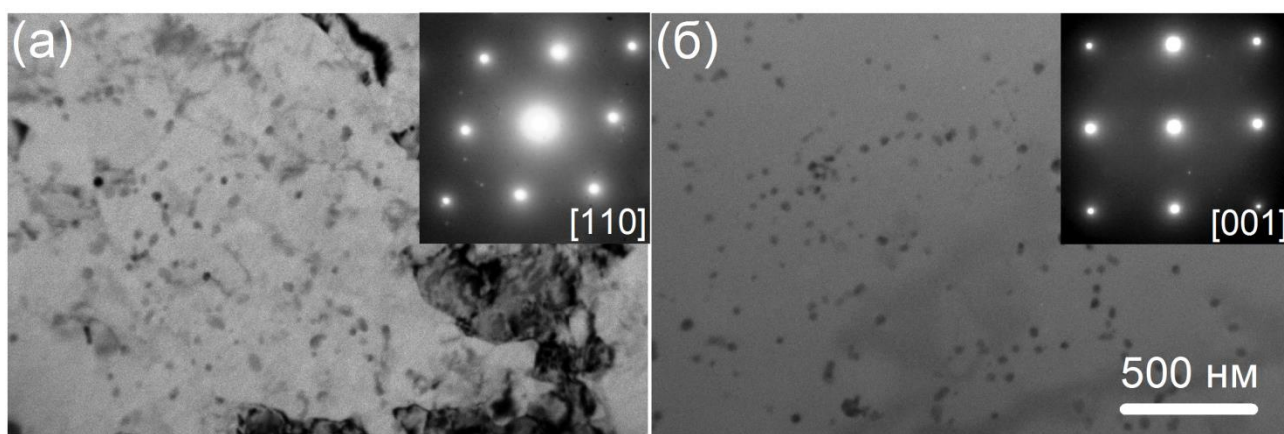


Рис.37 - Тонкая структура после 30 мин отжига холоднокатаных листов при 350 °С для режимов 360 С, 8 ч (а) и 460 С, 8 ч (б).

4.2.6 Анализ зеренной структуры в сплаве Al-Mg-Mn-Zr.

Зеренная структура сплава с добавкой циркония проанализирована после 30 мин отжига холоднокатаных образцов при 400 и 500 °С (Рис.38). Образцы, предварительно обработанные по одноступенчатому режиму при 360 °С в течение 8 ч имеют частично нерекристаллизованную структуру после отжига холоднокатаного листа при 400 °С (Рис.38 а). Предварительная высокотемпературная обработка при 460 °С (8 ч) не приводит к подавлению рекристаллизации при 400 °С (Рис.38 б) и формируется полностью рекристаллизованная структура с продольным и поперечным размером зерна равными $14,0 \pm 1,1$ мкм и $6,6 \pm 0,5$ мкм, соответственно, несмотря на близкий размер частиц в холоднокатаном состоянии. Увеличение температуры рекристаллизационного отжига до 500 °С активирует рекристаллизацию в образцах обработанных по обеим технологиям (Рис.38 г-д). При этом в случае рекристаллизационного отжига при 500 °С низкотемпературная гомогенизация при 360 °С обеспечивает размер зерна равный $15,6 \pm 1,1$ мкм в продольном и $6,4 \pm 0,4$ мкм в поперечном направлениях, а высокотемпературная

гомогенизация – $12,8 \pm 0,7$ мкм в продольном и $6,0 \pm 0,3$ мкм в поперечном направлениях. Уменьшение размера зерна при увеличении температуры рекристаллизационного отжига может быть связано с тем, что при более высокой температуре рекристаллизация начинается из большего числа центров, а так же с наличием некоторого количества нерекристаллизованных вытянутых зерен при пониженной температуре. Таким образом, низкотемпературный режим гомогенизации обеспечивает повышение температуры рекристаллизации сплава.

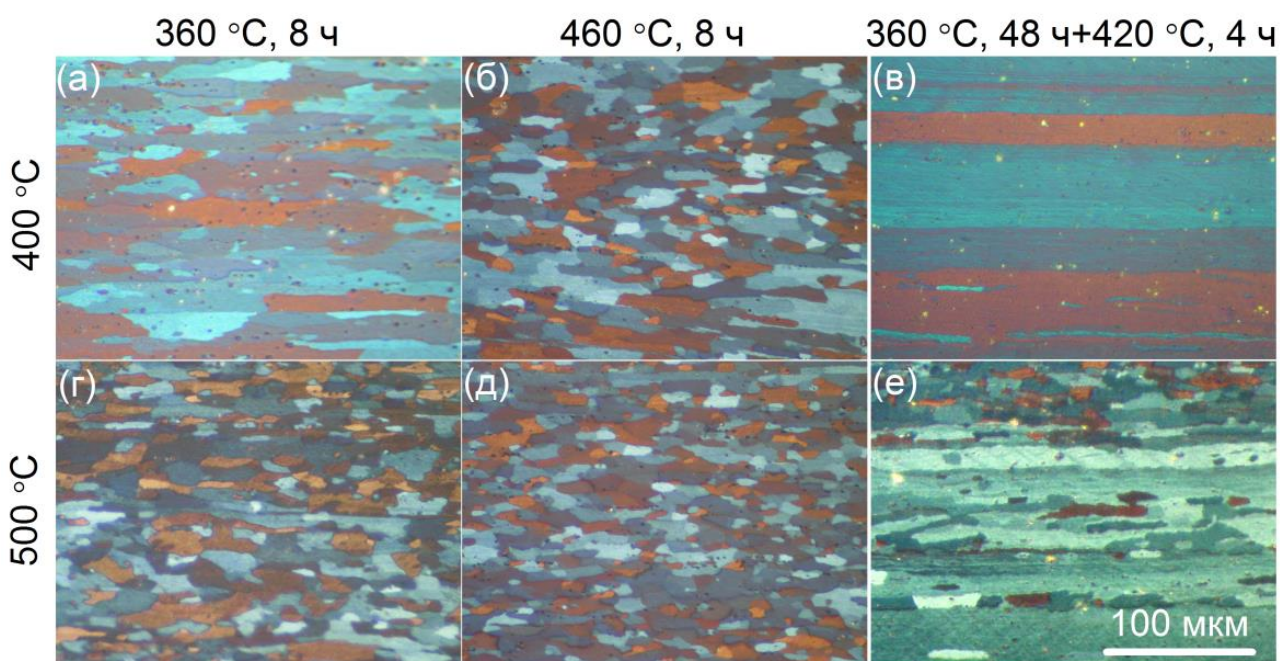


Рис.38 - Зеренная структура сплава Al-Mg-Mn-Zr после 30 мин отжига при 400 °C (а-в) и 500 °C (г-е) для образцов обработанных по режимам 360 °C, 8 ч (а, г), 460 °C, 8 ч (б, д) и 360 °C, 48 ч + 420 °C, 4 ч (в, е) (СМ, поляризованный свет).

После двухступенчатой обработки, обеспечивающей максимальную твердость, структура листов полностью нерекристаллизованная после отжига при 400 °C (Рис.38 в) и только частично рекристаллизованная при 500 °C (Рис.38 е). Повышение термической стабильности структуры обусловлено высокой плотностью распределения $L1_2$ дисперсоидов фазы Al_3Zr , которых не наблюдали при исследованных одноступенчатых режимах термообработки.

4.2.7 EBSD анализ сплава Al-Mg-Mn-Zr.

На Рис.39 представлены результаты EBSD анализа листов в толщинном сечении вдоль направления прокатки после 30 мин отжига при 400 °С. Данные EBSD согласуются с результатами световой микроскопии. Максимальная доля рекристаллизованного объема равная 94 % наблюдается в образцах, гомогенизированных по высокотемпературному одноступенчатому режиму (Рис.39 б). После низкотемпературного одноступенчатого режима доля рекристаллизованного объема составляет 66 % (Рис.39 а). Минимальная доля рекристаллизованного объема была выявлена после двухступенчатого режима (Рис.39 в) и составила 20 %. Согласно анализу EBSD карт (Рис.39 г-е) средний угол разориентировки зерен составил 38°, 32° и 15° для режимов (360 °С, 8 ч) (460 °С, 8 ч) и (360 °С, 32 ч + 420 °С, 4 ч), соответственно. Острота текстуры образцов пропорциональна доле нерекристаллизованного объема (Рис.39 ж-и).

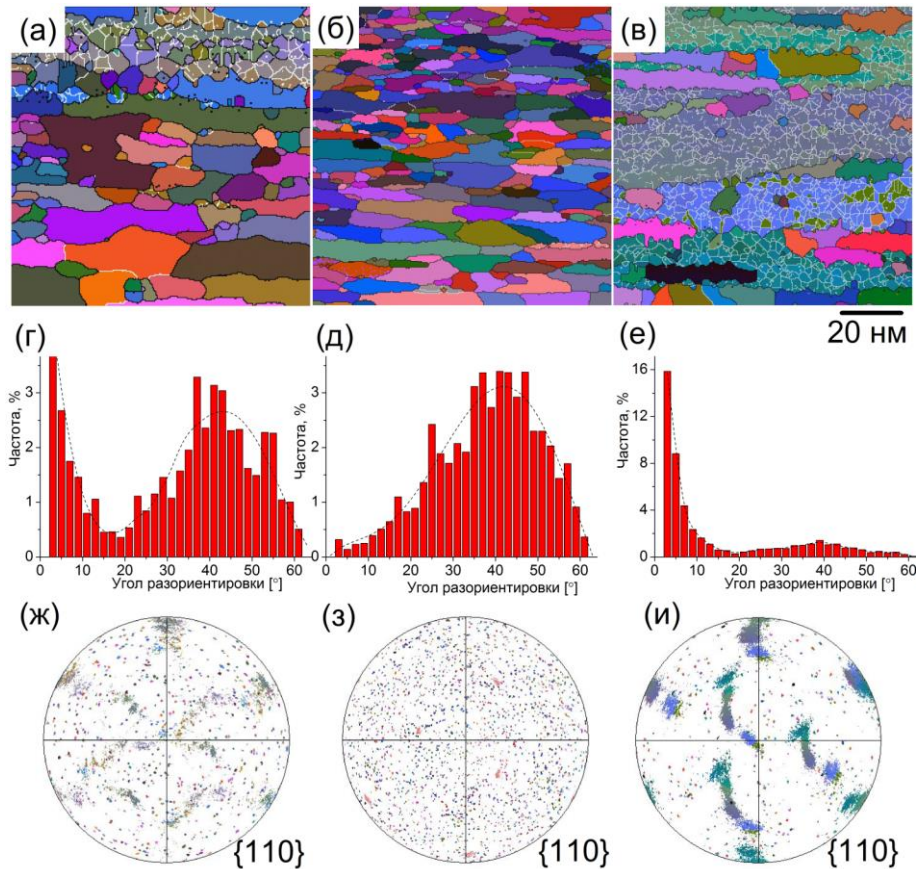


Рис.39 - EBSD-карты для сплава Al-Mg-Mn-Zr после 30 мин отжига при 400 °С для образцов обработанных по режимам (а) 360 °С, 8 ч (а, г, ж), 460 °С, (б) 8 ч (б, д, з) и (в) 360 °С, 48 ч + 420 °С, 4 ч (в, е, и); (г, д, е) - соответствующие гистограммы распределения углов разориентировки; (ж, з, и) соответствующие полюсные.

4.2.8 Анализ ТЗВТ

На (Рис.40) представлены кривые ТЗВТ для листов сплава Al-3Mg-1,2Mn-0,3Zr, гомогенизированных по режимам 360 °С, 8 ч и 460 °С, 8 ч. Образцы нагревали до температуры 400 °С со скоростью 3 К/мин.

Для высокотемпературного режима энергия активации (Н) составила $0,87 \pm 0,07$ эВ, а время релаксации (τ) равно $8,32 \times 10^{-11}$ с. Для низкотемпературного режима Н равно и τ равны $1,40 \pm 0,09$ эВ и $3,97 \times 10^{-15}$ с, соответственно. Данные величины характерны для фона ВТ обусловленного дислокациями [193].

В образцах, обработанных при 460 °С, термически неактивируемый псевдо пик P_R наблюдается при температуре 298 °С (Рис.40 б), в то время как после обработки при 360 °С P_R - пик не возникает в анализируемом температурном интервале (Рис.40 а). Так как появление термически неактивируемого P_R -пика обусловлено началом рекристаллизации, полученные кривые свидетельствуют о повышенной термической стабильности образцов, обработанных при 360 °С, что согласуется с результатами структурного анализа листов.

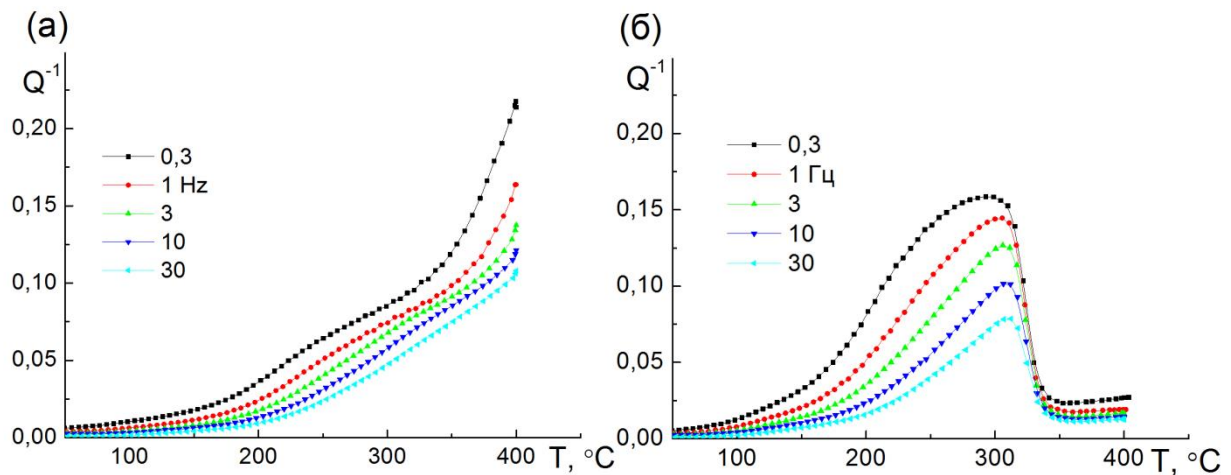


Рис.40 - Кривые ТЗВТ при нагреве до 400 °С со скоростью 3 К/мин сплава Al-3Mg-1,2Mn-0,3Zr обработанного по режимам (а), 360 °С, 8 ч и (б) 460 °С, 8 ч.

4.2.9 Анализ показателей сверхпластичности сплава Al-Mg-Mn-Zr.

Показатели сверхпластичности сплава Al-Mg-Mn-Zr были определены на листах, обработанных по двухступенчатому режиму 360 °С, 32 ч + 420 °С, 4 ч в интервале температур 440-520 °С и скоростей деформации $1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ - $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Максимальное удлинение всего 270 % наблюдали при температуре 480 °С и скорости $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Величина показателя m варьируется от 0,3 до 0,5.

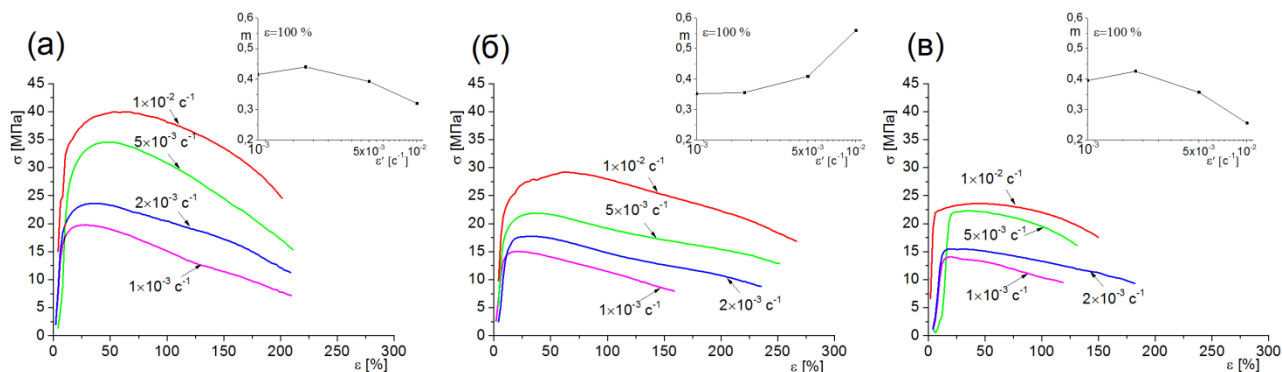


Рис.41 - Кривые напряжение-деформация при испытании на одноосное растяжение сплава Al-3Mg-1,2Mn-0,3Zr при температуре 440 °C (а), 480 °C (б), 520 °C (в) в интервале постоянных скоростей деформации от 1×10^{-3} до $1 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$; во вставках приведены зависимости показателя m от скорости деформации.

4.2.10 Анализ механических свойств сплава Al-Mg-Mn-Zr.

Результаты механических испытаний листов после 30 мин отжига при 400 °C (400 и 250 °C для двухступенчатого режима) представлены в таблице 7. После отжига при 400 °C прочность образцов, обработанных по низкотемпературному режиму существенно выше по сравнению с высокотемпературным режимом. Различие в величинах $\sigma_{0,2}$ составляет около 75 МПа, а σ_b отличается приблизительно на 25 МПа. При этом относительное удлинение при низкотемпературной гомогенизации несколько ниже и составляет 16 % против 22 % после высокотемпературной гомогенизации. Данное различие должно быть обусловлено большей долей нерекристаллизованного объема после низкотемпературной гомогенизации и наличием квазикристаллических дисперсоидов.

Использование двухступенчатого режима, обеспечивающего максимум твердости в гомогенизированном состоянии, обуславливает максимальные прочностные характеристики. Это связано с высокой долей нерекристаллизованного объема и максимальной степенью распада твердого раствора, приводящего к формированию высокой плотности Mn-содержащих выделений и компактных дисперсоидов Al_3Zr . Необходимо отметить, что $\sigma_{0,2}$ сплава после отжига при 250 °C составил 320 МПа, что приблизительно на 80 МПа выше, чем в предварительно обработанных по режиму (360 °C, 32 ч + 420 °C, 4) листах сплава Al-3Mg-0,25Zr (см. глава 3, табл.). Низкая величина удлинения при этом обусловлена большей долей нерекристаллизованных волокон.

Таблица 7- Механические свойства сплава Al-Mg-Mn-Zr при комнатной температуре.

