

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

РАСПОСИЕНКО Дмитрий Юрьевич

**ВЛИЯНИЕ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ
СТАРЕЮЩИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Al-Li**

05.16.01 – металлведение и термическая обработка металлов и сплавов

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Пушин Владимир Григорьевич

Екатеринбург – 2017

Содержание

Введение.....	5
Глава 1 Литературный обзор.....	12
1.1 Деформируемые термически упрочняемые алюминиевые сплавы на основе системы Al-Cu-Mg (дуралюмины)	12
1.2 Двойные стареющие сплавы на основе системы Al-Li.....	21
1.2.1 Классификация сплавов	21
1.2.2 Двойные модельные сплавы Al-Li	24
1.2.3 Механические свойства и механизмы разрушения	29
двойных сплавов Al-Li	
1.3 Сложнолегированные сплавы на основе системы Al-Li.....	32
1.3.1 Сплавы системы Al-Li-Cu.....	32
1.3.2 Сплавы системы Al-Li-Mg.....	37
1.3.3 Сплавы системы Al-Li-Zr.....	39
1.3.4 Сплавы системы Al-Li-Sc	42
1.4 Влияние внешних воздействий на распад пересыщенного твердого раствора сплава Al-Li	44
1.4.1 Пластическая деформация	45
1.4.2 Условия закалки.....	48
1.5 Объемные нанокристаллические материалы	49
1.5.1 Основные методы получения объемных нанокристаллических материалов	50
1.5.2 Эволюция микроструктуры чистых металлов и сплавов при мегапластической деформации.....	53
1.5.3 Устойчивость наноструктур, полученных методами МПД, к внешним воздействиям	58
1.6 Постановка задачи исследования	65
Глава 2 Материалы и методики исследования	67
2.1 Материалы и методы их термической и термомеханической обработки	67
2.1.1 Сплав 1450 с добавками Sc и Mg	67
2.1.2 Сплав В-1469.....	68
2.1.3 Сплав В-1461	70
2.2 Основные методы обработки сплавов и их исследований	71
2.2.1 Деформация кручением под высоким давлением	71

2.2.2 Рентгеноструктурный анализ	74
2.2.3 Просвечивающая электронная микроскопия	75
2.2.4 Растровая электронная микроскопия	75
2.2.5 Микро- и наноиндентирование	76
Глава 3 Влияние мегапластической деформации и термической обработки на структурные и фазовые превращения в сплаве 1450	78
3.1 Структура легированного сплава в МК-состоянии	78
3.2 Структура сплава после мегапластической деформации	79
3.3 Механические свойства сплава после мегапластической деформации	82
3.4 Структура сплава после мегапластической деформации и изотермического отжига	84
3.5 Механические свойства сплава после мегапластической деформации и изотермического отжига	89
3.6 Выводы	91
Глава 4 Влияние мегапластической деформации и термической обработки на структурные и фазовые превращения в сплаве В-1469	92
4.1 Структура сплава в МК-состоянии	92
4.2 Структура сплава после мегапластической деформации	95
4.3 Механические свойства сплава после мегапластической деформации	101
4.4 Структура сплава после мегапластической деформации и изотермического отжига	103
4.5 Механические свойства сплава после мегапластической деформации и изотермического отжига	112
4.6 Выводы	113
Глава 5 Влияние мегапластической деформации термической обработки на структурные и фазовые превращения в сплаве В-1461	115
5.1 Структура сплава в МК-состоянии	115
5.2 Структура сплава после мегапластической деформации	117
5.3 Механические свойства сплава после мегапластической деформации	122
5.4 Структура сплава после мегапластической деформации и изотермического отжига	124
5.5 Механические свойства сплава после мегапластической деформации и изотермического отжига	130
5.6 Выводы	131

Глава 6 Влияние длительного вылеживания на структурные, фазовые превращения в сплавах 1450 и В-1469.....	133
6.1 Влияние вылеживания на структуру и свойства легированного сплава 1450	133
6.2 Влияние вылеживания на структуру деформированного сплава В-1469	145
6.3 Выводы	153
Заключение	154
Список литературы	156

Введение

Алюминий и его сплавы – одни из самых распространенных конструкционных материалов. По объему производства алюминиевые сплавы занимают ведущее место среди других сплавов и металлов, уступая лишь чугуну и стали.

Алюминий-литиевые сплавы являются перспективным классом сплавов на основе алюминия. По сравнению с традиционными алюминиевыми сплавами они обладают более низким удельным весом и повышенными модулем упругости и удельной прочностью, что и определяет их широкое применение, прежде всего, в аэрокосмической и ракетостроительной отрасли в качестве конструкционных материалов. Кроме того, сплавы на основе системы Al-Li характеризуются удовлетворительными свойствами при криогенных и повышенных температурах, способностью к сверхпластической формовке и возможностью изготовления сварных конструкций.

В рамках современных общемировых тенденций перехода на использование в конструкциях самолетов композиционных, а также полимерных материалов, доля традиционных и новых алюминиевых сплавов в конструкциях современных самолетов и самолетов будущего (включая фюзеляжи и элементы силовых конструкций) остается достаточно большой, а доля алюминий-литиевых сплавов увеличивается. Вместе с тем, конкуренция со стороны композитных и полимерных материалов требует активного поиска новых решений в разработке сбалансированно легированных алюминий-литиевых сплавов и технологий их обработки для получения заданного комплекса физико-механических и эксплуатационных свойств.

В последние годы большое внимание уделяется созданию наноструктурированных (НС) и нанофазных металлических материалов с нанокристаллической (НК), субмикроструктурной (СМК) или нано- и субмикроструктурными ультрамелкозернистыми (УМЗ) структурами. Известно, что в силу малого размера структурных составляющих (СМК: < 1000 нм, НК: < 100 нм), в таких материалах заметно повышена протяжённость межкристаллитных (межзеренных и межфазных) границ. И согласно многочисленным данным в чистых металлах и сплавах в НС- состоянии в ряде случаев удается получить уникальный комплекс физических и механических свойств. Так, получение НК-состояния сопровождается повышением твердости в четыре-шесть раз по сравнению с твердостью обычных поликристаллических объектов, что связано в основном с зернограничным упрочнением.