Режим	$\sigma_{0,2}$ [МПа]		σ_B [МПа]		δ [%]	
	400 °C	250 °C	400 °C	250 °C	400 °C	250 °C
460 °C, 8 ч	140±4	-	290±4	-	22±1	-
360 °C, 8 ч	215±3	-	315±5	-	16±1	-
360 °C, 32 ч + 420 °C, 4 ч	233±5	320±5	331±2	372±4	19±2	9±3

4.3 Анализ влияния совместной добавки Er и Zr.

4.3.1 Анализ структуры в литом и гомогенизированном состояниях.

На Рис.42 приведена микроструктура сплава Al-3Mg-0,25Er-0,25Zr в литом (Рис.42 а) и гомогенизированном состояниях (Рис.42 б, в). После кристаллизации в сплаве наблюдается алюминиевый твердый раствор (темная фон) и около 2 об. % эвтектических выделений фазы Al_3Er (светлые включения) (Рис.42 а). Данные, полученные методом микрорентгеноспектрального анализа, подтверждают наличие фазы Al_3Er в литом состоянии (Рис.42 ж). Первичных выделений фазы Al_3Zr обнаружено не было (Рис.42 д), в то время как участки с высокой концентрацией Er (Рис.42 г) соответствуют расположению эвтектических выделений фазы Al_3Er (Рис.42 а). В литом состоянии наблюдается типичный для литого состояния дендритный рисунок, обусловленный различной концентрацией магния по границам и в центре дендритных ячеек (Рис.42 е). Дендритная ликвация полностью устраняется посредством низкотемпературного гомогенизационного отжига при 360 °C в течение 32 ч (Рис.42 з), тогда как морфология Al_3Er фазы остается неизменной (Рис.42 б). Фаза Al_3Zr фрагментируется и сферодизируется после двухступенчатого отжига (360 °C в течение 32 ч и 420 °C в течение 8 ч) (Рис.42 в, вставка).

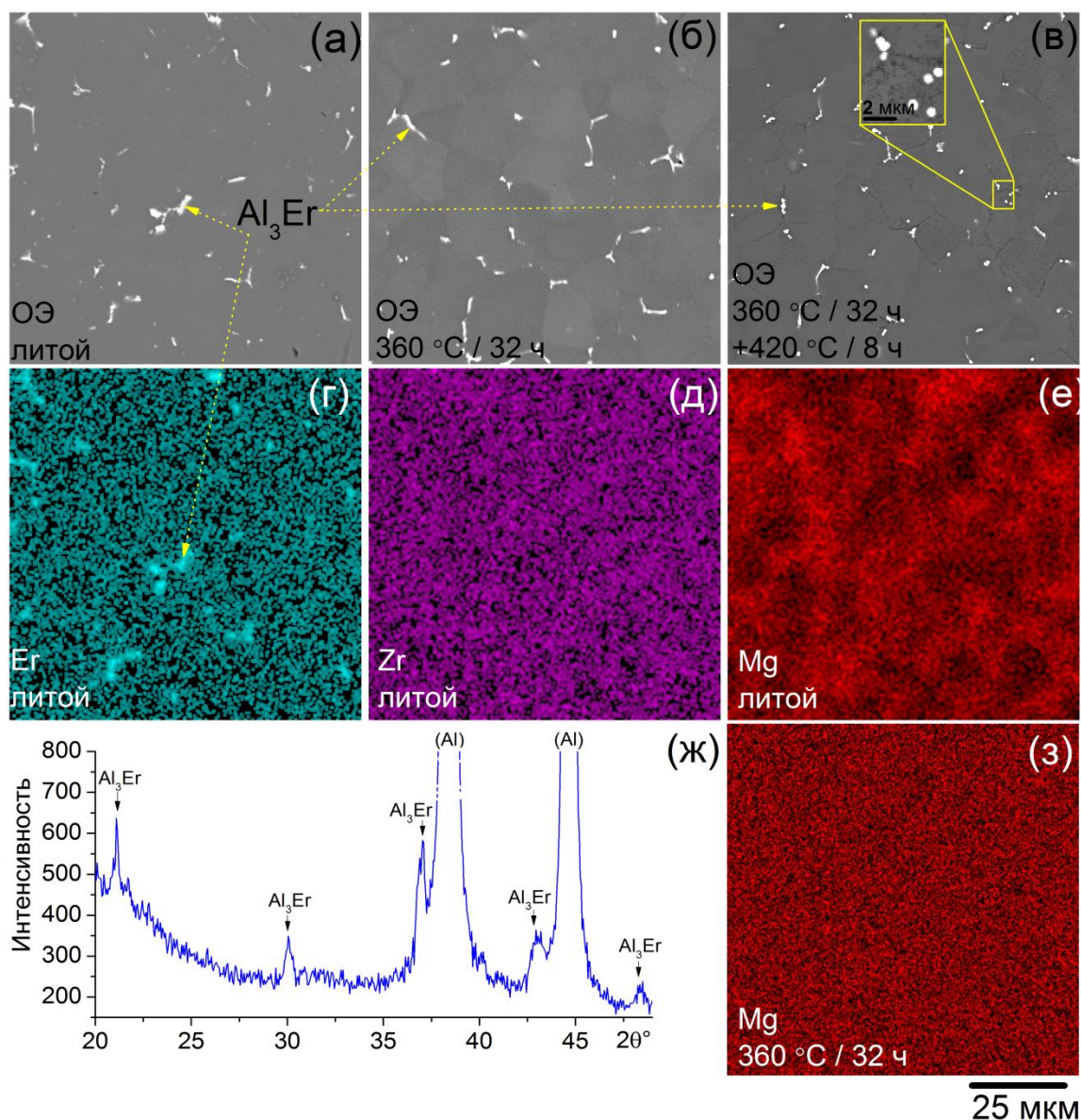


Рис.42 – Изображение в отраженных электронах (а-в), и карты распределения Er (г), Zr (д), Mg (е,з) в сплаве Al-Mg-Zr-Er в литом (а, г, д, е) и гомогенизированном по режимам 360°C (32 h) (б,з) и 360°C (32 ч) + 420°C (8 ч) (в) состояниях; рентгеновская дифрактограмма (ж).

4.3.2 Анализ твердости при отжиге.

Одноступенчатый отжиг литых образцов при 360 °C (Рис.43 а) обеспечивает значительный упрочняющий эффект при 48 ч обработки. Твердость при этом достигает значения 73 ± 1 HV. При повышении температуры до 420 °C наблюдается увеличение кинетики распада твердого раствора, а максимальное значение твердости составляет 65 ± 1 HV после 16 ч выдержки (Рис.43 а). Таким образом, максимальный уровень твердости при 420 °C несколько меньше по сравнению с 360 °C.

Последующий отжиг при 420 °С (4 - 32 ч) существенно повышает твердость образцов, предварительно обработанных при 360 °С (двухступенчатый режим, Рис.43 б). В то время как значения твердости после 8 ч и 32 ч отжига при 420 °С мало различаются и составляют 62 ± 1 HV и 64 ± 1 HV, соответственно, двухступенчатая обработка по режиму 360 °С (32 ч) + 420 °С (8-16 ч) обеспечивает более высокое значение твердости равное 78 ± 1 HV. Добавка 0,25 масс.% Ер приводит к увеличению твердости сплава Al-3Mg-0,25Zr как после одноступенчатой, так и после двухступенчатой обработки (пунктир на Рис.43).

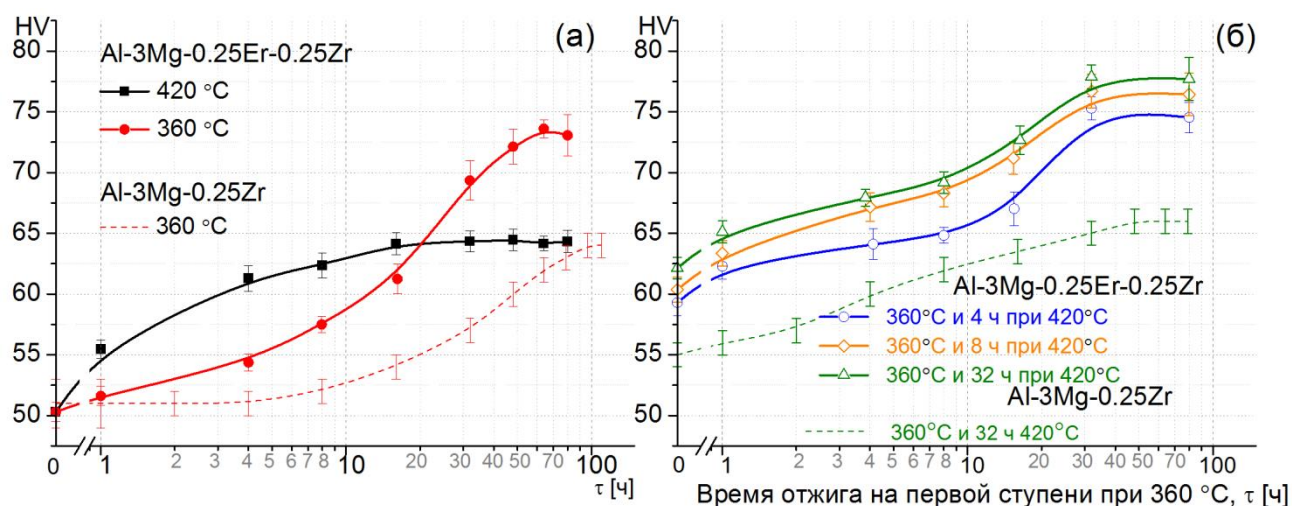


Рис.43. Изменение твердости при отжиге сплавов Al-3Mg-0,25Er-0,25Zr (сплошные линии) и Al-3Mg-0,25Zr (пунктир) (а) одноступенчатый отжиг при 360 °С и 420 °С; (б) отжиг при 420 °С в течение 4 ч, 8 ч и 32 ч после предварительной выдержки при 360 °С (двухступенчатый режим).

4.3.3 ПЭМ анализ

Компактные выделения со средним размером $6,9 \pm 0,3$ нм, образованные по непрерывному механизму распада твердого раствора, наблюдаются после 4 ч и после 8 ч одноступенчатого отжига при 360 °С (

Рис.44 а-е). Полученная дифракционная картина (Рис. 3 в, е) демонстрирует типичные для ГЦК кристалла рефлексы, а также дополнительные сверхструктурные рефлексы, принадлежащие $Al_3(Er,Zr)$ со структурным типом $L1_2$. Плотность распределения дисперсоидов возрастает с увеличением времени отжига, в то время как их средний диаметр составляет $7,0 \pm 0,3$ нм даже после 32 ч выдержки (

Рис.44 г, д). Одноступенчатый отжиг при 420 °С в течение 4 ч обеспечивает высокую плотность распределения частиц (Рис.45 а, б) со средним размером $9,0 \pm 0,4$ нм. Средний размер дисперсоидов возрастает до $19,7 \pm 0,9$ нм после отжига в течение 32 ч при 420 °С (Рис.45 г,д). Было обнаружено, что дисперсоиды могут выстраиваться в цепочки, что характерно для гетерогенного механизма зарождения выделений (желтые стрелки на Рис.44 г и Рис.45 а, г).

Веерообразные выделения, образованные по прерывистому механизму распада, наблюдаются вблизи высокоугловых границ после отжига продолжительностью более 32 ч при 360°С (Рис.44 ж, з) и более 4 ч при 420°С (Рис.45 а, б). Согласно дифракционной картине (Рис.44 и и Рис.45 в), веерообразные выделения также как и дисперсоиды обладают структурным типом $L1_2$. У основания каждой веерообразной колонии наблюдали цепочки из крупных частиц с размером 20-40 нм (красные стрелки на Рис.44 з и Рис.45 б).

Таким образом, данное исследование впервые показывает, что прерывистый распад с формированием фазы $L1_2$ $Al_3(Er,Zr)$ может проходить в сплаве с добавкой Er. Были обнаружены некоторые особенности формирования фазы $Al_3(Er,Zr)$ по прерывистому механизму.

В сплавах системы Al-Zr прерывистый распад обычно предшествует непрерывному распаду [51] благодаря высокому коэффициенту зернограницной диффузии, контролирующей процесс прерывистого распада. Добавка Er ускоряет непрерывный распад с образованием $L1_2$ фазы и задерживает прерывистый распад. В исследованном сплаве Al-3Mg-0,25Zr-0,25Er компактные выделения $L1_2$ -типа наблюдали после отжига при 360°С в течение 4 ч. Тогда как 32 ч отжига требовалось для начала непрерывного распада в сплаве Al-3Mg-0,25Zr без добавки Er [203]. Таким образом, во-первых, добавка Er ускоряет кинетику распада благодаря более высокой диффузионной способности Er атомов по сравнению с Zr [32, 99, 101]. Аналогичный эффект был продемонстрирован в работе [204]. Во-вторых, пересыщение твердого раствора атомами эрбия также может способствовать ускорению кинетики и уменьшению инкубационного периода непрерывного распада.

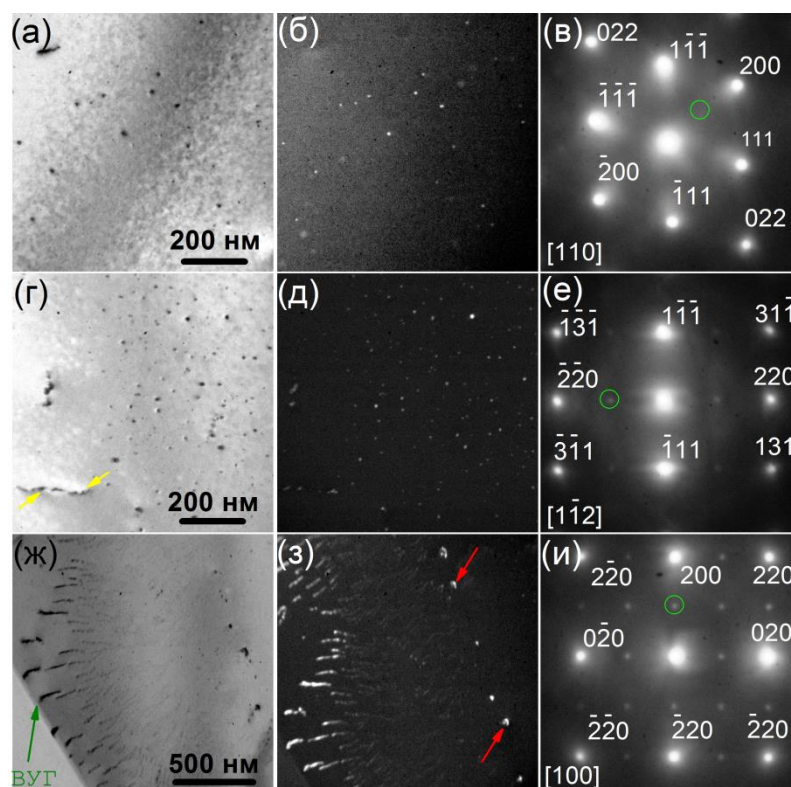


Рис.44 - Тонкая структура отожженных образцов после 4 ч (а, б) и 32 ч (г, д, ж, з) отжига при 360 °С; светлое поле (а, г, ж), соответствующее темное поле (б, д, з) и соответствующая дифракция (в, е, и); Дифракционный рефлекс, из которого получено темнопольное изображение помечен зеленой окружностью, ВУГ – высокоугловая граница

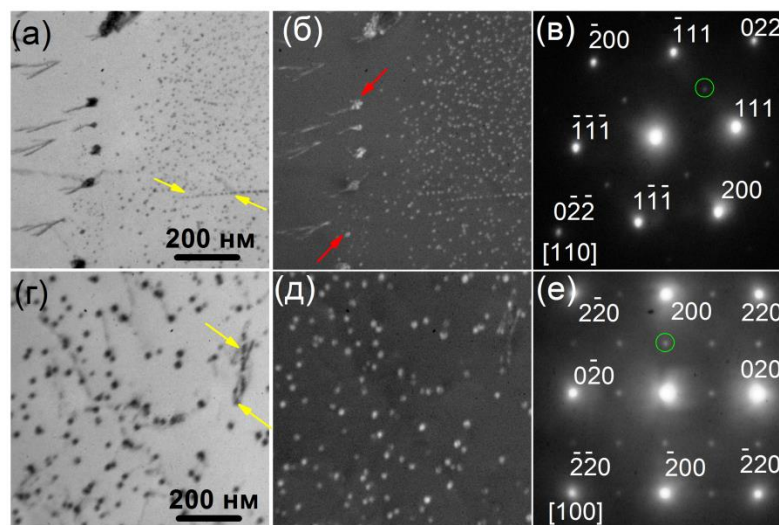


Рис.45 - Тонкая структура отожженных образцов после 4 ч (а, б, в) и 32 ч (г, д, е) при 420 °С; светлое поле (а, г), соответствующее темное поле (б, д) и соответствующие дифракции (в, е); Дифракционный рефлекс, из которого получено темнопольное изображение, помечен зеленой окружностью.

Двухступенчатая обработка, обеспечивающая максимальную твердость 360 °С (32 ч) + 420 °С (8 ч) приводит к формированию дисперсоидов с высокой плотностью распределения и средним размером $7,0 \pm 0,4$ нм (Рис.46 а, б). Компактные выделения $L1_2$ фазы были обнаружены как в теле зерна (Рис.46 а, б, в), так и на границах зерен и дислокациях (Рис.46 г-и). Вокруг дисперсоидов наблюдали контраст Эшби-Брауна (Рис.47 а), типичный для когерентных выделений. Колонии веерообразных выделения с цепочками крупных частиц у основания со структурным типом $L1_2$ наблюдали также после двухступенчатого отжига (Рис.47 б, в красные стрелки). Отсюда можно заключить, что в исследованном сплаве могут действовать как гомогенный, так и гетерогенный механизм зарождения фазы $Al_3(Er,Zr)$. Дисперсоиды фазы $Al_3(Er,Zr)$ со структурным типом $L1_2$ зарождаются гетерогенно на дислокациях и на границах зерен. Гетерогенное зарождение Er-содержащих выделений может являться результатом сегрегации атомов Er к границам зерен и их взаимодействия с дислокациями. Атомы Er, так же как и атомы Zr, диффундируют к дислокациям и границам зерен, что позволяет скомпенсировать их значительное размерное несоответствие с матрицей [95, 97, 103, 180, 205].