Одним из способов получения НС- состояния является использование мегапластической деформации (МПД). Имеются обширные экспериментальные данные, доказывающие эффективность ее применения, особенно в сочетании с различными термообработками, для повышения комплекса свойств чистых металлов и модельных сплавов, включая алюминиевые. Однако, для многих сплавов, и в том числе легких стареющих промышленных алюминиевых сплавов

последнего поколения, исследования влияния МПД с учетом их различного легирования и возможного старения практически не проводились. Также для стареющих сплавов важным и практически не изученным является изменение механизмов распада в результате МПД.

С одной стороны, как известно, в алюминиевых сплавах зарождение частиц второй фазы может происходить на зонах Гинье-Престона (ЗГП), еще называемых когерентными зонами предвыделения, которые могут появляться сразу после закалки и в значительной степени определяют процесс низкотемпературного распада пересыщенного твердого раствора. Малая и умеренная предварительная деформация и наведенные ею дефекты и связанные с ними поля упругих напряжений оказывают относительно слабое влияние на ЗГП. Рост деформации приводит к тому, что, во-первых, при последующем старении наряду с частицами второй фазы, зарождающимися на ЗГП, в качестве мощного конкурентного механизма распада выступает гетерогенное зарождение и рост выделений на дислокациях, обеспечивая тем самым мелкодисперсную субструктуру, выгодную с точки зрения механических свойств.

С другой стороны, предварительная деформация увеличивает количество дефектов структуры (дислокаций и их скоплений), которые становятся стоками для закалочных вакансий, а отсутствие последних препятствует развитию зонной стадии. Повышение деформации приводит к возрастанию количества деформационных дефектов и гетерогенности распада. В дальнейшем, при увеличении деформации, возможно измельчение зеренно-субзеренной структуры, в свою очередь приводящее к смене преимущественно гомогенного механизма зарождения на гетерогенный, что становится возможным уже в процессе самой деформации. Таким образом, МПД может оказывать влияние на три ключевых механизма упрочнения стареющих сплавов: по типу Холла-Петча (определяемого размерами зерен и субзерен), дисперсионного твердения, а также упрочнения за счет повышения плотности дислокаций.

Сплавы на основе системы Al-Li относятся к стареющим системам и отличаются сложностью и многостадийностью структурных превращений в процессе их термообработки. В этих многофазных системах в процессе деформации реализуются различные механизмы взаимодействия дислокаций с фазовыми и структурными неоднородностями: с частицами фаз выделения, элементами субструктуры и др. Понимание процессов фазовых и структурных превращений в таких системах, реализующихся в процессе экстремальных воздействий при МПД, и их влияния на свойства сплавов, имеет большое практическое и научное значение.

Другой не менее важной научной проблемой является исследование структурной стабильности нанокристаллических материалов, а, следовательно, и их уникальных свойств, а также выработка путей сохранения этих свойств в определенном температурно-временном интервале для их длительного использования.

В соответствии с изложенным, проведение комплексных исследований структурно-фазовых превращений в промышленных сплавах системы Al-Cu-Li-Zr в исходном микрокристаллическом (МК) состоянии, после их МПД, постдеформационного отжига, а также при длительном вылеживании при комнатной температуре, используя современные физические методы изучения микроструктуры и свойств, является новой важной и **актуальной научной задачей**.

Цель работы и задачи исследования

Целью работы является исследование влияния мегапластической деформации и последующей термической обработки на структурные и фазовые превращения и свойства в новых промышленных сплавах систем Al-Cu-Li-Zr, и установление взаимосвязи между сформированной микроструктурой и механическими свойствами, а также изучение возможности стабилизации полученной нано- и субмикрокристаллической структуры.

Для выполнения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Установить особенности структурно-фазовых превращений в промышленных алюминий-медь-литиевых сплавах 1450 с добавками Sc и Mg, В-1469 и В-1461 в исходном состоянии и после искусственного старения.
2. Определить влияние МПД кручением под высоким давлением на структуру, фазовые превращения и свойства сплавов 1450 с добавками Sc и Mg, В-1469 и В-1461.
3. Выяснить влияние термической обработки на структуру, фазовый состав, структурно-фазовые превращения и свойства образцов изучаемых стареющих сплавов Al-Cu-Li, подвергнутых МПД.
4. Изучить возможность стабилизации полученного в сплавах высокопрочного ультрамелкозернистого состояния.

Научная новизна работы

1. Обнаружено, что мегапластическая деформация многокомпонентных Al-Li сплавов 1450, В-1469 и В-1461 приводит к образованию нанофрагментированной, нанокристаллической или смешанной (нанофрагментированной и нанокристаллической) структуры. Тип структуры определяется полнотой реализующейся при МПД динамической рекристаллизации, степень развития которой зависит от химического состава сплава и величины деформации. Процессы деформационной нанофрагментации и динамической рекристаллизации сопровождаются деформационно-индуцированным распадом твердого раствора с образованием высокодисперсных равновесных фаз.

2. Установлено, что формирующаяся в сплавах после мегапластической деформации фрагментированная структура нестабильна и при дальнейшем низкотемпературном отжиге (150 °С, 15 ч) или длительном вылеживании при комнатной температуре трансформируется в полностью или частично рекристаллизованную нанокристаллическую в результате статической

рекристаллизации. При этом при вылеживании степень рекристаллизации повышается с возрастанием величины деформации и времени выдержки, а характер формирующейся в процессе отжига структуры определяется процессами рекристаллизации и распада пересыщенного твердого раствора.

3. Обнаружено, что переход в исследованных стареющих алюминий-литиевых сплавах от микрокристаллического к субмикрокристаллическому или нанокристаллическому состоянию приводит к изменению схемы и механизма распада пересыщенного твердого раствора при искусственном и естественном старении: в сплаве 1450 вместо метастабильных δ' , β' и равновесной T_1 фаз начинают выделяться дисперсные равновесные фазы S_1 и T_2 ; в сплаве В-1469 вместо фаз δ' , β' , T_1 и $\Omega - T_2$ -фаза; а в сплаве В-1461 вместо фаз δ' , β' и $T_1 - T_2$ -фаза.