Добавка Er стимулирует непрерывный распад с гетерогенным зарождением дисперсоидов на границах зерен. В результате, низкая склонность к прерывистому распаду может быть объяснена механизмом Зинеровского закрепления границ [206]. Дисперсоиды препятствуют движению границы зерен, которое инициирует прерывистый распад $L1_2$ метастабильной фазы [33, 51]. Продолжительный отжиг в течение 32 ч приводит к укрупнению частиц $Al_3(Er,Zr)$. Укрупнение частиц на границах приводит к ослаблению силы Зинера, удерживающей границу, в результате чего начинается процесс прерывистого распада. Цепочки относительно крупных выделений $L1_2$ -фазы с размером 20-40 нм отделяющие область прерывистого распада от области непрерывного распада, обнаруженные у основания каждой веерообразной колонии (

Рис.44 и Рис.45, красные стрелки) были образованы по гетерогенному механизму на границах зерен, и их положение соответствует начальной позиции границы зерна до начала прерывистой реакции. Процесс распада схематически изображен на Рис.47 (г-д), На Рис.47 (д) показана начальная позиция границы зерна, соответствующая положению А-А, а на Рис.47 (е) представлена позиция А'-А' границы после прохождения распада.

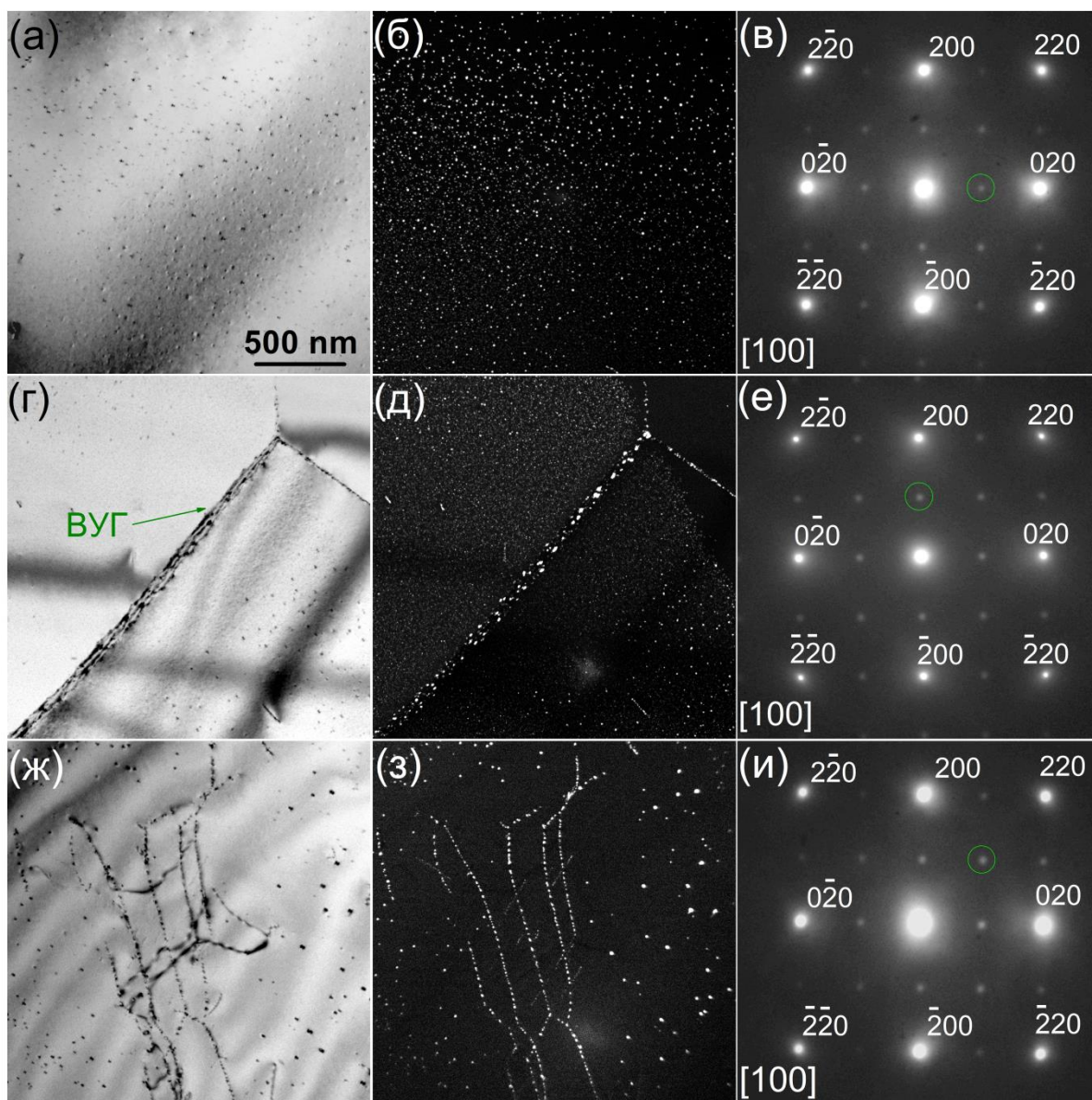


Рис.46 - Тонкая структура образцов после двухступенчатого отжига при 360 °С в течение 32 ч с последующей выдержкой при 420 °С в течение 8 ч; светлое поле (а, г, ж), соответствующее темное поле (б, д, з) и соответствующие дифракции (в, е, и); Дифракционный рефлекс, из которого получено темнополосное изображение, помечен зеленой окружностью; ВУГ – высокоугловая граница.

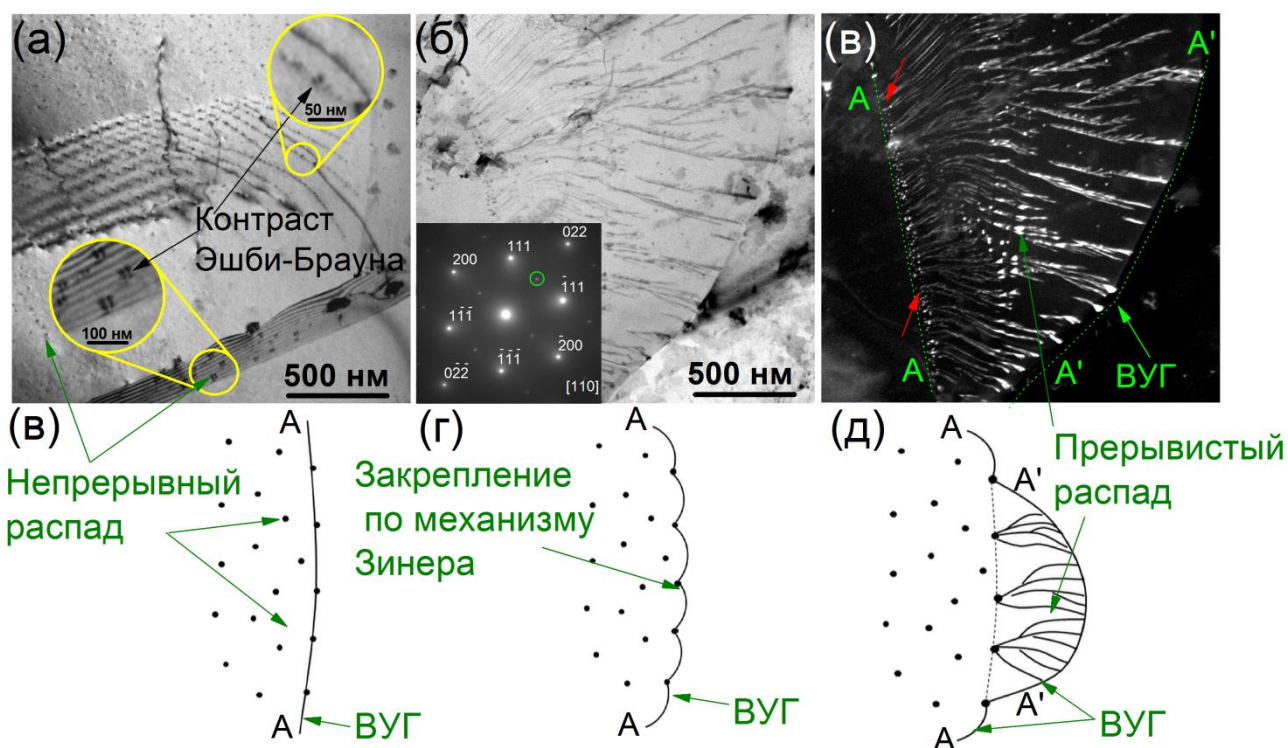


Рис.47 - Тонкая структура образцов отожженных по двухступенчатому режиму 360 °С (32 ч) с последующим отжигом при 420 °С (8 ч); (а, б) светлое поле; (в) темное поле для (б); ВУГ – высокоугловая граница; Дифракционный рефлекс, из которого получено темнополое изображение, помечен зеленой окружностью (вставка в (б)); схема (г-е) механизма распада; А-А – начальная позиция ВУГ, А'-А' – позиция ВУГ после завершения прерывистого распада.

Методом микрорентгеноспектрального анализа была выявлена повышенная концентрация Ег и Zr в компактных (Рис.7 а, точка 1) и веерообразных (Рис.48 б, точка 3) выделениях, тогда как в алюминиевом твердом растворе Zr и Ег не были обнаружены (точка 2 и 4 на Рис.48 а и б). Компактные выделения содержали равную атомную концентрацию Ег и Zr (0,5-0,6 ат.%, точка 1 на Рис.48 а). Атомная концентрация Ег (0,3 ат. %) в веерообразных выделениях была в 5 раз меньше чем концентрация Zr (1,5 ат. %) (точка 3 на Рис.48 б). Можно предположить, что прерывистый распад контролируется диффузией Zr по границам зерен аналогично тому, как это происходит в других Zr-содержащих сплавах.

Несмотря на присутствие продуктов прерывистого распада, двухступенчатая обработка обеспечивает более высокую твердость по сравнению с одноступенчатыми режимами благодаря большей плотности распределения дисперсоидов L1₂-типа со средним размером 7 нм. Увеличение твердости в сплаве с добавкой Ег (Рис.43) может объясняться

большей плотностью распределения дисперсоидов $\text{Al}_3(\text{Er,Zr})$ с таким же размером, как и дисперсоиды Al_3Zr в сплаве Al-3Mg-0,25Zr без добавки Er [см. главу 3].

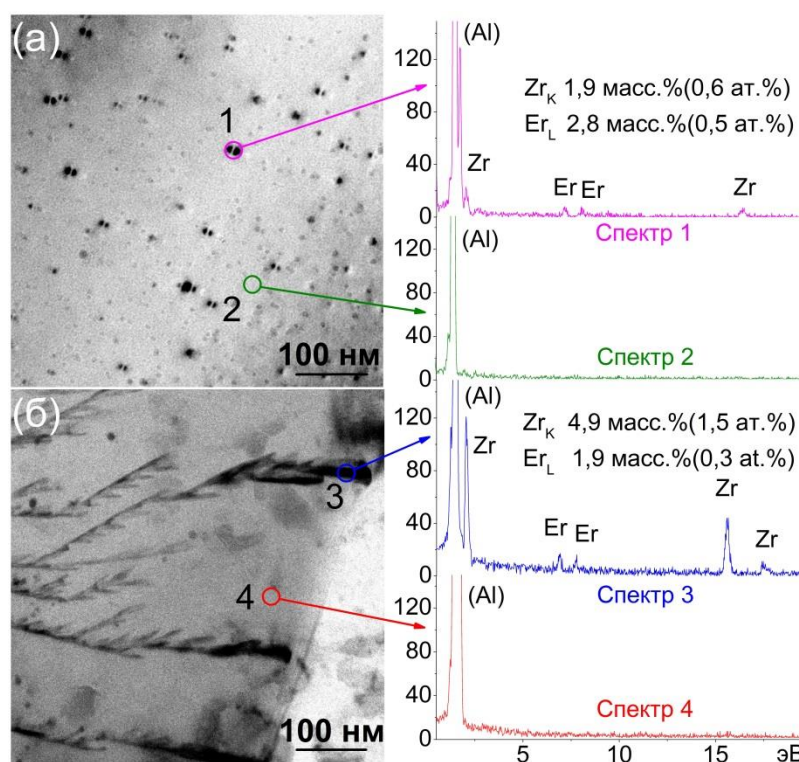


Рис.48 - Результаты ПЭМ-ЭДС анализа часптиц образованных по непрерывному механизму (а) и прерывистому механизму (б) распада.

Веерообразные выделения не растворяются в процессе реализации второй высокотемпературной ступени отжига в сплаве Al-Mg-Er-Zr , тогда как в сплаве Al-3Mg-0,25Zr без добавки Er веерообразные выделения фазы Al_3Zr не были обнаружены (глава 3). L_{12} -фаза Al_3Er является стабильной, тогда как фаза Al_3Zr с тем же структурным типом является метастабильной [198, 207]. Можно предположить, что $\text{Al}_3(\text{Er,Zr})$ также является стабильной и ее растворение или фрагментация затруднены.

В сплаве $\text{Al-3Mg-0,25Er-0,25Zr}$ близкого состава к исследуемому сплаву [208] дисперсионное твердение наблюдали в температурном интервале от 420 до 500°C. В этом интервале максимальная твердость достигала 65 HV, что согласуется с полученными результатами при использовании одноступенчатого отжига. Двухступенчатый отжиг обеспечивает более высокое значение твердости (78 HV) по сравнению с одноступенчатым режимом благодаря более высокой плотности дисперсоидов с размером около 7 нм.

Увеличение твердости Er-содержащего сплава (Рис.43 сплошные линии) является результатом формирования дисперсоидов $Al_3(Er,Zr)$ с более высокой плотностью распределения в матрице, в то время как их размер сопоставим с размерами выделений в сплаве без добавки эрбия (Рис.43 пунктирные линии)

4.3.4 Зеренная структура и механические свойства деформированных листов

Зеренная структура холоднодеформированных листов, предварительно гомогенизированных по двухступенчатому режиму (360 °C, 32 ч и 420 °C, 4 ч), была проанализирована после 20 мин отжига при температурах 440, 480 и 520 °C (Рис.49 а-в). При 440 °C и 480 °C наблюдалась высокая термическая стабильность структуры и значительная доля нерекристаллизованного объема (Рис.49 а, б). Частично рекристаллизованная структура наблюдалась после отжига при 520 °C (Рис.49 в).

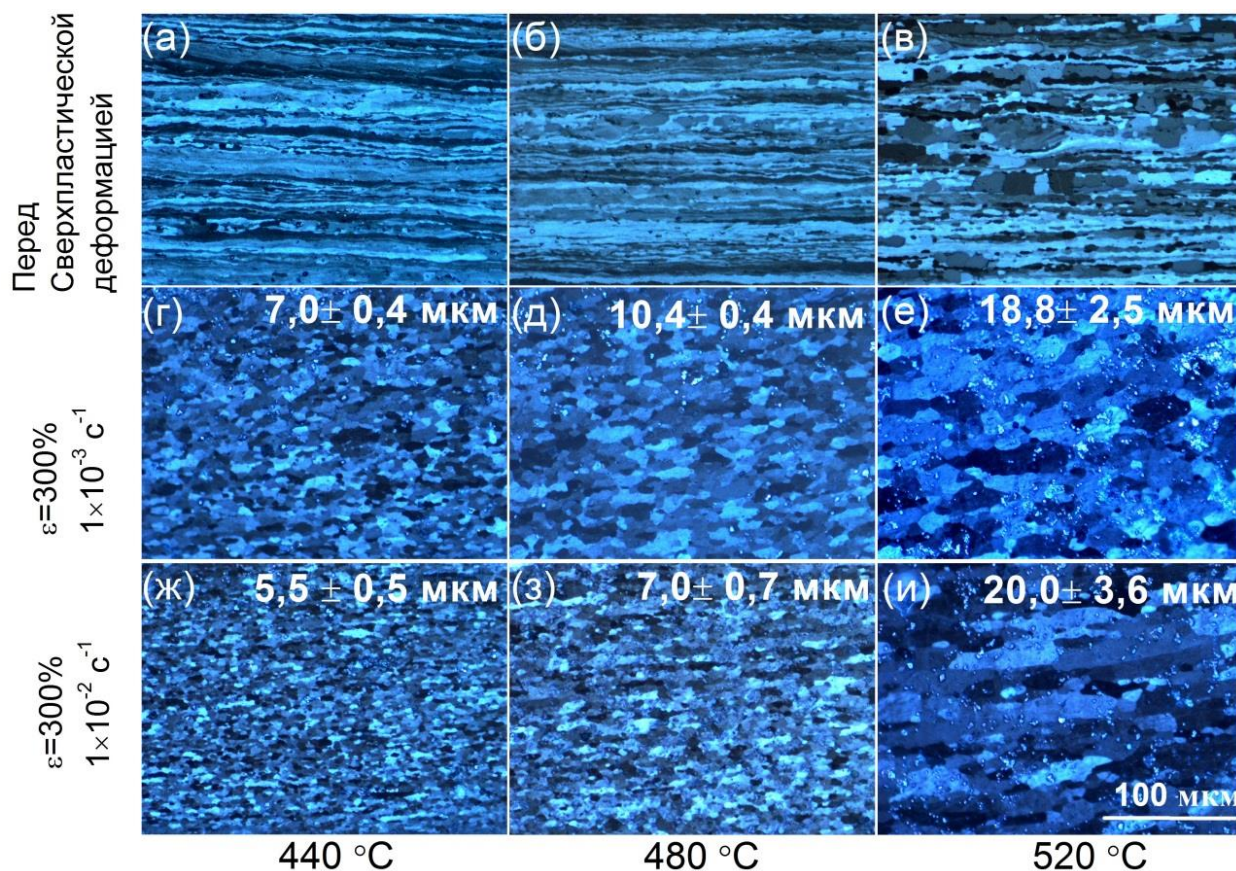


Рис.49 - Зеренная структура холоднокатаных листов после 20 мин отжига при (а) 440 °C, (б) 480 °C, (в) 520 °C и после 300 % сверхпластической деформации при (г, ж) 440 °C, (д, з) 480 °C и (е, и) 520 °C и постоянными скоростями $\dot{\epsilon}$ (г-е) $1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и (ж-и) $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. На рисунке указан средний размер зерен.

Анализ показателей сверхпластичности осуществляли при температурах 440, 480, и 520 °С и постоянных скоростях деформации от $1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ до $5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (Рис.50). Напряжение течения уменьшается с увеличением температуры и уменьшением скорости деформации. Максимальное напряжение течения составляет 50 МПа при 440 °С, $5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (Рис.50 а), тогда как минимальное равняется 6 МПа при 520 °С, $1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (Рис.50 в). В исследованном температурно-скоростном интервале максимальное значение показателя скоростной чувствительности m варьируется в пределах от 0,3 до 0,5 (Рис.50 а-в, вставки).

Максимальное удлинение равное 500 % наблюдали при 520 °С и скорости деформации $5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (Рис.50 с). При температуре 440 °С удлинение составило 450 % при скорости деформации 1×10^{-3} и $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (Рис.50 а). Удлинение до разрушения при 5×10^{-3} - $5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ достигало 250 - 300 %. Удлинение превысило 400 % в скоростном диапазоне от 1×10^{-3} до $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при 480 и 520 °С (Рис.50 б, в). Удлинение увеличивается с 400 до 500%, а максимальное напряжение снижается с 24 до 16 МПа в процессе испытания с начальной скоростью равной $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и постоянной скоростью деформирования при 480 °С (Рис. 9 б, пунктир).

После сверхпластической деформации структура образцов рекристаллизована (Рис.49) в отличие от сохраняющейся нерекристаллизованной структуры в сплаве без Ег (Рис.18). Минимальный размер зерна составляет 5,5 мкм после 300% деформации при температуре 440 °С и скорости $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (Рис.49 ж). После сверхпластической деформации при 480 °С размер зерна варьируется от 7 до 10 мкм (Рис.49 д, з). Размер зерна после деформации при 520 °С равен приблизительно 20 мкм как для $1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, так и для $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (Рис.49 е, и).

При деформации на кривых наблюдали разупрочнение, при этом образования шейки не выявили. Разупрочнение при деформации с постоянной скоростью связано с эволюцией микроструктуры. Более интенсивное разупрочнение наблюдалось при растяжении с постоянной скоростью траверсы (Рис.9 б), что можно объяснить снижением скорости деформации при увеличении длины образца в совокупности с изменениями микроструктуры.

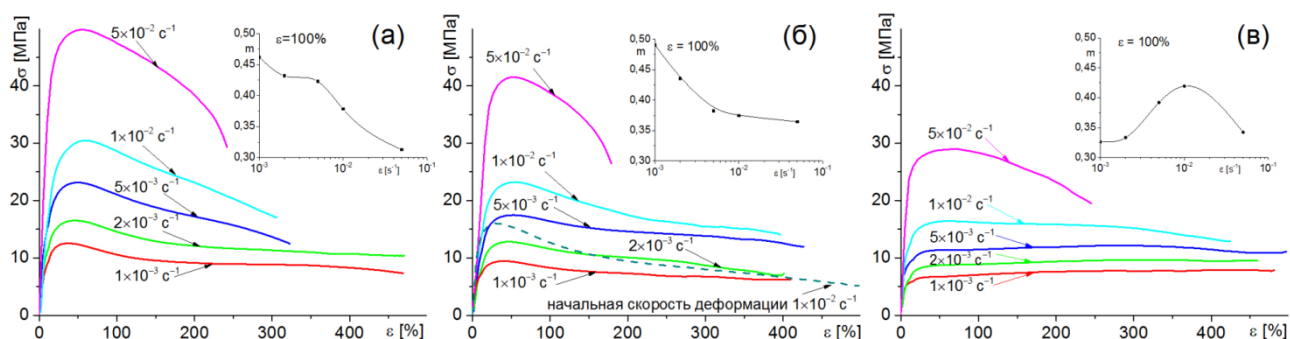


Рис.50 – Кривые зависимостей напряжение-деформация при растяжении с постоянными скоростями образцов сплава Al-3Mg-0,25Er-0,25Zr при температурах (а) 440 °С, (б) 480 °С, (в) 520 °С; во вставках представлены кривые m – скорость деформации рассчитанные при 100 % деформации.

В таблице 8 представлены механические свойства листов после 30 мин отжига при 250 °С. После вылеживания в коррозионно-агрессивной среде значения механических характеристик меняются незначительно по сравнению с исходными показателями $\sigma_{0,2}$, σ_B и δ . При этом образцы сохраняли металлический блеск, а потери массы обнаружено не было.

Таблица 8 - Механические свойства листов сплава Al-3Mg-0,25Er-0,25Zr перед и после коррозионного теста

Состояние	$\sigma_{0,2}$ [МПа]	σ_B [МПа]	Удлинение [%]
Отжиг при 250°С, 30 мин	260±10	295±5	11±3
Отжиг при 250°С, 30 мин + коррозионный тест	255±5	285±5	10±2

Высокая плотность дисперсоидов фазы $L1_2$ -фазы обеспечивает повышенную термическую стабильность зеренной структуры и предотвращает статическую рекристаллизацию при температурах ниже 480 °С. В результате, сплав с добавкой Er проявляет улучшенные механические свойства при комнатной температуре. Исследованный сплав, содержащий только 3 масс. % Mg, имеет предел прочности равный 290 МПа, что достаточно близко к соответствующему значению для сплава AA5083, использующегося для сверхпластической формовки и содержащего 4,5-4,9 масс.% Mg [97]. Положительное влияние

двухступенчатой обработки на распределение выделений L_{12} -фазы и механические свойства согласуются с результатами более ранних работ [93, 94, 209-211].

Максимальная объемная доля частиц была рассчитана исходя из структурного типа L_{12} выделений, фазового состава и состава твердого раствора. Объемная доля выделений может достигать 0,38% при содержании в твердом растворе 0,25 масс. % Zr и 0,1 масс.% Er. Частицы со средним диаметром $D_s = 7$ нм и объемной долей $\varphi = 0,0038$ согласно выражениям (4) и (5) обеспечивают упрочнение равное 120 МПа при $M=3$ (в зависимости от типа текстуры возможны отклонения от указанного значения). Наличие в твердом растворе 3 масс. % Mg обуславливает вклад твердорастворного упрочнения равный 50 МПа ($\sigma = 13,6 C_{Mg}$) согласно [138, 144]. Таким образом, вклад дисперсионного упрочнения в предел текучести составляет около 50 % что в 2,4 раза меньше, чем вклад твердорастворного упрочнения. Кроме того, дисперсоиды влияют на дислокационную структуру, дополнительно повышая прочность за счет замедления рекристаллизации.

Малолегированные материалы обычно не обладают сверхпластичностью из-за интенсивной собирательной рекристаллизации при нагреве и интенсивного динамического роста зерен [213, 214]. По той же причине сплав Al-4Mg-1Zr имеет удлинение менее 300% даже после обработки методом трением с перемешиванием FSP [214]. Необходимо отметить, что добавка эрбия в сплав Al-3Mg-0,25Zr улучшает показатели сверхпластичности. Высокая плотность распределения L_{12} выделений эффективно подавляет рекристаллизацию и рост зерен при нагреве до температур СПД. В результате динамической рекристаллизации при СПД формируется зерно со средним размером 5-7 мкм. Это способствует равномерному течению с удлинением до разрыва равным 400%. Благодаря добавке эрбия, удлинение до разрыва возрастает с 200 % для Al-3Mg-0,25Zr [209] до 400 % для сплава Al-3Mg-0,25Zr-0,25Er в идентичных температурно скоростных условиях деформации ($1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и 480 °C).

Выводы по главе 4

1. Показано, что добавка Sc ускоряет процесс распада твердого Zr-содержащего раствора в сплаве Al – 3 Mg – 0,2 Sc – 0,1 Zr по сравнению со сплавом Al – 3Mg – 0,25Zr, достигая эквивалентного ему максимума твердости уже после 8 ч отжига при 360 °C. При этом, двухступенчатая термическая обработка становится менее эффективной, т.к. в сплаве Al – 3 Mg – 0,2 Sc – 0,1 Zr обеспечивает рост твердости всего на 3-5 HV по сравнению с одноступенчатыми режимами.

2. Значения предела текучести и предела прочности листов сплава Al – 3 Mg – 0,2 Sc – 0,1 Zr после термомеханической обработки составили 230 ± 5 и 295 ± 6 МПа, соответственно, при относительном удлинении 8 ± 2 %, при этом прочностные свойства сплава на 5 % ниже чем в сплаве Al-3Mg-0,25Zr без добавки Sc, гомогенизированном по двухступенчатому режиму 360°C , 32 ч + 420°C , 4 ч и подвергнутом аналогичной термомеханической обработке.

3. Показано, что листы сплава Al – 3 Mg – 0,2 Sc – 0,1Zr, проявляют сверхпластичность в интервале температур $440\text{--}520^\circ\text{C}$ при скоростях деформации 1×10^{-3} – $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ с удлинением до разрушения 200-270 %. Максимальное удлинение в 270 % было получено при 520°C и $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ что в 1,4 раза ниже чем в сплаве с 0,25Zr и без скандия.

4. Показано, что в сплавах Al-3Mg-1,0Mn и Al-3Mg-1,2Mn-0,25Zr при отжиге литых образцов при 360°C в течении 8-16 ч формируются компактные выделения квазикристаллической икосаэдрической фазы частично когерентные алюминиевой матрице имеющие размер 17- 70 нм и содержащие 89-92 ат. % Al и 7-10 ат.%Mn. Повышение температуры отжига до 460°C или увеличение времени выдержки при 360°C до 48 часов приводит к выделению компактных и стержнеобразных дисперсоидов Mn-содержащей фазы с кристаллической структурой, вероятно Al_6Mn . В результате формирования дисперсных квазикристаллических частиц низкотемпературный режим гомогенизации приводит к повышению температуры начала рекристаллизации и прочных характеристик сплава.

5. Установлено, что двухступенчатая гомогенизация слитка Al-3Mg-1,2Mn-0,3Zr по режиму 360°C , 32 ч и 420°C , 4 ч позволяет достичь более высокого значения твердости за более короткое суммарное время за счет образования Mn-содержащих частиц и L_{12} выделения фазы Al_3Zr с высокой плотностью распределения в матрице. При этом, для выделения дисперсоидов Al_3Zr с высокой плотностью распределения необходим отжиг в течение 48 ч при 360°C или двухступенчатый отжиг по указанному выше режиму, меньшее время выдержки при 360°C не приводит к полному распаду твердого раствора по Zr.

6. Листы сплава Al-3Mg-1,2Mn-0,3Zr после предварительной двухступенчатой гомогенизации проявляют высокую термическую стабильность структуры и максимальные для сплава прочностные свойства после смягчающего отжига: предел текучести 320 ± 5 МПа, предел прочности - 372 ± 5 МПа при относительном удлинении 9 ± 2 %, при этом имеют пониженные по сравнению со сплавом Al-3Mg-0,25Zr показатели сверхпластичности.

7. Проанализировано влияние добавки Er на процесс распада пересыщенного твердого раствора при отжиге слитка в интервале температур 360-420 °C с выделением L1₂-фазы в сплаве Al – 3Mg – 0,25Er – 0,25Zr. Показано, что возможен как прерывистый, так и непрерывный механизм формирования фазы Al₃(Er,Zr). В отличие от сплава Al – 3Mg – 0,25Zr веерообразные выделения, образованные по прерывистому механизму распада, были также обнаружены после двухступенчатой обработки по режиму 360 °C, 32 ч + 420 °C, 8 ч.

8. Методом энергодисперсионного анализа в просвечивающем электронном микроскопе показано, что компактные выделения фазы Al₃(Er,Zr), образованные по непрерывному механизму, имеют равную атомную концентрацию Zr и Er, в то время как концентрация Zr в веерообразных выделениях была в 5 раз больше, чем Er.

9. Показано, что в результате непрерывного распада дисперсоиды фазы Al₃(Er,Zr) зарождаются как гомогенно в теле зерна, так и гетерогенно на высокоугловых, малоугловых границах и дислокациях в процессе отжига при 360-420 °C в течение 4-32 ч.

10. Максимальный упрочняющий эффект в сплаве с Er достигается после двухступенчатого отжига по режиму 360 °C (32 ч) и 420 °C (4 ч) за счет высокой плотности L1₂-дисперсоидов фазы Al₃(Er,Zr) со средним размером 7 нм, образованной по непрерывному механизму. При комнатной температуре после смягчающего отжига листы имеют предел текучести равный 260±10 МПа и предел прочности - 290±5 МПа, при относительном удлинении 11±3%.

11. Двухступенчатый режим обработки 360 °C (32 ч) + 420 °C (4 ч) обеспечивает сверхпластичность листов сплава Al – 3Mg – 0,25Er – 0,25Zr с удлинением до разрушения 400 – 500 % в интервале температур 440 - 520 °C и скоростей деформации 1×10^{-3} - 1×10^{-2} с⁻¹.

Глава 5. Плакирование высокопрочного сверхпластичного алюминиевого сплава

5.1 Материалы и методика получения плакированных листов

В качестве возможных плакирующих материалов исследованы сплавы Al-3Mg-0,25Zr, Al-3Mg-1,2Mn-0,3Zr и Al-3Mg-0,25Er-0,25Zr. Для оценки эффективности выбранных сплавов приведено сравнение с результатами плакирования, полученными для стандартного сплава Al-1Zn в идентичных условиях.

Для получения плакированных листов предварительно изготавливали плакирующий лист и полоса из сплава основы толщиной 1 мм и 13 мм, соответственно. После холодной прокатки лист подвергали смягчающему отжигу в течение 30 мин при 460 °С. Затем поверхности листа и сплава основы, механически зачищали, обезжировали раствором CCl₄, обрабатывали 40 %-м раствором NaOH и 5 %-м раствором азотной кислоты. После этого полосу оборачивали листом и подвергали горячей прокатке (Рис.51), в процессе которой осуществлялась консолидация слоев. Температура горячей прокатки при плакировании составляла 420±10 °С, повышение или понижение температуры не обеспечивало консолидацию слоев. Горячую прокатку производили до толщины 2 мм. Затем полученный материал подвергали холодной прокатке до 1 мм. Плакирование листами сплава Al-3Mg-1,2Mn-0,3Zr реализовать не удалось ввиду их пониженной технологической пластичности.

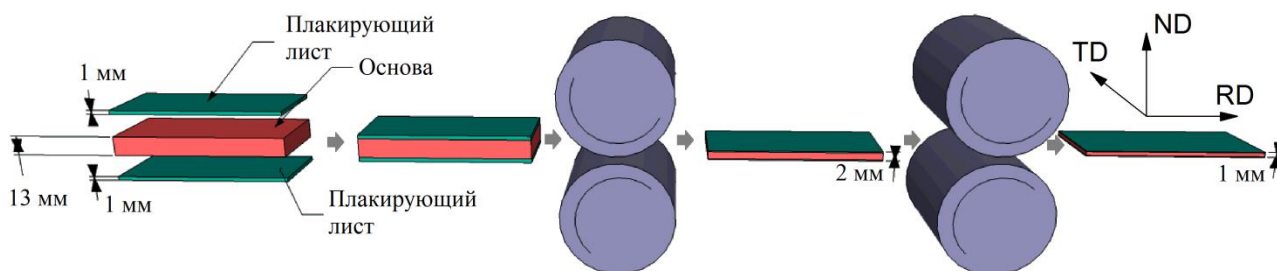


Рис.51- Схема получения плакированных листов.

5.2 Микроструктура плакированных листов перед сверхпластической деформацией

Толщина плакирующего слоя составляет около 70-80 мкм с каждой стороны листа (Рис.52.). Макро дефектов по границе раздела слоев обнаружено не было, что подтверждает эффективность выбранного метода для консолидации плакирующего слоя с основой.

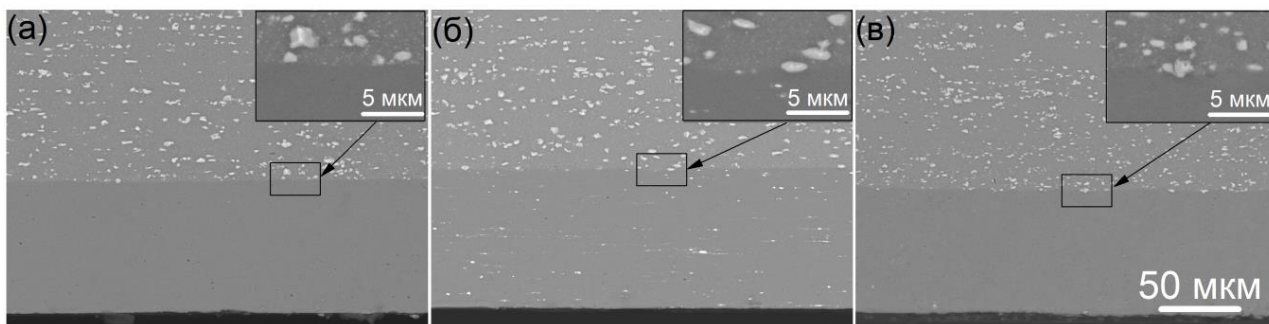


Рис.52 - Микроструктура плакированных листов в поперечном сечении при различных материалах плакировки: (а) – Al-Mg- Zr, (б) – Al-Mg-Er-Zr, (в) – Al- Zn, (г)

Распределение легирующих элементов вблизи поверхности раздела представлено на Рис.53. Наблюдается незначительная выравнивающая диффузия атомов Mg, Zn и Cu между плакирующим и внутренним слоями, что подтверждается сглаживанием концентрационных профилей. Цинк диффундирует из внутреннего слоя в плакирующие слои на основе сплавов Al-Mg-Zr (Рис.53 а), Al-Mg-Er-Zr (Рис.53 б) и Al-Zn (Рис.53 в). Концентрация цинка уменьшается с 4 до 2–3% у границы раздела.

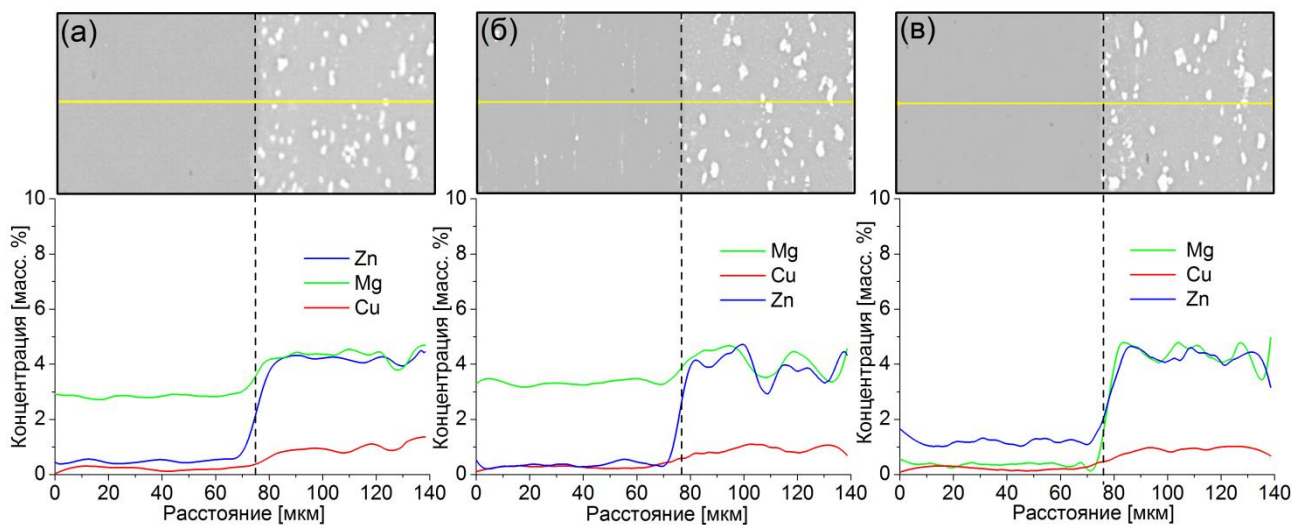


Рис.53 - Распределение легирующих элементов через поверхность раздела плакирующего и внутреннего слоев для различных материалов плакировки:

(а) – Al-Mg-Zr, (б) – Al-Mg-Er-Zr, (в) – Al- Zn.