4. Показано, что использование мегапластической деформации обеспечивает повышение микротвердости, приведенного модуля упругости и жесткости исследуемых сплавов. Повышение этих характеристик сопровождается некоторым снижением пластичности сплавов. Отжиг при 150 °С, 15 ч и длительное вылеживание не вызывают радикального изменения механических свойств: снижение твердости сопровождается повышением пластичности.

5. Выявлено, что размерная стабильность рекристаллизованной нанокристаллической структуры и сохранение постоянными объемной доли, характера распределения и состава выделившихся фаз обеспечивают стабильность механических свойств сплавов в процессе длительного (до 2 лет) вылеживания. Высокая фазовая и размерная стабильность структуры сплавов при длительном вылеживании обусловлена, по-видимому, барьерным эффектом образующихся мелкодисперсных фаз.

Практическая значимость работы

1. Данные о механизме и кинетике структурно-фазовых превращений при мегапластической деформации позволяют понять поведение материалов в условиях экстремальных деформационных нагрузок и углубить знания о влиянии легирования и деформации на фрагментацию структуры и последующие при термообработке структурные и фазовые превращения в стареющих сплавах в субмикрокристаллическом или нанокристаллическом состояниях.

2. Исследования по стабилизации наноструктуры доказывают возможность использования нанокристаллических материалов в течение длительного времени с сохранением их уникальных свойств.

3. Анализ полученных результатов и сделанные в работе выводы позволяют заключить, что возможно создание ультрамелкозернистых многокомпонентных материалов, легированных по типу изученных в работе высокопрочных алюминий-литиевых сплавов, с высокой термостабильностью их неравновесного наноструктурированного состояния и

удовлетворительных свойств. Сплавы с такими структурами и свойствами могут быть получены при использовании так называемых аддитивных или 3D-технологий их синтеза.

Методологические основы исследования

Методологической основой исследования послужили научные труды ведущих отечественных и зарубежных ученых в области физики конденсированного состояния, металловедения и материаловедения, термической и термомеханической обработки металлов и сплавов, основные положения теории структурных и фазовых превращений, теории прочности и пластичности. Для выполнения поставленных задач в работе были использованы наиболее современные и информативные методы физических исследований: аналитическая просвечивающая и растровая электронная микроскопия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ, измерения механических свойств методом инструментального кинетического индентирования.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1. Впервые проведена мегапластическая деформация многокомпонентных промышленных алюминий-литиевых сплавов 1450, В-1469 и В-1461, которая привела к образованию нанофрагментированной, нанокристаллической или смешанной (нанофрагментированной и нанокристаллической) структуры в результате фрагментации исходной, сопровождавшейся динамической рекристаллизацией и деформационно-индуцированным распадом твердого раствора. Тип структуры определялся полнотой реализующейся при мегапластической деформации динамической рекристаллизации, степень развития которой зависела от состава сплава и величины деформации.

2. Формирующаяся в сплавах после деформации фрагментированная структура нестабильна и при дальнейшем низкотемпературном отжиге (150 °С, 15 ч) или длительном вылеживании при комнатной температуре трансформируется в полностью или частично рекристаллизованную нанокристаллическую в результате статической рекристаллизации.

3. Деформация оказывает значительное влияние на процесс распада пересыщенного твердого раствора в стареющих алюминий-литиевых сплавах. Переход сплавов от микрокристаллического к субмикрокристаллическому или нанокристаллическому состоянию приводит к изменению схемы и механизма распада пересыщенного твердого раствора при искусственном и естественном старении.

4. Образование после мегапластической деформации наноструктурного состояния приводит к значительному росту микротвердости и жесткости исследуемых сплавов. Повышение этих характеристик сопровождается некоторым снижением пластичности сплавов. Отжиг при 150 °С, 15 ч и длительное вылеживание не вызывают радикального изменения механических свойств.

5. Высокая фазовая и размерная стабильность рекристаллизованной нанокристаллической структуры сплавов при длительном вылеживании (до 2 лет) обусловлена барьерным эффектом образующихся мелкодисперсных фаз.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность полученных в работе результатов, аргументированность заключений и выводов диссертации подтверждена их воспроизводимостью на различных материалах и их согласием с известными в литературе данными, обеспечена использованием комплекса современных взаимодополняющих апробированных и сертифицированных методов исследований и испытаний материалов: структурных исследований (просвечивающей и растровой электронной микроскопии), измерений механических свойств, применением математических способов обработки экспериментальных данных и определения погрешностей измерений.

Личный вклад автора

Вошедшие в диссертацию результаты получены Распоиенко Д.Ю. под научным руководством и при участии профессора д.ф.-м.н. Пушина В.Г. в ИФМ УрО РАН.

Мегапластическая деформация кручением под высоким давлением образцов проведена при участии к.ф.-м.н. Пилюгина В.П. в лаборатории физики высоких давлений. Структурные исследования методами просвечивающей электронной микроскопии и анализ полученных данных были выполнены при участии к.т.н. Кайгородовой Л.И. Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач работы, изготовлении образцов, выполнил структурные исследования методами рентгеноструктурного анализа в лаборатории цветных сплавов, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии в отделе электронной микроскопии Центра коллективного пользования (ЦКП) ИФМ УрО РАН. Механические свойства были изучены совместно с д.т.н. Смирновым С.В. в институте ИМаш УрО РАН в лаборатории микромеханики материалов.

Апробация работы

Основные результаты, выводы и положения диссертации были представлены и обсуждались на следующих конференциях: X, XIII, XIV, XV Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых (Екатеринбург, Россия: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2009, 2012, 2013, 2014); XIX, XX Петербургские чтения по проблемам прочности (Санкт-Петербург, Россия, 2010, 2012); 51-ая, 54-ая Международная конференция "Актуальные проблемы прочности" (2011, 2013); Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов (Москва, Россия: НИТУ МИСиС, 2011, 2014); Третья всероссийская конференция по наноматериалам НАНО 2009 (Екатеринбург, Россия, 2009); Международная научная школа для молодежи «Материаловедение и металлофизика легких сплавов» (Екатеринбург, Россия: УрФУ, 2010); Вторые московские

чтения по проблемам прочности материалов, посвященные 80-летию со дня рождения академика РАН Ю.А. Осипьяна (Москва, Черноголовка, Россия, 2011); XII Международная конференция «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург, Россия: ИФМ УрО РАН, 2011); Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы – 2012» (Уфа, Россия, 2012); VII Международная конференция "Фазовые превращения и прочность кристаллов" (Черноголовка, Россия, 2012); Международная научно-техническая конференция «Развитие фундаментальных основ материаловедения легких сплавов и композиционных материалов на их основе для создания изделий авиакосмической и атомной техники» (Москва, Россия: ВИАМ, 2013); V Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, Россия: ИМЕТ, 2013).

Связь работы с научными программами и темами

Работа выполнялась в рамках государственного задания по теме “Структура” (2010-2013 гг. № госрегистрации 01201064335, 2014-2016 гг. № госрегистрации 01201463331) и при поддержке грантов Президиума РАН (№14-2-ИП-66 и 12-П-2-1060), программы фундаментальных интеграционных исследований УрО РАН (№ 12-И-2-2031), междисциплинарного проекта УрО РАН (№ 12-М-235-2063, № 15-9-2-17), РФФИ (№ 14-02-31753).

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертация соответствует пункту 2 – «Теоретические и экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах, происходящих при различных внешних воздействиях» и пункту 3 – «Теоретические и экспериментальные исследования влияния структуры (типа, количества и характера распределения дефектов кристаллического строения) на физические, химические, механические, технологические и эксплуатационные свойства металлов и сплавов» паспорта специальности 05.16.01 – материаловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 8 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, а также 22 тезиса докладов в материалах российских и международных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 174 страниц, включая 67 рисунков, 22 таблицы, 5 формул и список цитируемой литературы из 234 наименований.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Деформируемые термически упрочняемые алюминиевые сплавы на основе системы Al-Cu-Mg (дуралюмины)

В настоящее время алюминий и сплавы на его основе являются одними из самых распространенных практически применяемых материалов. Однако еще в начале XX века алюминий почти не использовался в машиностроении в связи с его низкой прочностью и дороговизной [1]. История широкого применения алюминиевых сплавов в качестве конструкционных материалов начинается с открытия в 1906 г. немецким ученым Альфредом Вильмом процесса старения. Предложенный Вильмом сплав дуралюмин содержал 4 % Cu; 0,5 % Mg и 0,5 % Mn. Открытие Вильма подтолкнуло ученых к поиску других термически упрочняемых сплавов алюминия. Так, были разработаны сплавы на основе различных систем таких, как Al-Cu-(Mg), Al-Mg-Si и Al-Zn-Mg-(Cu). Позднее был обнаружен сильный эффект упрочнения при добавлении Li в алюминий [2]. Рассмотрим подробнее некоторые из вышеупомянутых систем.

Предложенный А. Вильмом термоупрочняемый сплав алюминия с медью и магнием (4,0 % Cu; 0,5 % Mg; 0,5 % Mn (здесь и далее приводится массовое содержание, кроме особо оговариваемых случаев) стал родоначальником группы весьма важных промышленных сплавов. Дуралюмин (Д1) имел предел текучести 280 МПа, однако требования развивавшейся авиапромышленности стимулировали появление более прочных сплавов, например, Д16 (2024), у которого после холодной деформации и естественного старения предел текучести был на 20 % больше, чем у Д1 [2]. В таблице 1.1 приведено среднее содержание легирующих компонентов в наиболее распространённых дуралюминах.

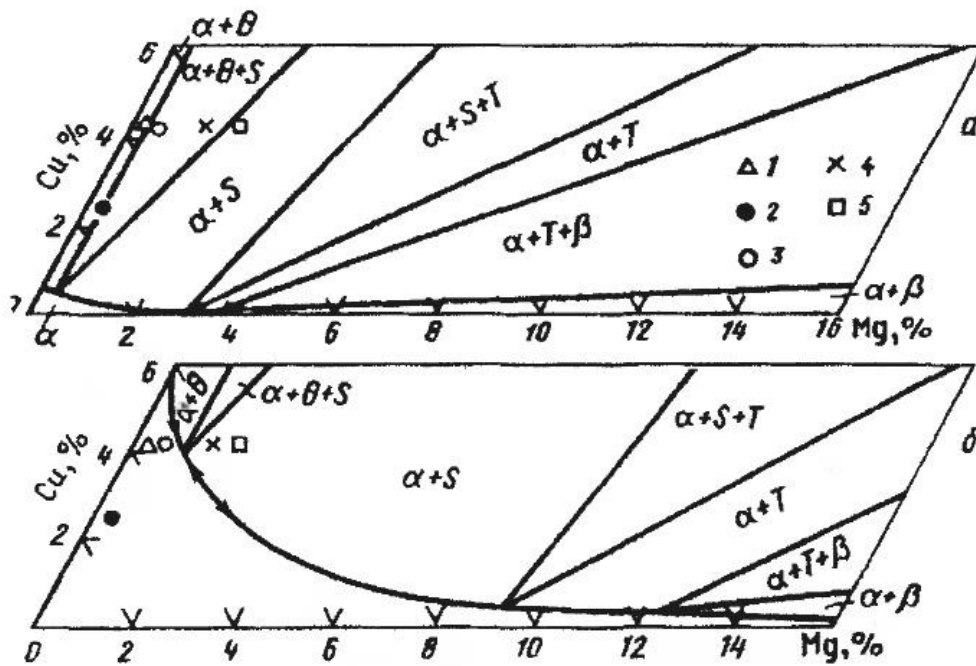
Таблица 1.1 – Средний химический состав промышленных дуралюминов [3]

Сплав	Иностранный аналог	Содержание компонентов, мас. %				
		Cu	Mg	Mn	Ti	Zr
Д1	2017	4,3	0,6	0,6	—	—
Д16, Д16ч	2024	4,3	1,5	0,6	—	—
Д19		4,0	2,0	0,75	—	—
ВАД1		4,1	2,5	0,6	0,06	0,15
ВД17		3,0	2,2	0,55	—	—
Д18	2117	2,6	0,35	—	—	—
В65		4,2	0,25	0,4	—	—

Все дуралюмины, применяющиеся в настоящее время в промышленности, можно разделить на четыре подгруппы [4]:

- 1) классический дуралюмин (Д1), состав которого мало изменился со времени А. Вильма;
- 2) дуралюмин повышенной прочности (Д16), отличающийся от Д1 более высоким содержанием магния;
- 3) дуралюмины повышенной жаропрочности (Д19, ВАД1 и ВД17), главным отличием которых от Д1 является увеличенное отношение Mg/Cu;
- 4) дуралюмины повышенной пластичности (Д18, В65), которые отличаются от Д1 пониженным содержанием всех или некоторых компонентов.