5.3 Сверхпластичность плакированных листов.

Полученные образцы испытывали при температуре 440 °С в интервале скоростей деформации $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ - $1 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ (Рис.54). Напряжения течения неплакированного листа составляли 7–45 МПа в выбранном интервале скоростей деформации (Рис.54 а). Напряжения течения при плакировании меняется незначительно. При скоростях $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ базовый сплав достигает удлинений в 600-650 %. В области высоких скоростей $5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $1 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ удлинение достигает 420 и 300 %, соответственно. При этом наблюдается сильное разупрочнение, связанное с динамической рекристаллизацией сплава – основы [64]. При плакировании сплавом Al-1Zn удлинение снижалось и составляло 400–450 % в интервале скоростей $1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ - $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (Рис.54 б), и 200-350% при скоростях деформации $5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ - $1 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$. При плакировании сплавом Al-Mg-Zr удлинение при скорости $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ снижается до 400 % (Рис.54 в), а при скоростях $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ до 500 и 470 %, соответственно, т.е. менее существенно, чем при обычной плакировке. Плакирование сплавом с добавкой Er (Рис.54 г) обеспечивает хорошие показатели в области низких скоростей деформации: 600, 630 % и 540 % при $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, соответственно, что практически не отличается от величин удлинения для неплакированного сплава при тех же скоростях. При скорости $5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ относительное удлинение плакированного листа и сплава без плакировки не отличается, а при $1 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ снижается до 220 %.

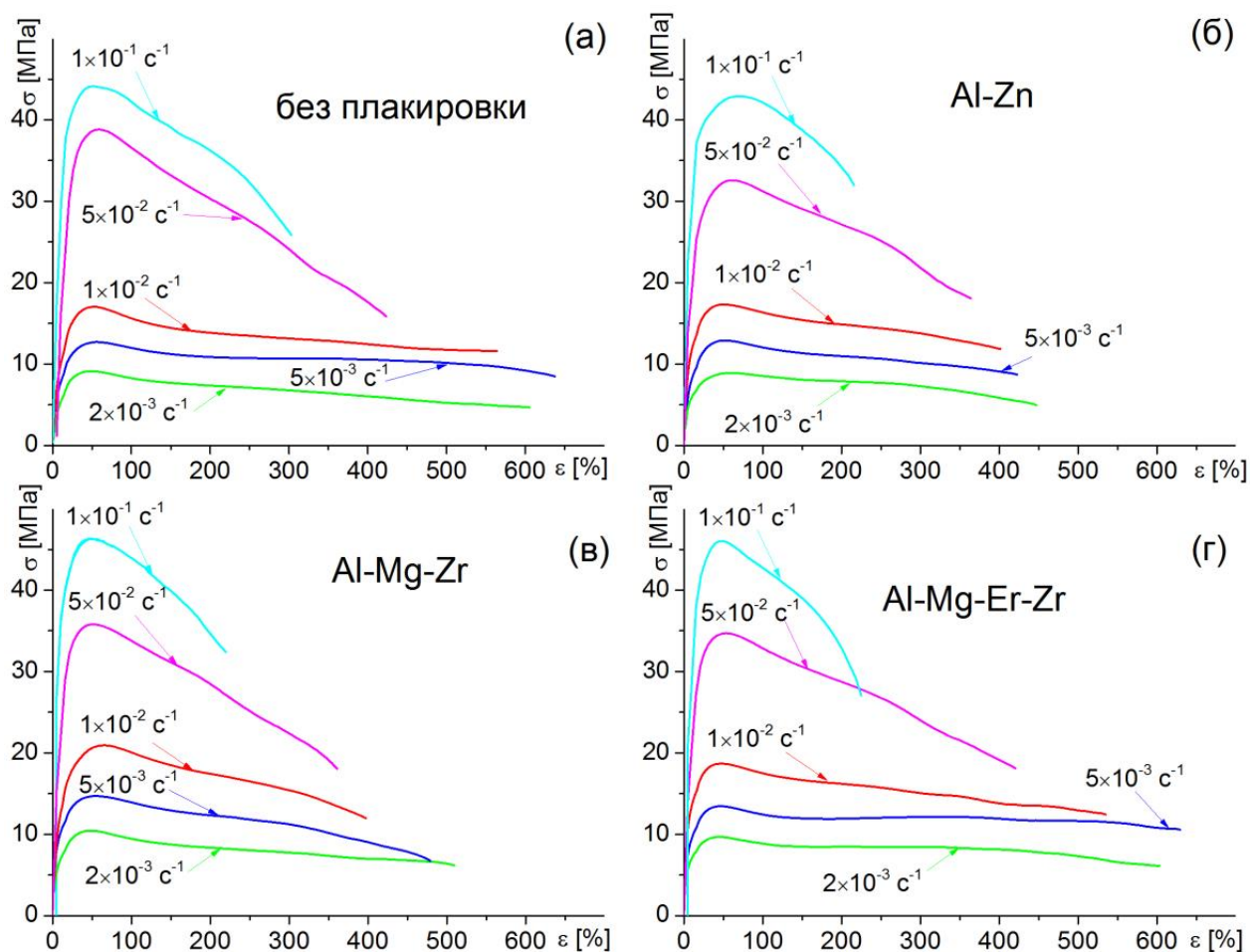


Рис.54—Кривые растяжения для неплакированного листа (а) и плакированных выбранными сплавами листов (б – г) по результатам испытаний на растяжение с постоянной скоростью деформации при температуре 440 °С.

5.4 Микроструктура после сверхпластической деформации

Основная проблема традиционной плакировки заключается в ее разрушении в процессе СПД [215]. Таким образом, несверхпластичная плакировка не способна защищать материал после сверхпластической формовки. На (Рис.55 и) приведены изображения, полученные в поперечном сечении образцов после 300% сверхпластической деформации при скоростях $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (Рис.55а-в) и $5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ Рис.53 г-е. В образце, плакированном сплавом Al-1Zn (Рис.55 в), наблюдали существенные повреждения плакирующего слоя и границы сопряжения основы с плакировкой. Увеличение скорости деформации при этом приводило к более грубым повреждениям (Рис.53 е). При этом в образцах, плакированных остальными

сплавами после деформации обнаружены только небольшие поры размером не более 3 мкм как в основном сплаве, так и вдоль границы раздела.

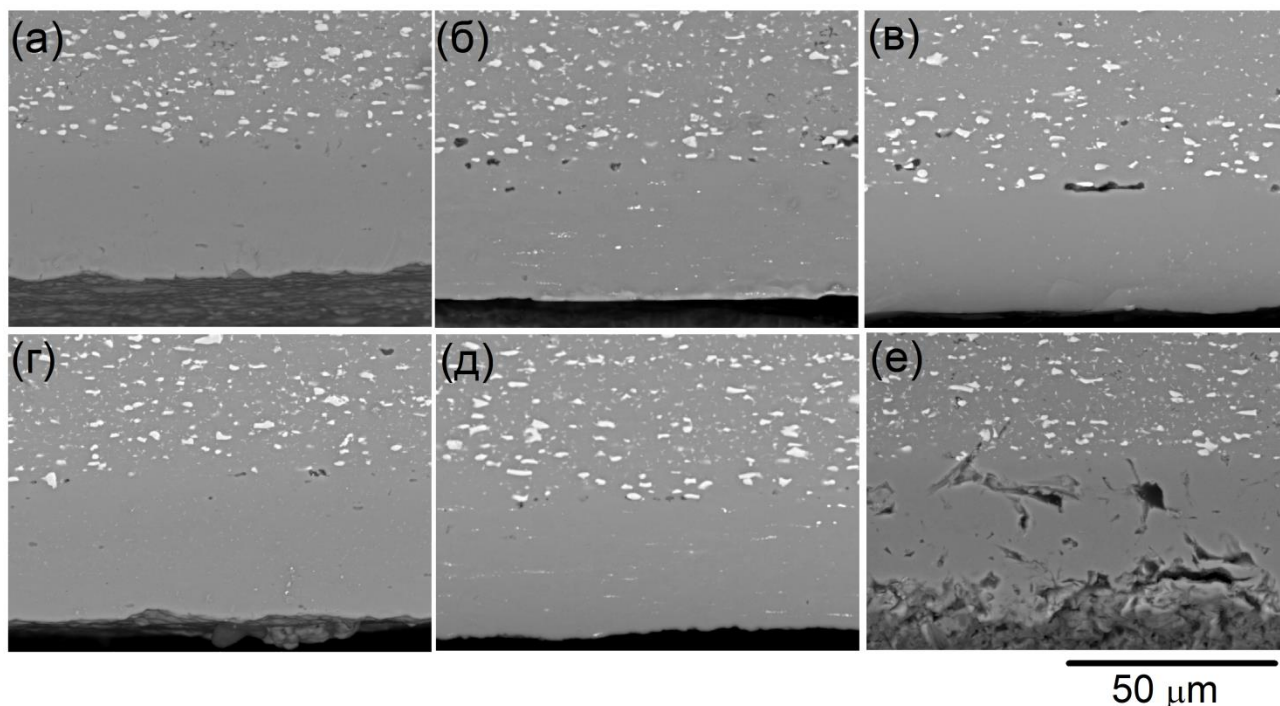


Рис.55 – Микроструктура плакированных листов в поперечном сечении после 300 % сверхпластической деформации при скоростях $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (а-в) и $5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (г-е) для различных материалов плакировки: (а,г) – Al-Mg-Zr, (б, д) – Al-Mg-Er-Zr, (в, е) – Al- Zn.

Распределение легирующих элементов, растворенных в матрице плакирующего и базового слоев (Mg и Zn) при пересечении границы раздела основа-плакировка представлено на Рис.56 для всех исследованных плакирующих материалов. После сверхпластической деформации при 440 °C со скоростью $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (линии с узким пунктиром) во всех случаях наблюдается размытие концентрационного профиля по сравнению с исходным состоянием (линии с широким пунктиром). Однако, после эквивалентного времени выдержки в печи при 440 °C без сверхпластической деформации (сплошные линии) не наблюдается принципиальной отличий концентрационных профилей Mg и Zn по сравнению с деформированным состоянием. Таким образом, основное влияние на диффузионную подвижность Mg и Zn в исследуемых температурно-скоростных условиях деформации оказывает температура и время, тогда как вклад деформации незначителен.

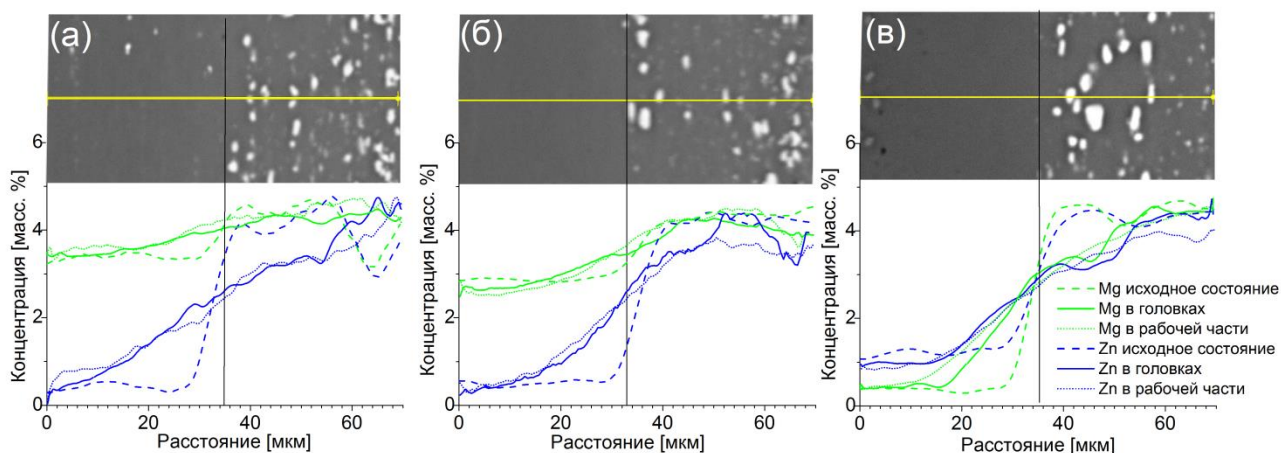


Рис.56 – Распределение Mg и Zn через поверхность раздела плакирующего и внутреннего слоев в рабочей части и головках образцов после СПД и в исходном состоянии для различных материалов плакировки.

Также было проанализировано состояние поверхности образцов после 300 % деформации с постоянными скоростями $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (Рис.57). На Рис.57 видно, что после деформации со скоростью $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ в плакирующем слое Al-1Zn наблюдаются сквозные надрывы плакировки.

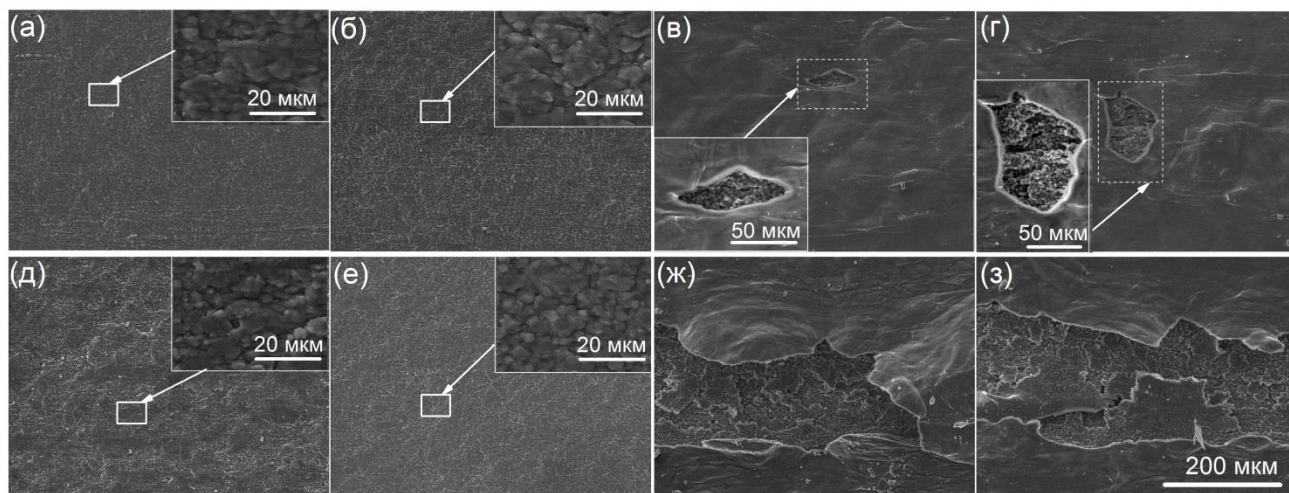


Рис.57 – поверхность образцов плакированных сплавами (а, д) – Al-Mg- Zr, (б, е) – Al-Mg-Er- Zr, (в, г, ж, з) – Al-Zn, после 300 % сверхпластической деформации при скорости $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (а- г) и $5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (д-з) и температуре 440 °C

После деформации со скоростью $5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (Рис.57 д-з) наблюдаются еще более значительные повреждения плакировки в образцах покрытых сплавом Al-1Zn (Рис.57 ж-з). Поверхность остальных образцов оставалась без видимых повреждений при обеих скоростях деформации. Наблюдаемый рельеф на поверхности образцов обусловлен зернограницным скольжением, происходящим в процессе сверхпластической деформации [216].

5.5 Механические свойства плакированных листов.

В таблице 9 приведено сравнение механических свойств плакированных и неплакированных листовых полуфабрикатов после закалки (480 °С, 20 мин) и старения на максимальную прочность (последовательно 100 °С, 5 ч и 130 °С, 24 ч) (патент RU 2491365). Максимальное снижение прочностных характеристик (до 10 % $\sigma_{0.2}$ и до 13 % σ_B) наблюдали в случае плакирования листов сплавом Al-1Zn. В случае использования в качестве плакировки сплавов Al-Mg-Zr/Al-Mg-Zr-Er прочностные свойства снижаются слабее (на 7-10 %) при этом относительное удлинение по сравнению с базовым сплавом не снижается и составляют 18-19 %. Только в случае использования для плакирования сплава Al-1Zn наблюдается некоторое снижение удлинения до 12 %.

Таблица 9 – Механические свойства плакированных листов и их относительное изменение по сравнению с неплакированным листом.

Материал плакировки	$\sigma_{0.2}$, МПа	$\Delta\sigma_{0.2}$, %	σ_B , МПа	$\Delta\sigma_B$, %	δ , %
Без плакировки	563±5	-	653±5	-	18±2
Al-Mg-Zr	521±3	7	593±5	9	19±3
Al-Mg-Er-Zr	514±6	9	589±7	10	19±2
Al-Zn	507±5	10	565±7	13	12±3

В таблице 10 представлены результаты теоретически рассчитанных значений прочностных характеристик плакированных листов исходя из толщины плакирующего слоя приблизительно равной 80 мкм, а также определенных в работе величин предела текучести и предела прочности для плакирующих сплавов (после смягчающего отжига при 250 °С) и для сплава основы после закалки и старения по режиму Т6. Для сплава Al-1Zn $\sigma_B=80$ МПа, а $\sigma_{0.2} = 40$ МПа. При этом допускалось, что прочностные показатели аддитивно складываются из

показателей слоев плакировки и основы. Закалка плакированных листов проходила при более высокой температуре (480 °С), чем смягчающий отжиг плакирующих листов перед их испытанием (250 °С). Поэтому расчетные прочностные показатели плакированных листов должны быть несколько завышены, по сравнению с экспериментальными, что должно быть связано с разупрочнением плакирующего слоя при нагреве до более высоких температур. Однако, по результатам расчета разница экспериментальных и теоретически рассчитанных значений была минимальна и не превосходила 5 %.

Таблица 10 – Расчетные значения величин $\sigma_{0.2}$ и σ_B плакированных листов.