Дуралюмины, как и все промышленные сплавы, всегда содержат неизбежные примеси, и поэтому являются многокомпонентными сплавами с весьма сложным фазовым составом. Так как в дуралюминах медь и магний являются главными легирующими компонентами и принимают участие в образовании упрочняющих фаз, определяющих свойства сплавов, то для суждения о фазовом составе конкретного сплава можно использовать диаграмму состояния тройной системы Al-Cu-Mg. На рисунке 1.1 приведены алюминиевый угол изотермического сечения диаграммы состояния Al-Cu-Mg при 200 °С и политермическая кривая максимальной растворимости Cu и Mg в алюминии.



а – изотермическое сечение при 200 °С; б – политермическая кривая максимальной растворимости Cu и Mg в Al; 1 – В65, 2 – Д18, 3 – Д1, 4 – Д16оч, 5 – Д19

Рисунок 1.1 – Алюминиевый угол системы Al-Cu-Mg [1]

Как видно на рисунке 1.1, фигуративные точки дуралюминов попадают в фазовые области $\alpha + \theta(\text{Al}_2\text{Cu})$, $\alpha + \theta(\text{Al}_2\text{Cu}) + \text{S}(\text{Al}_2\text{CuMg})$, $\alpha + \text{S}(\text{Al}_2\text{CuMg})$. По мере повышения содержания магния в дуралюминах и увеличения отношения Mg/Cu их фазовый состав изменяется от $\alpha + \theta$ (В65) до $\alpha + \text{S}$ (Д19). При высоких температурах, близких к солидусу, фигуративные точки сплавов В65, Д18 и Д1 попадают в однофазную область (α), а сплавов Д16, Д19, ВАД1 остаются в двухфазной области ($\alpha + \text{S}$), но у самой границы с однофазной [1].

В сплавах Al-Cu-Mg, попадающих в концентрационную область существования $\alpha + \theta + \text{S}$ и $\alpha + \theta$ (рисунок 1.1), происходит выделение θ -фазы. В большинстве публикаций, начиная с 50х годов, последовательность образования θ -фазы описана следующей схемой [5]:



На рисунке 1.2 представлены неравновесные границы растворимости фаз для двойных сплавов Al-Cu [6]. Ниже подробно будут рассмотрены каждая из этих фаз.

θ -фаза. Стабильная θ -фаза имеет структуру $I4/mc$ с параметрами решетки $a = 0,6067$ нм и $c = 0,4877$ нм, некогерентна с алюминиевой матрицей. Тем не менее θ -фаза сопрягается с алюминиевой матрицей по 22 ориентационным соотношениям, которые подробно рассматриваются в работе Боннет [7].

θ' -фаза. Частицы метастабильной θ' -фазы представляют собой прямоугольные или восьмиугольные пластины, выделяющиеся по плоскостям $\{100\}_{\text{Al}}$ и имеющие следующие ориентационные соотношения с матрицей:

$$(100)_{\text{Al}} \parallel (100)_{\theta'}, [001]_{\text{Al}} \parallel [001]_{\theta'} \quad (1.1)$$

θ' -фаза имеет структуру $I\bar{4}m2$ с параметрами решетки $a = 0,404$ нм, $c = 0,58$ нм [8]. На рисунке 1.3

приводится модель кристаллической решетки θ' -фазы, предложенная в работе Силкок [8], и соответствующая микроэлектронограмма с осью зоны $[001]_{\text{Al}}$.

ЗГП и θ' -фаза. Первые свидетельства о существовании зон Гинье-Престона (ЗГП) в стареющих сплавах Al-Cu были получены методами рентгеноструктурного анализа, когда были обнаружены интенсивные «тяжи», пересекающие Брегговские максимумы в направлениях $\langle 100 \rangle$ [9]. Впервые данные эффекты были описаны в работах Гинье и Престона, и поэтому впоследствии эти когерентные частицы получили название зон Гинье-Престона. ЗГП создают сильный контраст в силу больших упругих искажений кристаллической решетки из-за большой разницы в радиусах атомов Cu (0,128 нм) и Al (0,143 нм) [10]. Возникновение на микроэлектронограммах

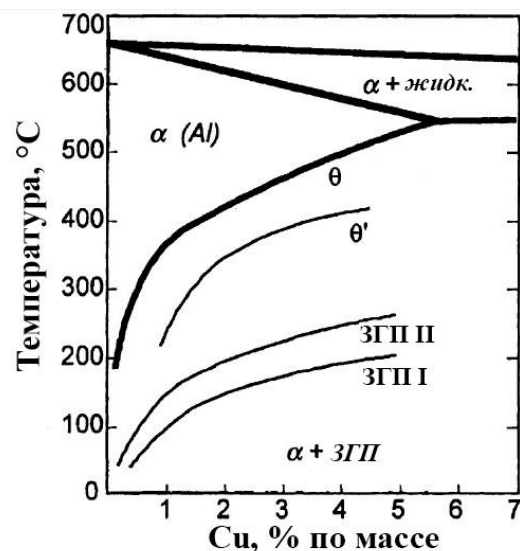
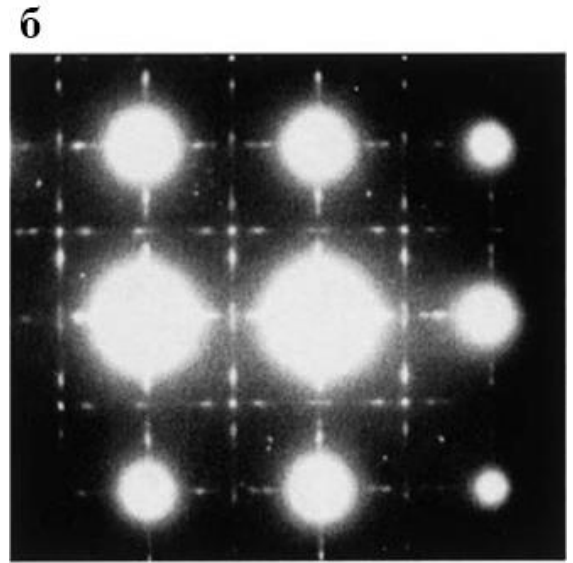
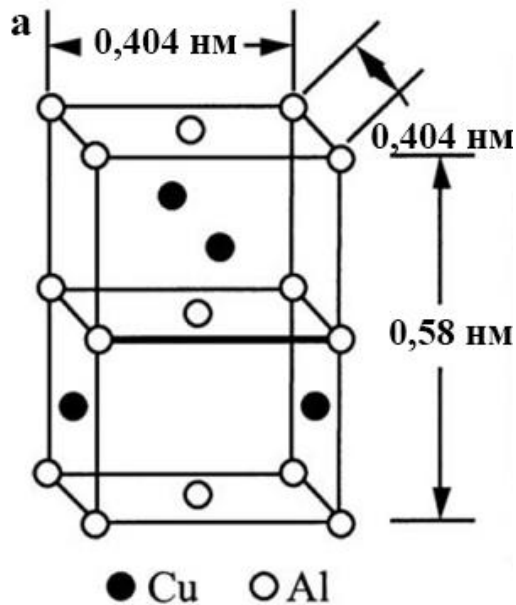


Рисунок 1.2 – Фазовая диаграмма Al-Cu, показывающая границы растворимости ЗГП I, ЗГП II и фаз θ' , θ

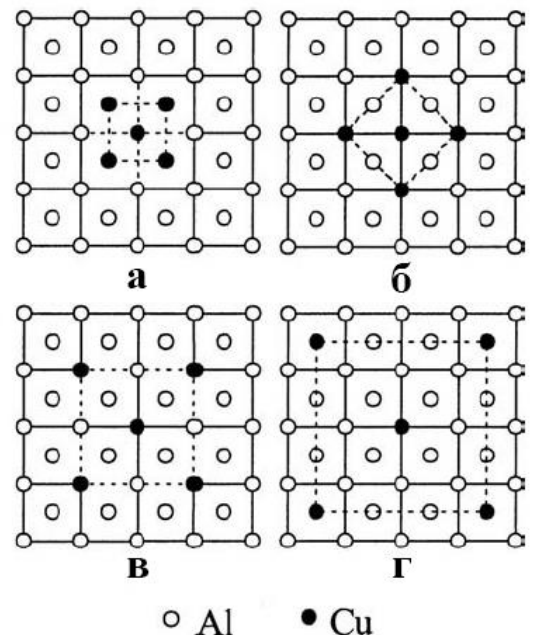
«тяжей» в направлениях обратной решетки $\langle 100 \rangle_{Al}$ * прежде всего связано с формой и расположением зон (пластин) на плоскостях $\{100\}_{Al}$, а их асимметрия – с полями напряжений.



а – модель кристаллической решетки θ' -фазы [8]; б – микроэлектронограмма сплава Al-6,2 Cu-0,28 Mg (мас. %) после искусственного старения 160–170 °С, 24 ч, ось зоны [001] [9]

Рисунок 1.3 – Структура θ' -фазы

Позднее методами электронной микроскопии высокого разрешения было подтверждено существование этих зон, которые представляли собой одноатомные слои Cu длиной 2...10 нм в алюминиевой матрице. Однако до сих пор нет полной ясности относительно состава данных слоев. Последние исследования с использованием атомного анализатора-томографа и высокоуглового темнопольного кольцевого детектора дали противоречивые результаты: так в работе [11] был обнаружен монослой, состоящий из Al и Cu (т.е. 25–45 ат. % Cu); в работе [12] сообщалось об одноатомном слое чистой Cu, в работе [13] – о слое в 2 атома Cu. Позднее с помощью томографического микроскопа на полевой эмиссии с атомным анализатором в сплаве Al-1,54 ат. % Cu, состаренным при 100 °С в течение



а – 100 %; б – 55,5 %; в – 38,5 %, г – 20 %

Рисунок 1.4 – Расположение атомов Cu в ЗГП, образовавшихся в сплаве Al-4 % Cu по плоскостям $(001)_{Al}$, в зависимости от их концентрации [15]

30 ч, было обнаружено сосуществование большого числа ЗГП с различным содержанием Cu: 40 %, 65 % и больше половины с 100 % Cu [14]. В работе Такеда [15] по изучению стабильности ЗГП с различной концентрацией Cu было показано, что в сплаве Al-4 ат. % Cu наиболее стабильными являются ЗГП с содержанием 40–50 ат. % Cu (рисунок 1.4).

Продолжение старения приводит к образованию так называемой θ'' -фазы или ЗГП-II (но так как она имеет определенную атомно-кристаллическую структуру, то более предпочтительным является обозначение θ''). Формирование θ'' приводит к исчезновению «тяжей» и появлению на их месте ярких дифракционных максимумов в плоскостях $\{100\}_{Al^*}$ [9]. Предложено несколько моделей решетки θ'' -фазы, например [16, 17] (рисунок 1.5). В общем же случае θ'' -фазу можно описать как 2 слоя Cu, разделенных между собой двумя или тремя слоями чистого алюминия или алюминия с некоторым содержанием меди. θ'' -фаза имеет тетрагональную решетку с параметрами a и b , близкими параметру a алюминия, и отличным от него параметром c . Частицы фазы θ'' обычно выделяются в форме дисков толщиной 10 нм и диаметром до 150 нм [10].