Материал плакировки	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа
Al-Mg-Zr	510	595
Al-Mg-Er-Zr	515	595
Al-Zn	480	540

После коррозионных испытаний поверхность плакированных образцов сохраняет характерный металлический блеск (Рис.58), в то время как поверхность образца без плакировки потемнела и покрылась продуктами коррозии. Предел текучести неплакированного образца снижается при этом на 17 %, а предел прочности на 28 % (таблица 11), тогда как предел текучести плакированных образцов снижается на 1-2 %, а снижение предела прочности не превышает 8 %.

Таблица 11 – Механические свойства плакированных листов до и после коррозионных испытаний

Материал	Т6			Т6+коррозионный тест			Относительное снижение свойств после коррозии	
	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\Delta\sigma_{0.2}$, %	$\Delta\sigma_B$, %
Без плакировки	563±5	653±5	18±2	470±4	524±5	7±2	17	28
Al-Mg-Zr	521±3	593±5	19±3	507±5	548±5	12±3	2	8
Al-Mg-Er-Zr	514±6	589±7	19±2	507±5	561±5	14±3	1	5
Al-Zn	507±5	565±7	15±3	503±5	565±5	12±3	1	0



Рис.58 – Образцы до и после коррозионных испытаний

В таблице 12 приведено сравнение механических свойств плакированных и неплакированных образцов после 100 % деформации со скоростью $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при 440 °С. В результате деформации прочностные характеристики образцов снижаются на 5-7 % по сравнению с недеформированными образцами, что можно объяснить формированием рекристаллизованной структуры в основном сплаве и материалах плакировки. После коррозионного испытания деформированных образцов прочностные характеристики образцов с плакировкой снижаются не более чем на 10 %, в то время как образцы сплава-основы без плакировки хрупко разрушались при напряжении 320 МПа.

Таблица 12 – Механические свойства плакированных листов после 100 % СПД при 440 °С до и после коррозионных испытаний

Свойство	СПД +закалка 440 °С + старение			Снижение $\sigma_{0.2}/\sigma_B$ за счет плакирования	СПД + закалка 440 °С + старение + коррозионный тест			Снижение $\sigma_{0.2}/\sigma_B$ за счет коррозии
	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\Delta\sigma_{0.2}/\Delta\sigma_B$, %	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\Delta\sigma_{0.2}/\Delta\sigma_B$, %
Без плакировки	522±5	553±3	15±1	-	-	320±5	0	-/40
Al-Zn	473±3	514±5	15±2	9/7	433±5	462±5	8±2	8/10
Al-Mg-Zr	487±4	533±3	16±3	7/4	467±4	506±3	14±4	4/5
Al-Mg-Er-Zr	486±3	536±3	17±3	7/3	471±3	514±3	13±4	3/4

5.6 Сверхпластическая формовка плакированных листов

Листы базового сплава, плакированные сплавами Al-3Mg-0,25Zr и Al-3Mg-0,25Er-0,25Zr, были использованы для получения модельных изделий методом сверхпластической формовки.

Формовку модельных деталей проводили на листах размером $150 \times 150 \text{ мм}^2$ и толщиной 1 мм при температуре 440°C , оптимальной для сплава основы. Для формовки рассчитывали зависимость давления от времени формования (Рис.59). Давление и время формовки определяется показателями сверхпластичности материала и сложностью детали. Полное время формовки деталей со скоростью деформации 10^{-2} с^{-1} составило 200 с. Полученные детали точно повторяют гравюру матрицы (Рис.60).

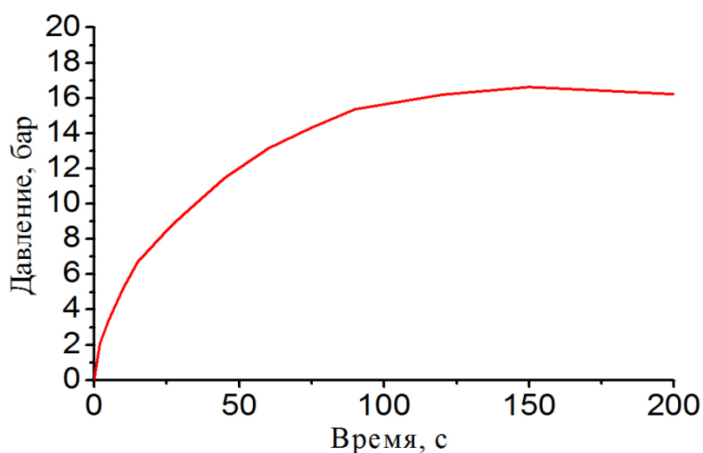


Рис.59 - График давления от времени формовки модельной детали



Рис.60 - Внешний вид модельных деталей, полученных сверхпластической формовкой из высокопрочного листа, плакированного сплавами Al-3Mg-0,25Zr и Al-3Mg-0,25Er-0,25Zr.

Выводы по главе 5

1. Исследованы микроструктура, показатели сверхпластичности, структура поверхности, коррозионная стойкость и механические свойства плакированных листов высокопрочного сплава на основе системы Al-Zn-Mg-Cu в сравнении с неплакированными листами того же сплава. В качестве плакирующих материалов использованы сверхпластичные сплавы: Al-3Mg-0,25Zr, Al-3Mg-0,25Er-0,25Zr, Al-3Mg-1,2Mn-0,25Zr и несверхпластичный сплав сравнения Al-1Zn, применяемый для плакирования сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu.
2. Плакирование сплавами Al-3Mg-0,25Zr, Al-3Mg-0,25Er-0,25Zr, и Al-1Zn методом прокатки успешно реализовано в лабораторных условиях, сплав Al-3Mg-1,2Mn-0,25Zr не обеспечил консолидацию со сплавом-основой из-за пониженной технологичности

при прокатке. Получен патент РФ (RU 2637842) на сверхпластичный плакированный материал на основе алюминия.

3. Плакирование обеспечивает хорошую коррозионную стойкость листов при снижении механические свойств не более чем на 2 % после коррозии, в то время как свойства неплакированных образцов после вылеживания в коррозионно-агрессивной среде снижаются на 20-30 %.
4. Плакированные листы проявляют сверхпластичность в интервале скоростей $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ - $5 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ и температуре 440 °С с удлинением до разрушения ,350-650 %, при этом наиболее существенное снижение относительного удлинения от 1,2 до 1,6 раз по сравнению со сплавом основой наблюдали в образцах плакированных сплавом Al-1Zn, в образцах плакированных Al-3Mg-0,25Er-0,25Zr относительное удлинение не снижается.
5. Анализ микроструктуры объема и поверхности образцов после 300% сверхпластической деформации при температуре 440 °С и скоростях 1×10^{-1} и $5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-2}$ показал наличие разрывов на поверхности и дефектов на границе раздела сплав основа-плакирующий сплав в образцах, плакированных сплавом Al-1Zn и их отсутствие в образцах плакированных сверхпластичными сплавами.
6. Успешно опробована сверхпластическая формовка модельных деталей сложной формы из листов, плакированных сплавами Al-3Mg-0,25Zr и Al-3Mg-0,25Er-0,25Zr со скоростью деформации $1 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$. Модельная деталь полностью воспроизвела гравюру матрицы, дефектов на поверхности образца не обнаружили.

Выводы по работе

1. Исследованы распад пересыщенного твёрдого раствора в сплаве Al-3масс% Mg с малыми добавками Zr, Sc, Er и Mn в различных комбинациях при отжиге слитков в интервале температур 360-460 °C и влияние режимов отжига на параметры зеренной структуры, механические свойства и показатели сверхпластичности листовых полуфабрикатов, полученных термомеханической обработкой включающей горячую и холодную прокатку, опробована возможность использования полученных листов как материалов плакировки высокопрочного сплава с высокоскоростной сверхпластичностью.
2. Установлено, что в сплавах Al-Mg-Zr, Al-Mg-Zr-Sc, Al-Mg-Zr-Er несмотря на сравнительно низкое содержание циркония 0,25 масс.%, возможно образование $L1_2$ -фаз не только по непрерывному механизму распада с образованием компактных дисперсоидов, но и по прерывистому механизму распада с формированием веерообразных выделений у границ зерен, при этом при непрерывном распаде фазы Al_3Zr и $Al_3(Sc,Zr)$ зарождаются гомогенно, а $Al_3(Er,Zr)$ по гомогенному и гетерогенному механизмам.
3. Методом энергодисперсионного анализа установлено, что в сплаве Al-Mg-Zr-Er при этом, компактные выделения фазы $Al_3(Er,Zr)$, образованные по непрерывному механизму, имеют равную атомную концентрацию Zr и Er, а концентрация Zr в продуктах прерывистого распада в среднем в 5 раз больше, чем Er.
4. Показано, что двухступенчатая термическая обработка слитков исследуемых сплавов Al-3%Mg-0,25%Zr, а также сплавов дополнительно легированных 0,25%Er или 1,2%Mn формирует высокую плотность равномерно распределенных $L1_2$ дисперсоидов среднего размера 7 нм, образованных по непрерывному механизму распада, обеспечивая практически нерекристаллизованную структуру при отжиге холоднокатаных листов до температуры 0,9 $T_{пл}$. При этом в сплаве Al-3%Mg-0,25%Zr двухступенчатая гомогенизация обеспечивает на 15-20% более высокие значения прочностных характеристик по сравнению с кратковременными одноступенчатыми режимами отжига и проявление сверхпластичности с относительным удлинением 250-370% в интервале температур 440-480 °C и постоянных скоростей деформации $(0,1-1) \times 10^{-2} \text{с}^{-1}$. Легирование сплава 0,25%Er приводит к дополнительному увеличению предела текучести на 10% и относительных удлинений при сверхпластической деформации до 250-500%.
5. Установлено, что в сплавах Al-3Mg содержащих (1,0-1,2)Mn при отжиге литых образцов при 360 °C в течении 8-16 ч формируются компактные выделения

квазикристаллической икосаэдрической фазы содержащей 89-92 ат. % Al и 7-10 ат.%Mn размерами 17-70 нм, благодаря чему повышается температура начала рекристаллизации и прочностные характеристики сплавов по сравнению с высокотемпературным режимом при 460°C, типично используемом для гомогенизации марганец-содержащих слитков магналиев, который формирует выделения Mn-фазы размером 100-400 нм, не имеющей квазикристаллической структуры.

6. Показано, что плакированные сверхпластичными сплавами Al-3Mg-0,25Zr и Al-3Mg-0,25Er-0,25Zr листы высокопрочного сплава Al-4Zn-4Mg-3Ni-0,8Cu-0,25Zr проявляют сверхпластичность в интервале постоянных скоростей деформации $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ - $5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при температуре 440 °C с удлинением до разрушения до 630 %, что практически не отличается от показателей сплава-основы, при этом, плакирующий слой не имеет дефектов после сверхпластической деформации, а слой стандартной несверхпластичной плакировки разрушается и приводит к снижению удлинения в среднем в 1,3 раза.

7. Установлено, что прочностные характеристики плакированных образцов не более чем на 10% ниже, чем у сплава-основы, что можно объяснить меньшей прочностью материалов плакирующего слоя и диффузией отвечающих за прочностные характеристики легирующих элементов Zn и Mg из сплава-основы в плакирующий слой, при этом, плакирование обеспечивает хорошую коррозионную стойкость листов при снижении механических свойств не более чем на 2-10 % после вылеживания в коррозионно-агрессивной среде, в то время как свойства неплакированных образцов снижаются на 20-40 %.

8. Из листов сплава Al-Zn-Mg-Cu-Ni, плакированных исследованными сверхпластичными сплавами Al-3Mg-0,25Zr и Al-3Mg-0,25Er-0,25Zr методом сверхпластической формовки при скорости деформации $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ успешно изготовлены модельные детали, точно воспроизводящие гравюру матрицы, что подтверждает эффективность использования предложенных материалов плакировки для получения сверхпластичных при повышенных скоростях листов высокопрочного сплава с повышенной коррозионной стойкостью.

Список использованных источников

- [1] И.И.Новиков, В.К.Портной, Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном.// М.:Металлургия. 1981. 168 с.
- [2] В.К. Портной, «Роль оптимизации гетерогенности в подготовке ультрамелкозернистой структуры сверхпластичных сплавов», Изв.ВУЗов "Цветная металлургия", N 1,с.93-107, 1985,
- [3] М.В. Маркушев,О принципах деформационных методов измельчения зерен алюминиевых сплавов до ультрамелких размеров. Часть 1. Мелкозернистые сплавы // ФММ, т.108, N1, 2009, с.46-53
- [4] М.В. Маркушев, О принципах деформационных методов измельчения зерен алюминиевых сплавов до ультрамелких размеров.Часть 2. Ультрамелкозернистые сплавы // ФММ, т.108, N2, 2009, с.169-179.
- [5] А.А. Кищик, А.В. Михайловская, В.С. Левченко, В.К. Портной, ормирование микроструктуры и сверхпластичность магналиев, ФММ 118(1) (2017) 101-108
- [6] С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М Капуткина, Рекристаллизация металлов и сплавов, 3-е изд., перераб. и доп. — М.: МИСИС, 2005. — 432 с.
- [7] Y. Huanga, F.J. Humphreys, The effect of solutes on grain boundary mobility during recrystallization and grain growth in some single-phase aluminium alloys, Materials Chemistry and Physics 132 (2012) 166–174
- [8] K. Sotoudeh, P.S. Bate, Diffusion creep and superplasticity in aluminium alloys, Acta Materialia 58 (2010) 1909–1920
- [9] A.D. Kotov, A.V. Mikhaylovskaya, V.K. Portnoy, Effect of the solid-solution composition on the superplasticity characteristics of Al-Zn-Mg-Cu-Ni-Zr AlloyPhysics of Metals and Metallography 115, (2014) 730-735
- [10] Д.С. Рылов, Исследование и разработка алюминиевого сплава сверхпластической формовки с повышенными скоростями деформации. Дисс. канд. техн. наук - М., 2005. 136 р.
- [11]Z.Y. Ma, R.S. Mishra, Development of ultrafine-grained microstructure and low temperature (0.48 Tm) superplasticity in friction stir processed Al–Mg–Zr, Scripta Materialia 53 (2005) 75-80
- [12] Z.Y. Ma, R.S. Mishra, M.W. Mahoney, R. Grimes, High strain rate superplasticity in friction stir processed Al-Mg-Zr alloy, Materials Science and Engineering A351 (2003) 148-153
- [13] Z.Y. MA, R.S. Mishra, M.W. Mahoney, and R. Grimes, Effect of Friction Stir Processing on the Kinetics of Superplastic Deformation in an Al-Mg-Zr Alloy, Metallurgical and materials transactions A, 36A (2005) 1458.

- [14] D.Y.Maeng, J.H.Lee, S.I.Hong, The effect of transition elements on the superplastic behavior of Al-Mg alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 357 (2003) 188 – 195
- [15] В.И. Елагин, Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. М., "Металлургия", 1975
- [16] В.В. Захаров, О легировании алюминиевых сплавов переходными металлами, *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2017. № 2 (740). С. 3-8.
- [17] В.В. Захаров, Т.Д. Ростова, Влияние скандия, переходных металлов и примесей на упрочнение алюминиевых сплавов при распаде твердого раствора, *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2007. № 9 (627). С. 12-19.
- [18] А.Н. Алабин, Исследование и разработка алюминиевых сплавов с добавкой циркония, упрочняемых без закалки, Дисс. канд. техн. наук - М., 2005. 150 р.
- [19] N.A Belov, A.N. Alabin, D.G. Eskin, and V.V. Istomin-Kastrovskiy, Optimization of Hardening of Al–Zr–Sc Casting Alloys”, *Journal of Material Science* 41 (2006) 5890-5899.
- [20] И.И. Новиков, Теория термической обработки металлов. Учебник для вузов. М: *Металлургия*, 4-е изд, 1978 – 480 с.
- [21] E.J. Mittemeijer, *Fundamentals of Materials Science: the Microstructure–Property Relationship Using Metals as Model Systems*, 2014, Springer Berlin
- [22] D.B. Williams , E.P. Butler, Grain boundary discontinuous precipitation reactions, *International Metals Reviews* 26 (1981) 153-183
- [23] M. Hillert, The role of interfaces in phase transformations. In: *Mechanism of phase transformations in crystalline solids. Monograph and Report series*, vol 33. The Institute of Metals, London, 1970, pp 231–247
- [24] K.N. Tu, D. Turnbull, Morphology of cellular precipitation of tin from lead-tin bicrystals, *Acta Metal.* 15 (1967) 369–376
- [25] R.A. Fournelle, J.B. Clark, The genesis of cellular precipitation reaction, *Metal Trans.* 3 (1972) 2757–2767
- [26] I. Manna, S.K. Pabi, W. Gust, Initiation sites for discontinuous precipitation in some Cu-base alloys, *J Mater Sci* 26 (1991) 4888–4892
- [27] M. Hillert, R. Langneborg Discontinuous precipitation of $M_{23}C_6$ in austenitic steels. *J Mater Sci* 6 (1971) 208–212
- [28] A.H. Gaisler, *Phase transformations in solids*, Wiley, New York (1951), p 432
- [29] S.C. Smith, Microstructure and geometry, *Trans ASM* 45 (1953) 533–575

- [30] M.S. Sulonen On the driving force of discontinuous precipitation and dissolution, *Acta Metall.* 12 (1964) 749–753
- [31] S. Srinivasan, P.B. Desch and R.B. Schwartz, *Scripta Metall.* 25 (1991) 2513.
- [32] E. Nes, H. Billdal, The mechanism of discontinuous precipitation of the metastable Al₃Zr phase from an Al-Zr solid solution, *Acta Metall.* 25 (1977) 1039–1046
- [33] E. Nes, On the formation of fan-shaped precipitates during the decomposition of a highly supersaturated Al-Zr solid solution, *Scr. Metall.* 5 (1971) 987–989
- [34] L.F. Mondelfo, *Aluminium Alloys: Structure and Properties* (Butterworth, London, 1976).
- [35] S.K. Das and L.A. Davis, *Mater. Sci. Eng.* 98 (1988).
- [36] A.V. Mikhaylovskaya et al. *Materials Characterization* 139 (2018) 30–37.
- [37] Pedro Henrique Lamarão Souza, Carlos Augusto Silva de Oliveira, José Maria do Vale Quaresma, Precipitation hardening in dilute Al–Zr alloys, *J Mater Res Technol* 7 (2018) 66-72
- [38] Keith E. Knipling, David C. Dunand, David N. Seidman, Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during isothermal aging at 375–425 °C, *Acta Mater.* 56 (2008) 114–127,
- [39] Keith E. Knipling, David C. Dunand, David N. Seidman, Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during aging at 450–600 °C, *Acta Mater.* 56 (2008) 1182–1195
- [40] O. Izumi, D. Oelschlägel, Structural investigation of precipitation in an aluminum alloy containing 1.1 weight percent zirconium, *Z. Met.* 60 (1969) 845–851.
- [41] W. Dahl, W. Gruhl, W.G. Burchard, G. Ibe, C. Dumitrescu, *Z Metallkd* 68 (1977) 188.
- [42] M.S. Zedalis, M.E. Fine, Precipitation and ostwald ripening in dilute Al Base-Zr-V alloys. *Metall Trans A* 17 (1986) 2187-2198.
- [43] Y.C. Chen, M.E. Fine, J.R. Weertman. *Acta Metall Mater* 38 (1990) 771.
- [44] Y-C. Chen Ph.D. Thesis, Materials Science and Engineering Department, Northwestern University, 1988.
- [45] H.S. Lee, S.Z. Han, Lee HM, Z.H. Lee. *Mater Sci Eng A* 163 (1993) 81.
- [46] H. Hallem, B. Forbord, N. Ryum, K. Marthinsen, Precipitation and recrystallisation in Al–Mn–Zr with and without Sc, *Mater. Sci. Eng. A* 387–389 (2004) 936–939,
- [47] N. Ryum, Precipitation and recrystallization in an Al-0.5 wt%Zr-alloy, *Acta Metall.* 17 (1969) 269–278
- [48] D.B. Williams, J.W. Edington, The discontinuous precipitation reaction in dilute Al-Li alloys, 24 (1976) 323-332

- [49] H. Octor, S. Naka, Early stage of Al_3Zr precipitation in a rapidly solidified Al-Cr-Zr alloy, *Philosophical Magazine Letters*, 59 (1989) 229-235
- [50] R.W. Cahn, P. Hassen, *Physical Metallurgy*, fourth ed., Elsevier Science, North Holland, 1996.
- [51] K.N. Melton, The structure and properties of a cold-rolled and annealed Al-0.8 wt% Zr alloy, *J. Mater. Sci.* 10 (1975) 1651–1654
- [52] Н.А. Белов, А.Н. Алабин, А.Ю. Прохоров, Влияние добавки циркония на прочность и электросопротивление холоднокатаных алюминиевых листов, *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2009. № 4. С. 42-47.
- [53] Н.А. Белов, А.Н. Алабин, А.Ю. Прохоров, Влияние отжига на электросопротивление и механические свойства холоднодеформированного сплава Al-0,6% (мас.) Zr, *Цветные металлы*. 2009. № 10. С. 65-68.
- [54] S. Lathabai, P.G. Lloyd, The effect of scandium on the microstructure, mechanical properties and weldability of a cast Al–Mg alloy, *Acta Mater.* 50 (2002) 4275-4292
- [55] Zhimin Yin, Qinglin Pan, Yonghong Zhang, Feng Jiang, Effect of minor Sc and Zr on the microstructure and mechanical properties of Al–Mg based alloys, *Materials Science and Engineering A* 280 (2000) 151–155
- [56] Shoujie Yang, Youhua Xie, Shenglong Dai, Minggao Yan, Influence of Zr on the Microstructure and Mechanical Properties of an Al-Zn-Mg-Cu alloy, *Materials Science Forum* 546-549 (2007) 1069-1076
- [57] S.P.Wen, Z.B. Xing, H. Huang, B.L. Li, W.Wang, Z.R. Nie, The effect of erbium on the microstructure and mechanical properties of Al–Mg–Mn–Zr alloy, *Materials Science and Engineering A* 516 (2009) 42–49
- [58] HE Yong-dong, ZHANG Xin-ming, YOU Jiang-hai, Effect of minor Sc and Zr on microstructure and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy, *Trans. Nonferrous Met. SOC. China* 16 (2006) 1228-1235
- [59] J. R. Croteau, S.Griffiths, M. D. Rossell, C. Leinenbach, C. Kenel, V. Jansen, D.N. Seidman, D.C. Dunand, N.Q. Vo, Microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Zr alloys processed by selective laser melting, *Acta Materialia* 153 (2018) 35-44
- [60] Yu-ChihTzeng, Chen-YuanChung, Hui-ChingChien, Effects of trace amounts of Zr and Sc on the recrystallization behavior and mechanical properties of Al-4.5Zn-1.6Mg alloys, *Materials Letters* 228 (2018) 270-272

- [61] DANG Jing-zhi, HUANG Yu-feng, CHENG Jun, Effect of Sc and Zr on microstructures and mechanical properties of as-cast Al-Mg-Si-Mn alloys, 19 (2009) 540-544
- [62] A.V. Mikhailovskaya, Yu. V. Sinageikina, A. D. Kotov, V. K. Portnoi, Aluminum alloys with enhanced strength for superplastic forming, Metal Science and Heat Treatment, 54 (2012) 345-348
- [63] A.D. Kotov, A.V. Mikhailovskaya, V.K. Portnoy, Superplasticity of Alloy Al – 11% Zn – 3% Mg – 0.8% Cu – 0.3% Zr with Fe and Ni Additives, Metal Science and Heat Treatment, 55 (2013) 7 – 8.
- [64] A.V. Mikhaylovskaya, A.D. Kotov, A.V. Pozdniakov, V.K. Portnoy, A high-strength aluminium-based alloy with advanced superplasticity, 599 (2014) 139-144
- [65] S. Lee, A. Utsunomiya, H. Akamatsu, K. Neishi, M. Furukawa, Z. Horita, T.G. Langdon, Influence of scandium and zirconium on grain stability and superplastic ductilities in ultrafine-grained Al–Mg alloys, Acta Materialia 50 (2002) 553–564.
- [66] T.G. Nieh and J. Wadsworth, Effects of Zr on the High Strain- Rate Superplasticity of 2124 Al, Scripta metall. 28 (1993) 1119-1124.
- [67] B.M. Watts, M.J. Stowell, B.L. Baikie, D.G.E. Owen, Superplasticity in Al- Cu-Zr Alloys, Part II: Microstructural Study, J. Met. Sci. 10 (1976) 189-197.
- [68] P.S. Bate, F.J. Humphreys, N. Ridley, B. Zhang, Microstructure and texture evolution in the tension of superplastic Al–6Cu–0.4Zr, 53 (2005) 3059-3069
- [69] О.А. Кайбышев, Сверхпластичность промышленных сплавов. М.: Металлургия, 1984. 263 p
- [70] N.A. Belov, A.N. Alabin, Promising aluminum alloys with zirconium and scandium additions, Non-Ferrous Metals 2 (2007) 99.
- [71] N.A. Belov, A.N. Alabin, V.V. Istomin-Kastrovskii, D.G. Eskin, Optimization of hardening of Al-Zr-Sc cast alloys, Journal of Materials Science 41(18) (2006) 5890-5899.
- [72] Л.Л. Рохлин, Н.Р. Бочвар, И.Е. Тарытина, Рекристаллизация и распад твердого раствора сплавов Al-Sc-Zr с выделением наночастиц вторых фаз, Физика и химия обработки материалов. 2011. № 4. С. 79-82.
- [73] L.L. Rokhlin, N.R. Bochvar, N.P. Leonova, Study of decomposition of oversaturated solid solution in Al-Sc-Zr alloys at different ratio of scandium and zirconium, Inorganic Materials: Applied Research 2(5) (2011) 517-520.

- [74] Run-ze Chao, Xi-hua Guan, Ren-guo Guan, Di Tie, Chao Lian, Xiang Wang, Jian Zhang, Effect of Zr and Sc on mechanical properties and electrical conductivities of Al wires, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 24 (2014) 3164-3169
- [75] Л.Л. Рохлин, М.Л. Характерова, Д.Г. Эскин, Новые алюминиевые сплавы, содержащие скандий, *Перспективные материалы*. 1996. № 2. С. 50.
- [76] Л.Л. Рохлин, Н.Р. Бочвар, Н.П. Леонова, И.Е. Тарытина, Исследования влияния совместных добавок скандия, хрома и циркония на процессы старения и рекристаллизации алюминиевых сплавов, *Металлы*. 2011. № 1. С. 64.
- [77] T. Dorin, M. Ramajayam, J. Lamb, T. Langan, Effect of Sc and Zr additions on the microstructure/strength of Al-Cu binary alloys, *Materials Science & Engineering A* 707 (2017) 58–64
- [78] V.V. Zakharov, I.A. Fisenko, Effect of Homogenization on the Structure and Properties of Alloy of the Al - Zn - Mg - Sc - Zr System, *Metal Science and Heat Treatment* 60 (2018) 354-359
- [79] Е.И. Швечков, Ю.А. Филатов, В.В. Захаров, Механические и ресурсные свойства листов из сплавов системы Al-Mg-Sc, *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2017. № 7 (745) С. 57-66.
- [80] В.В. Захаров, И.А. Фисенко, К вопросу о легировании алюминиевых сплавов скандием, *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2017. № 5 (743) С. 15-22.
- [81] Н.А. Белов, А.Н. Алабин, Перспективные алюминиевые сплавы с добавками циркония и скандия, *Цветные металлы*. 2007. № 2. С. 99-106.
- [82] В.И. Елагин, В.В. Захаров, С.Г. Павленко, Т.Д. Ростова, Влияние добавки циркония на старение сплавов Al-Sc, *Физика металлов и металловедение*. 1985. Т. 60. № 1. С. 97
- [83] Y. Filatov, V. Yelagin and V. Zakharov, New Al-Mg-Sc alloys, *Materials Science and Engineering A* 280(1) (2000) 97-101
- [84] R. Kaibyshev, E. Avtokratova, A. Apollonov, R. Davies, High strain rate superplasticity in an Al–Mg–Sc–Zr alloy subjected to simple thermomechanical processing, *Scripta Mater.* 54 (2006) 2119–2124
- [85] Mengjia Li, Qinglin Pan, Yunjia Shi, Xue Sun and Hao Xiang, High strain rate superplasticity in an Al–Mg–Sc–Zr alloy processed via simple rolling, *Materials Science & Engineering A* 687 (2017) 298-305

- [86] Anton Smolej, Damjan Klobčar, Brane Skaza, Aleš Nagode, Edvard Slaček, Vukašin Dragojević, Samo Smolej, Superplasticity of the rolled and friction stir processed Al–4.5 Mg–0.35Sc–0.15Zr alloy, *Materials Science & Engineering A* 590 (2014) 239–245
- [87] K. Turba, P. Malek, M. Cieslar, Superplasticity in an Al–Mg–Zr–Sc alloy produced by equal-channel angular pressing, *Materials Science and Engineering A* 462 (2007) 91–94
- [88] A. Kumar, A.K. Mukhopadhyay, K.S. Prasad, Superplastic behaviour of Al–Zn–Mg–Cu–Zr alloy AA7010 containing Sc, *Materials Science and Engineering A* 527 (2010) 854–857
- [89] H.Xiang, Q.L.Pan, X.H.Yu, X.Huang, X.Sun, X.D.Wang, M.J.Li, Z.M.Yin, Superplasticity behaviors of Al–Zn–Mg–Zr cold-rolled alloy sheet with minor Sc addition, *Materials Science and Engineering: A* 676 (2016) 128–137
- [90] Н.А. Белов, А.Н. Алабин, А.А. Яковлев, Влияние температуры отжига на фазовый состав литого сплава Al–0.55% масс. Zr, *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2013. № 2. С. 50–55.
- [91] Н.А.Белов, Н.О.Короткова, А.М.Достаева, Т.К.Акопян, Влияние деформационно-термической обработки на электросопротивление и упрочнение сплавов Al–0,2%Zr и Al–0,4%Zr, *Цветные металлы*. 2015. № 10 (874) С. 13–18.
- [92] N.A Belov, *Aluminium Casting Alloys with High Content of Zirconium*, *Materials Science Forum*. 1996. Т. 217–222. № PART 1. С. 293–298
- [93] Xin-yu Lu, Er-jun Guo, Paul Rrometsch, Li-juanWang, Effect of one-step and two-step homogenization treatments on distribution of Al₃Zr dispersoids in commercial AA7150 aluminium alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22 (2012) 2645–2651.
- [94] Zhanying Guo, Gang Zhao, X.-Grant Chen, Effects of two-step homogenization on precipitation behavior of Al₃Zr dispersoids and recrystallization resistance in 7150 aluminum alloy, *Materials Characterization* 102 (2015) 122–130.
- [95] Yang dongxia, Li xiaoyan, Hedin gyong, Huang hui, Effect of minor Er and Zr on microstructure and mechanical properties of Al–Mg–Mn alloy (5083) welded joints, *Materials Science and Engineering: A* 561(2013) 226–231.
- [96] Zhaohe Gao, Hongying Li, Yongqiu Lai, Yangxun Ou, Dewang Li, Effects of minor Zr and Er on microstructure and mechanical properties of pure aluminum, *Materials Science & Engineering A* 580(2013)92–98.
- [97] S.P. Wen, W. Wang, W.H. Zhao, X.L. Wu, K.Y. Gao, H. Huang, Z.R. Nie, Precipitation hardening and recrystallization behavior of Al–Mg–Er–Zr alloys *Journal of Alloys and Compounds*, 687 (2016) 143–151.

- [98] Hongying Li, Zhaohe Gao, Hao Yin, Haofan Jiang, Xiongjie Sua and Jie Bina, Effects of Er and Zr additions on precipitation and recrystallization of pure aluminum, *Scripta Mater.* 68 (2013) 59–62.
- [99] Hongying Li, Jie Bin, Jiaojiao Liu, Zhaohe Gao and Xiaochao Lu, Precipitation evolution and coarsening resistance at 400 °C of Al microalloyed with Zr and Er, *Scripta Mater.* 67 (2012) 73–76
- [100] S.P. Wen, K.Y. Gao, Y. Li, H. Huang, Z.R. Nie, Synergetic effect of Er and Zr on the precipitation hardening of Al–Er–Zr alloy *Scripta Mater.* 65 (2011) 592–595.
- [101] M.E van Dalen, R.A. Karnesky, J.R. Cabotaje, D.C. Dunand, D.N. Seidman, Erbium and ytterbium solubilities and diffusivities in aluminum as determined by nanoscale characterization of precipitates, *Acta Materialia* 57 (2009) 4081–4089.
- [102] S.P. Wen, K.Y. Gao, Y. Li, H. Huang and Z.R. Nie Synergetic effect of Er and Zr on the precipitation hardening of Al–Er–Zr alloy, *Scripta Mater.* 65 (2011) 592–595
- [103] M. Song, K. Du, Z.Y. Huang, H. Huang, Z.R. Nie and H.Q. Ye, Deformation-induced dissolution and growth of precipitates in an Al–Mg–Er alloy during high-cycle fatigue, *Acta Materialia* 81 (2014) 409–419.
- [104] P.C.M. Haan, J.V. Rgkom, J. A. H. Söntgerath, The precipitation Behaviour of High–Purity Al–Mn Alloys, *Materials Science Forum* 217–222 (1996) 765–770
- [105] D.B. Goel, P. Furrer, H. Warlimont, Precipitation behaviour of Al–Mn–Cu–Fe alloys, *Aluminium* 50 (1974) 511–516
- [106] J. Adam, J.B. Rich The crystal structure of WAl₁₂, MoAl₁₂ and (Mn, Cr)Al₁₂, *Acta. Cryst.* 7 (1954) 813–816
- [107] K. Little, G.V. Raynor, W. Hume-Rothery, *J. Inst. Met.* 73 (1947) 83
- [108] R. J. Schaefer, F.S. Biancaniello, and J. W. Cahn, Formation and Stability of the G Phase in the Al–Mn System, *Scripta Met.* 20 (1986) 1439
- [109] E. Nes, S.E. Naess, and R. Hoier, Decomposition of an Aluminum–Manganese Alloy, *Z. Metallkd.*, 63 (1972) 248–525
- [110] G. Hausch, P. Furrer, and H. Warlimont, Crystallisation and Precipitation in Al–Mn–Si alloys, *Z. Metallkd.*, 69 (1978) 174.
- [111] J.T. Theler, P. Furrer *Aluminium* 50 (1974) 467
- [112] P. Kolby, C. Sigli, C.J. Simensen In: Sanders TH, Starke EA, editors. *ICAA-4*. Atlanta: Georgia Institute of Tech- 3428

- [113] Y.J. Li and L. Arnberg, Precipitation behaviour in DC-cast AA3103 alloy during heat treatment, *Light metals* 99 (2003) 1–7
- [114] Y.J. Li, A. Johansen, S. Benum, C.J. Simensen, A.L. Dons, A. Hakonsen, and L. Arnberg, Evolution of the microstructures in a DC-cast AA3003 alloy during heat treatment, *Aluminium* 80 (2004) 578-583.
- [115] Y.J. Li, L. Arnberg, Quantitative study on the precipitation behavior of dispersoids in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization, *Acta Mater.* 51 (2003) 3415–3428
- [116] A.M.F. Muggerud, E.A. Mørtzell, Y. Li, R. Holmestad, Dispersoid strengthening in AA3xxx alloys with varying Mn and Si content during annealing at low temperatures, *Mater. Sci. Eng. A* 567 (2013) 21–28
- [117] L. Lodgaard and N. Ryum, Precipitation of dispersoids containing Mn and/or Cr in Al–Mg–Si alloys. *Mater. Sci. Eng., A* 283 (1–2) (2000) 144-152
- [118] A.L. Dons, Superstructures in alpha-Al(Mn,Fe,Cr)Si, *Z Metallk* 76(2) (1985) 151–3.
- [119] Gaosong Yi, Binhan Sun, Jonathan D. Poplawsky, Yakun Zhu, Michael L. Free, Investigation of pre-existing particles in Al 5083 alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 740 (2018) 461-469
- [120] Y. Zhu, D.A. Cullen, S. Kar, M.L. Free, L.F. Allard, Evaluation of Al₃Mg₂ precipitates and Mn-rich phase in aluminum-magnesium alloy based on scanning transmission electron microscopy imaging, *Metall. Mater. Trans. A* 43 (2012) 4933–4939
- [121] P. Furrer, Structural Changes in the Heat Treatment of Continuously Cast Al-Mn Ingots *Z Metallk* 70 699-706
- [122] Y.F. Cheng, V. Hansen, B. Berg, J. Gjønnes In: Arnberg L, Nes E, Lohne O, Ryum N, editors. ICAA-3. Trondheim. *Aluminium alloys: their physical and mechanical properties*.1992. p. 50.
- [123] P.Z Furrer, Structural Changes in the Heat Treatment of Continuously Cast Al-Mn Ingots, *Metall* 70 (1979)699.-706
- [124] V.K. Portnoy, D.S. Rylov, V.S. Levchenko, A.V. Mikhaylovskaya, The influence of chromium on the structure and superplasticity of Al–Mg–Mn alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 581 (2013) 313–317
- [125] V. Hansen, J. Gjønnes, and B. Andersson, Quasicrystals as part of the precipitation sequence in an industrially cast aluminum alloy. *J. Mater. Sci.* 8 (1989) 823-826.
- [126] Y.J. Li, L. Arnberg, Precipitation of Dispersoids in DC-Cast AA3003 Alloy, *Mater Sci Forum* 396-402 (2002) 875-880