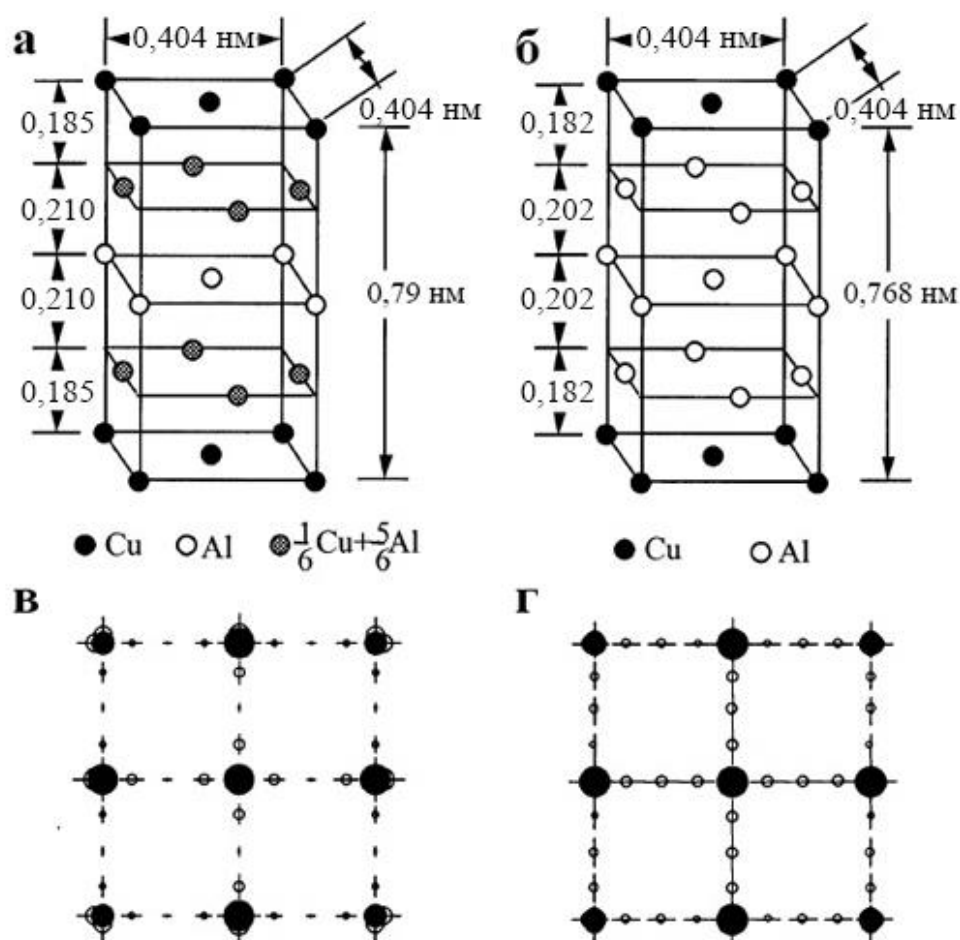
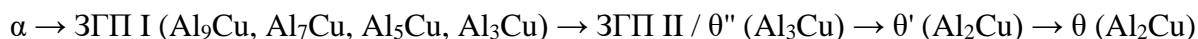
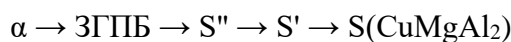


Рисунок 1.5 – Структура ЗГП II / θ'' согласно моделям Гинье [16] (а) и Герольда [17] (б), а также схемы соответствующих микроэлектронограмм с осью зоны $[001]_{Al}$, полученных моделированием в программе Diffract 1.2a (в, г) [9]

Таким образом, в итоге схематически последовательность образования θ -фазы можно представить следующим образом:



Первоначально по аналогии со сплавами Al-Cu для сплавов Al-Cu-Mg, попадающих в концентрационную область существования S-фазы (рисунок 1.1), была предложена следующая схема превращений (изначально она была предложена Багаряцким для сплавов с соотношением Cu/Mg в 2,2, т.е. для области $\alpha + S$) [18]:



где α – пересыщенный твердый раствор алюминия, ЗГПБ – зоны Гинье-Престона-Багаряцкого (впервые предложены в работе Силкок [19], в которой она предлагает их существование по аналогии с ранее открытыми ЗГП в сплавах Al-Cu, но с некоторыми отличиями). В настоящее время предложенная последовательность превращений встречает много критики [9]. Кратко рассмотрим описание структуры данных фаз и их взаимосвязь.

S-фаза. На данный момент существует несколько моделей структуры стабильной S-фазы, однако, учитывая экспериментальные данные и расчеты, наиболее достоверной выглядит модель, предложенная Перлитцем и Вестгреном [20]. Согласно их модели S-фаза (Al_2CuMg) некогерентна с матрицей и имеет кристаллическую структуру *Стт* с параметрами решетки: $a = 0,400$ нм, $b = 0,923$ нм, $c = 0,714$ нм (рисунок 1.6).

S'-фаза. В ряде публикаций, например [10], сообщается о промежуточной фазе S', незначительно отличающейся параметрами решетки от стабильной фазы S. Согласно этим данным фаза S' имеет следующие параметры: $a = 0,405$ нм, $b = 0,906$ нм, $c = 0,724$ нм, если она когерентна алюминиевой матрице [10], или $a = 0,404$ нм, $b = 0,925$ нм, $c = 0,718$ нм, если она полукogerентна [21]. В настоящее время существует множество публикаций, в которых не вносятся различий между S' и S фазами, поэтому для удобства S' обозначают как полукogerентную S-фазу [9].

S''-фаза. В работе Багаряцкого [18] предполагалось существование промежуточной S''-фазы, которая по химическому составу очень близка к S-фазе и когерентна с алюминиевой матрицей. Когерентность достигалась благодаря некоторому искажению кристаллической структуры по сравнению с S-фазой и следующим ориентационным соотношениям [18]:

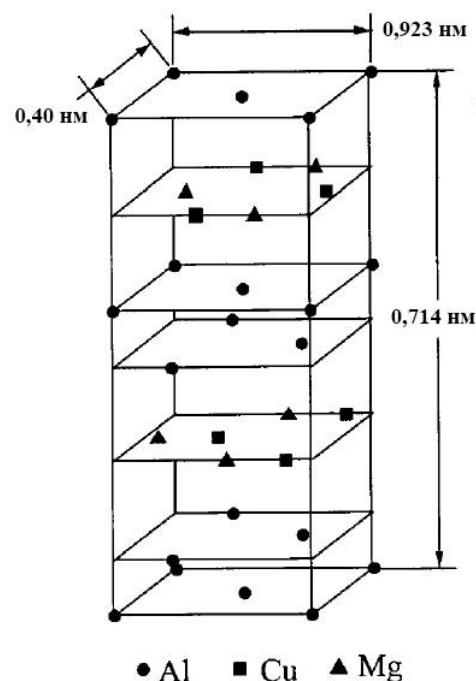


Рисунок 1.6 – Структура S-фазы (Al_2CuMg) согласно модели Перлитца и Вестгрена [20]

$$[100]_{Al} || [100]_{S''}, [0\bar{5}3]_{Al} || [011]_{S''}, [011]_{Al} || [013]_{S''} \quad (1.2)$$