- [127] R.G. Hamerton, H. Cama, M.W. Meredith, Intermetallic Phase Selection during Solidification of Al-Fe-Si(Mg) Alloys, *Mater. Sci. Forum* 331–337 (2000) 143-154.
- [128] P. Donnadieu, G. Lapasset, T.H. Sanders, Manganese-induced ordering in the 97-(Al-Mn-Fe-Si) approximant phase, *Philosophical Magazine Letters* 70 (5) (1994) 319-326
- [129] W.B. Hutchinson A. Oscarsson A. Karlsson, Control of microstructure and earing behaviour in aluminium alloy AA3004 hot bands, *Materials Science and Technology* 5(11) (1989) 1118-1127
- [130] G. Hausch, P. Furrer, H. Warlimont, Recrystallization and precipitation in Al-Mg-Si-alloy, *Z Metall* 69 (1978) 174-180
- [131] V. Hansen, B. Andersson, J.E. Tibballs, J. Gjønnes, Metallurgical reactions in two industrially strip-cast aluminum-manganese alloys, *Metallurgical and materials transactions* 26(4) (1995) 839-849
- [132] V. Hansen and J. Gjønnes, Quasicrystals in an aluminium alloy matrix and the transformation to α -AlMnSi via intermediate stages, *Philosophical magazine* 73(4) (1996) 1147-1158
- [133] Y.J. Li, A.M.F. Muggerud, A. Olsen, T. Furu, Precipitation of partially coherent α -Al(Mn,Fe)Si dispersoids and their strengthening effect in AA 3003 alloy, *Acta Materialia* 60 (2012) 1004–1014
- [134] K. Liu, X.-G. Chen, Development of Al–Mn–Mg 3004 alloy for applications at elevated temperature via dispersoid strengthening, *Materials and Design* 84 (2015) 340–350
- [135] A.W. Zhu and E.A. Starke, Strengthening effect of unshearable particles of finite size: A computer experimental study, *Acta Mater.* 49 (1999) 3263-3269
- [136] K.E. Knipling, PhD Thesis, Materials Science and Engineering Department, Northwestern University, 2006
- [137] W. Lefebvre, N. Masquelier, J. Houard, R. Patte, H. Zapolsky, Tracking the path of dislocations across ordered Al_3Zr nano-precipitates in three dimensions, *Scr. Mater.* 70 (2014) 43–46
- [138] M.J. Starink, S.C. Wang, A model for the yield strength of overaged Al–Zn–Mg–Cu alloys, *Acta Mater.* 51 (2003) 5131–5150
- [139] D.N Seidman, E.A. Marquis, D.C. Dunand, Precipitation strengthening at ambient and elevated temperatures of heat-treatable Al(Sc) alloys *Acta Mater* 50 (2002) 4021
- [140] C.B. Fuller, D.N Seidman, D.C. Dunand, Mechanical properties of Al(Sc,Zr) alloys at ambient and elevated temperatures *Acta Mater* 51 (2003) 4803
- [141] E.A. Marquis, D.N Seidman, D.C. Dunand, Effect of Mg addition on the creep and yield behavior of an Al-Sc alloy *Acta Mater* 51 (2003) 4751.

- [142] M.E. van Dalen, D.C. Dunand, D.N Seidman, Effects of Ti additions on the nanostructure and creep properties of precipitation-strengthened Al-Sc alloys *Acta Mater* 53 (2005) 4225
- [143] M.E. van Dalen, D.C. Dunand, D.N Seidman, Nanoscale precipitation and mechanical properties of Al-0.06 at.% Sc alloys microalloyed with Yb or Gd *J Mater Sci* 41 (2006) 7814
- [144] N.Yu. Zolotarevskaya, A.N. Solonin, A.Yu. Churyumov, V.S. Zolotarevsky, Study of work hardening of quenched and naturally aged Al–Mg and Al–Cu alloys, *Mater. Sci. Eng., A* 502 (2009) 111–117
- [145] K.R. Mahidhara, K.M. Amiya, Superplastic deformation behavior of a fine-grained aluminum alloy 7475, *Mat. Sci. and Eng. A* 80 (1986) 181–193.
- [146] Н.А. Белов, В.Д. Белов, В.В. Чеверикин, С.С. Мишуров, Экономно-легированные высокопрочные деформируемые никалины - алюминиевые сплавы нового поколения, *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2011. № 2. С. 49-58
- [147] Т.К. Акопян, А.Г. Падалко, Н.А. Белов, Горячее изостатическое прессование высокопрочных алюминиевых сплавов нового поколения - никалинов АЦ6Н4 и АЦ6Н0,5Ж на базе систем Al-Zn-Mg-Cu-Ni и Al-Zn-Mg-Cu-Fe-Ni, *Новости материаловедения. Наука и техника*. 2014. № 6 С. 1
- [148] Н.А. Белов, В.С. Золоторевский, Литейные сплавы на основе алюминиево-никелевой эвтектики (никалины) как возможная альтернатива силуминам, *Цветные металлы*. 2003. № 2. С. 99-105.
- [149] N. Belov, Nickalyn - High Strength Aluminum Alloys of a New Generation, *SAE Technical Papers*. № 32. (2012)
- [150] A.D. Kotov, A.V. Mikhaylovskaya, M.S. Kishchik, A.A. Tsarkov, S.A. Aksenov, V.K. Portnoy, Superplasticity of high-strength Al-based alloys produced by thermomechanical treatment, *J. Alloys Compd* 688 (2016) 336–344.
- [151] E.A. Starke, J.T. Staley, Application of modern aluminum alloys to aircraft, *Prog. aerospace Sci.* 32 (1995) 131-172.
- [152] F.C. Campbell, *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*. ASM International, 2008
- [153] N.A. Belov, V.S. Zolotarevskij, The Effect of Nickel on the Structure, Mechanical and Casting Properties of Aluminium Alloy of 7075 Type, *Mater. Sci. Forum* 396-402 (2002) 935-940.
- [154] E. Ghali, *Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys: Understanding, Performance, and Testing*. John Wiley & Sons, Inc. 2010

- [155] V.K. Portnoi, A.V. Mikhaylovskaya, M.A. Ryazantseva, S.M. Soloviov, Effect of the cladding on aluminium alloy superplasticity, *Metallurgist* 54 (2010) 5-6.
- [156] P. Malek, K. Turba, M. Slamova, Deformation mechanism in a twin-roll cast AA5754 alloy. *Kovove Mater.* 46 (2008) 269–276.
- [157] K.K. Chow, K.C. Chan, The cavitation behavior of a coarse-grained Al5052 alloy under hot uniaxial and equibiaxial tension, *Mat. Let.* 49 (2001) 189-196.
- [158] M. Bloeck, *Aluminium sheet for automotive applications*, Woodhead Publishing Limited 2012
- [159] ГОСТ 11068-2001 Алюминий первичный – М.: ИПК изд-во стандартов, 2002
- [160] ГОСТ 804-93. Магний первичный в чушках – М.: ИПК изд-во стандартов, 1997
- [161] ГОСТ 3640-94. Цинк. Технические условия – М.: ИПК изд-во стандартов, 2011
- [162] М.Б. Альтман, А.Д. Андреев, Г.А. Балахонцев и др. Плавка и литье алюминиевых сплавов. Справочник. М., Металлургия, 1984, с. 346.
- [163] В.И. Добаткина, Плавка и литье алюминиевых сплавов: Справочное руководство. - М.: Металлургия, 1983, 352 с
- [164] В.И. Елагин, Г.А. Мудренко, Применение цветной металлографии к исследованию структуры алюминиевых сплавов, *ТЛС*, 1966, №2, с.73-75
- [165] Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д.Джой, Ч. Фиори, Э. Лифшин. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. Книга 1. Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 303с.
- [166] Н.Джонсон, Ф.Лион, Статистика и планирование эксперимента в технике и науке, Методы обработки данных, пер. с англ., под ред. к.т.н. Э.К. Лецкого, Издательство «Мир», М., 1980, 606 с.
- [167] Л.З. Румшинский, Математическая обработка результатов эксперимента, изд. Наука, Москва 1971 г., 192 с.
- [168] Н.А.Спирин, В.В.Лавров, Методы планирования и обработки результатов инженерного эксперимента, под общ. ред. Н.А.Спирина, Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. – 257 с
- [169] ГОСТ 1497-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение – М.:ИПК изд-во стандартов, 1986.
- [170] ГОСТ 2999-75 Металлы и сплавы Методы измерений твердости по Виккерсу – М.ИПК изд-во стандартов, 1976.

- [171] Избранные методы исследования в металловедении / под. Ред. Хунгера Г.Й.: Пер.с нем. – Металлургия, 1985, 416с
- [172] ГОСТ 9.021-74. Единая система защиты от коррозии и старения. Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы ускоренных испытаний на межкристаллитную коррозию, 1974
- [173] ГОСТ 1497-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение, 2005
- [174] E. Nes, Precipitation of the metastable cubic Al_3Zr -phase in subperitectic Al-Zr alloys, *Acta Metallurgica* 20 (1972) 499-506
- [175] M.F. Ashby and L.M. Brown, Diffraction contrast from spherically symmetrical coherency strains, *Philosophical Magazine* 8 (1963) 1083-103
- [176] P. Málek, M. Janeček, B. Smola, P. Bartuška, J. Pleštil, Structure and properties of rapidly solidified Al-Zr-Ti alloys, *Journal of Materials Science* 35 (2000) 2625 – 2633
- [177] Zariff A. Chaudhury, C. Suryanarayana, A TEM study of decomposition behavior of a melt-quenched Al-Zr alloy, *Metallography* 17 (1984) 231-252
- [178] S.H. Mousavi Anijdan, D.Kang, N.Singh, M.Gallerneault, Precipitation behavior of strip cast Al-Mg-0.4Sc-0.15Zr alloy under single and multiple-stage aging processes, *Materials Science and Engineering: A* 640 (2015) 275–279
- [179] M. Eddahbi, O.A. Ruano, Deformation behaviour of an Al-6%Cu-0.4%Zr superplastic alloy containing a gradient of texture, *Journal of Alloys and Compounds* 403 (2005) 176–185
- [180] J. D. Robson and P. B. Prangnell, Dispersoid precipitation and process modelling in zirconium containing commercial aluminium alloys, *Acta mater.* 49 (2001) 599–613
- [181] B. Morere, C. Maurice, R. Shahani, and J. Driver, The Influence of Al_3Zr Dispersoids on the Recrystallization of Hot-Deformed AA 7010 Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32A (2001) 632
- [182] A.V.Mikhaylovskaya, A.D.Kotov, A.V.Pozdniakov, V.K.Portnoy, A high-strength aluminium-based alloy with advanced superplasticity, *Journal of Alloys and Compounds* 599 (2014) 139–144
- [183] Yiwei Sun, David R Johnson, Kevin P Trumble, Effect of Zr on recrystallization in a directionally solidified AA7050, *Materials Science & Engineering A* 700 (2017) 358–365,
- [184] Yun-Lai Deng, Li Wan, Li-Hui Wu, Yun-Ya Zhang, Xin-Ming Zhang, Microstructural evolution of Al-Zn-Mg-Cu alloy during homogenization, *Journal of Materials Science* 46 (2011) 875–881

- [185] Zhanying Guo, Gang Zhao, X.-Grant Chen, Effects of homogenization treatment on recrystallization behavior of 7150 aluminum sheet during post-rolling annealing, *Materials Characterization* 114 (2016) 79–87
- [186] A.R. Eivani, H. Ahmed, J. Zhou, J. Duszczek, An experimental and theoretical investigation of the formation of Zr-containing dispersoids in Al–4.5Zn–1Mg aluminum alloy, *Materials Science and Engineering A* 527 (2010) 2418–2430
- [187] Jia Zhi-hong, Jean-Philippe Couzinie, Nadia Cherdoudi, Ivan Guillot, Lars Arnberg, Petter Asholt, Stig Brusethaug, Bruno Barlas, Denis Massinon, Precipitation behaviour of Al₃Zr precipitate in Al–Cu–Zr and Al–Cu–Zr–Ti–V alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22 (2012) 1860–1865,
- [188] D. Tsivoulas and J.D. Robson, Heterogeneous Zr solute segregation and Al₃Zr dispersoid distributions in Al–Cu–Li alloys, *Acta Materialia* 93 (2015) 73–86
- [189] L. Auran, H. Westengen, O. Reiso, Risø, in: *Proceedings of the International Symposium on Metallurgy and Materials*, 1980, pp. 275–280
- [190] V.S. Zolotarevsky, N.A. Belov, M.V. Glazoff. *Casting Aluminum Alloys*, first ed., Elsevier Science, United Kingdom, 2007
- [191] G. Horvath, N.Q. Chinh, J. Gubicza, J. Lendvai, Plastic instabilities and dislocation densities during plastic deformation in Al–Mg alloys, *Materials Science and Engineering A* 445–446 (2007) 186–192
- [192] M.S. Blanter, I.S. Golovin, H. Neuhäuser, H.-R. Sinning, *Internal Friction in Metallic Materials, A Handbook*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2007
- [193] I.S. Golovin, A.V. Mikhaylovskaya, H.-R. Sinning, Role of the β -phase in grain boundary and dislocation anelasticity in binary Al–Mg alloys, *J. Alloys Compd.* 577 (2013) 622–632
- [194] R.B. Schwarz, *J. Phys. (Paris) Colloq.* 46 (1985) 207–214.
- [195] G. Liu, S.W. Tang, J. Hu, L.C. Kong, Damping behavior of SnO₂ Bi₂O₃-coated Al₁₈B₄O₃₃ whisker-reinforced pure Al composite under go nether malcycling during internal friction measurement, *MSEA* 624 (2015) 118–123
- [196] T.S. Kê, Fifty-year study of grain-boundary relaxation, *Metall. Mater. Trans. A* 30A (1999) 2267–2295
- [197] M. Yamaguchi, J. Bernhardt, K. Faerstein, D. Shtansky, Y. Bando, I.S. Golovin, H.-R. Sinning, D. Golberg, Fabrication and characteristics of melt-spun Al ribbons reinforced with nano/micro-BN phases, *Acta Mater.* 61 (2013) 7604–7615

- [198] K.E. Knippling, D.C. Dunand, D.N. Seidman, Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys – A review, *Z. Metallk.* 97 (3) (2006) 246-265
- [199] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn, Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 1951-1954
- [200] V. Hansen, B. Andersson, J.E. Tibballs, J. Gjønnes, Metallurgical reactions in two industrially strip-cast aluminum-manganese alloys, *Metall. Mater. Trans.* 26(1995)839-849
- [201] M.J. Aziza and J.D. Budai, Precipitation of Icosahedral Al-Mn during pulsed laser melting, *J. Mater. Res.* 1(1986)401-404
- [202] T. Ohashi, N. Fukatsu, K. Asai, Crystallization and precipitation structures of quasicrystalline phase in rapidly solidified Al-Mn-X ternary alloys, *J. Mat. Sci.* 24(1989)3717-3724
- [203] Y. Zhang, K. Gao, S. Wen, H. Huang, Z. Nie, D. Zhou, The study on the coarsening process and precipitation strengthening of Al₃Er precipitate in Al–Er binary alloy, *J. Alloys Compd.* 610 (2014) 27–34
- [204] R.A. Karnesky, D.C. Dunand, D.N. Seidman, Evolution of nanoscale precipitates in Al microalloyed with Sc and Er, *Acta Mater.* 57 (2009) 4022–4031
- [205] H. Che, X. Jiang, N. Qiao, X. Liu, Effects of Er/Sr/Cu additions on the microstructure and mechanical properties of Al-Mg alloy during hot extrusion, *J. Alloys Compd.* 708 (2017) 662-670
- [206] E. Nes, The mechanism of repeated precipitation on dislocation, *Acta Metall.* 22 (1974) 81-87
- [207] C.S. Smith, Grains, Phases, and Interfaces—an Interpretation of Microstructure, *Metall. Mater. Trans. A* 175 (1948) 15
- [208] R.A. Karnesky, D.C. Dunand, D.N. Seidman, Evolution of nanoscale precipitates in Al microalloyed with Sc and Er, *Acta Mater.* 57 (2009) 4022–4031
- [209] A.V. Pozdniakov, R.Yu. Barkov, A.S. Prosviryakov, A.Yu. Churyumov, I.S. Golovin, V.S. Zolotarevskiy, Effect of Zr on the microstructure, recrystallization behavior, mechanical properties and electrical conductivity of the novel Al-Er-Y alloy, *J. Alloys Compd.* 765 (2018) 1-6
- [210] N.A. Belov, A.N. Alabin, D.G. Eskin, Improving the properties of cold-rolled Al–6%Ni sheets by alloying and heat treatment, *Scripta Mater.* 50 (2004) 89–94
- [211] J.D. Robson, Optimizing the homogenization of zirconium containing commercial aluminium alloys using a novel process model, *Mater. Sci. Eng., A* 338 (2002) 219–229
- [212] V.S. Zolotarevskii, N.Yu. Zolotarevskii, A.N. Solonin, A.Yu. Churyumov, Simulating the yield strength of cast alloys in the Al-Mg system, *Met. Sci. Heat Treat.* 49 (11-12) (2007) 526-532

- [213] H. Wu, S.P. Wen, H. Huang, B.L. Li, X.L. Wu, K.Y. Gao, W. Wang, Z.R. Nie, Effects of homogenization on precipitation of $Al_3(Er,Zr)$ particles and recrystallization behavior in a new type Al-Zn-Mg-Er-Zr alloy, *Mater. Sci. Eng., A* 689 (2017) 313-322
- [214] K. Sotoudeh, P.S. Bate, Diffusion creep and superplasticity in aluminium alloys, *Acta Mater.* 58 (2010) 1909-1920
- [215] S.R. Casolco, J. Negrete-Sánchez, M. López Parra, G. Torres-Villasenor, Analysis of the behavior of a clad material al-Zinag-Al. *Mat. Sci. Forum* 551-552 (2007) 337–340
- [216] X.Cao, G. Xu, Y.Duan, Z. Yin, L. Lu, Y. Wang,. Achieving highsuperplasticity of a new Al-Mg-Sc- Zr alloy sheet prepared by a simplethermal-mechanical process, *Mat. Sci. Eng. A* 647 (28) (2015) 333–343