В более поздней работе Буйнов и Щеголева [22] определили кристаллическая структура S''-фазы как моноклинную с параметрами решетки как у стабильной S-фазы ($a = 0,400$ нм, $b = 0,923$ нм, $c = 0,714$ нм) и углом $\alpha = 88,6^\circ$ и следующими ориентационным соотношениям:

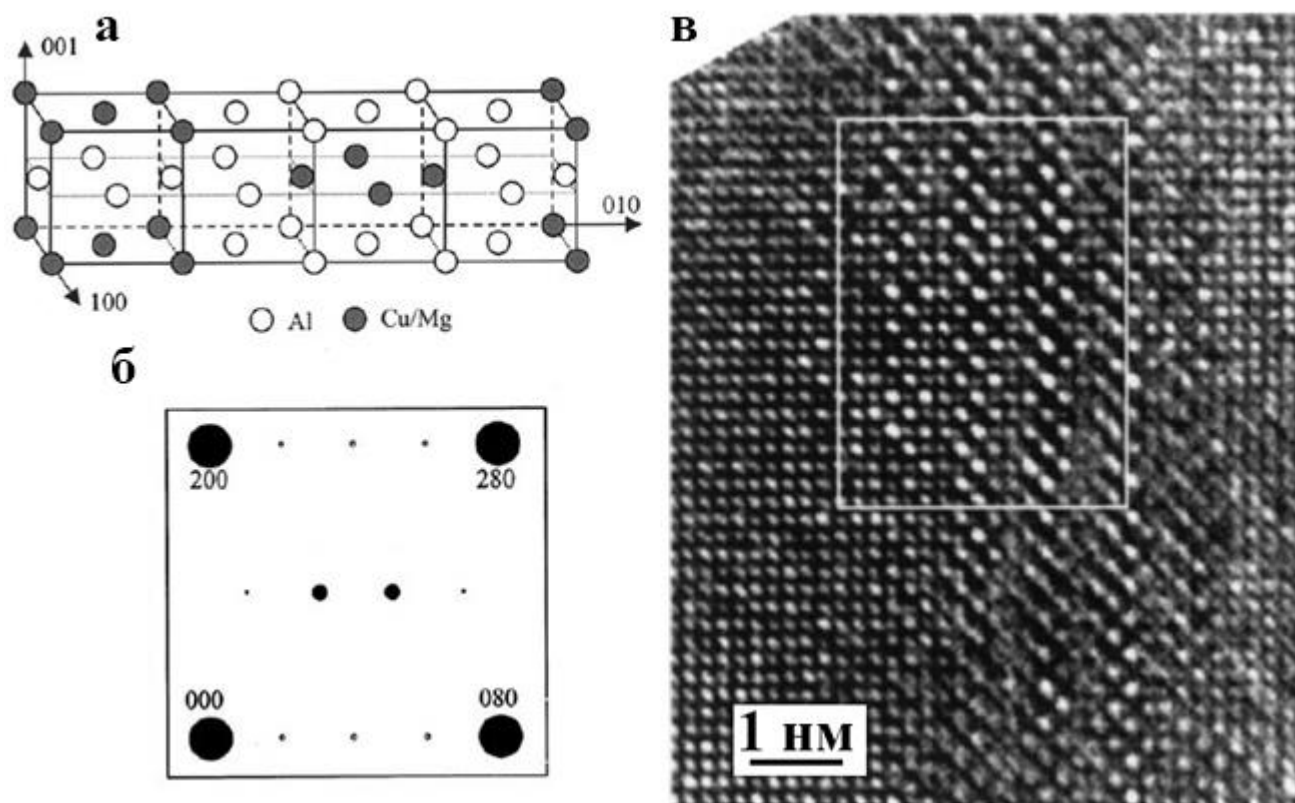
$$[100]_{Al} || [100]_{S''}, [0,7,17]_{Al} || [010]_{S''}, [0,13,5]_{Al} || [001]_{S''} \quad (1.3)$$

Позднее Вонг и Старинк [23], проанализировав ранее полученные данные и результаты собственных исследований, предложили орторомбическую структуру S''-фазы (рисунок 1.7 а). Предложенная ими структура хорошо согласовалась с ранее полученными данными по изучению S'' методами высокоразрешающей электронной микроскопии [24]. На рисунке 1.7 б приведена электронограмма с осью зоны [001], соответствующая кристаллической решетке S''-фазы с орторомбической структурой на рисунке 1.7 а. Данная электронограмма хорошо согласуется с изображением структуры, полученным в [24] с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения (рисунок 1.7 в). Из рисунка 1.7 видно, что S''-фаза может быть описана промежуточным составом $Al_{10}Cu_3Mg_3$ между S фазой (Al_2CuMg) и кластерами Cu-Mg. Ориентационные соотношения между S'' и алюминиевой матрицей следующие [24]:

$$[100]_{Al} || [100]_{S''}, [010]_{Al} || [010]_{S''}, [001]_{Al} || [001]_{S''} \quad (1.4)$$

ЗГП. Существует несколько моделей, описывающих структуру ЗГП в сплавах Al-Cu-Mg, например [10, 18, 19], но ни для одной из них не было найдено подтверждений с помощью методов электронной микроскопии. Это сильно контрастирует с ситуацией в сплавах Al-Cu, в которых ЗГП хорошо наблюдаются в просвечивающих электронных микроскопах. Отсутствие яркого контраста в случае Al-Cu-Mg ЗГП может быть связано с тем, что искажения решетки, вызванные разницей размеров атомов Al (0,143 нм), Cu (0,128 нм) и Mg (0,160 нм), уравниваются [10]. С другой стороны, также подходящим объяснением отсутствия характерных тяжей на электронограммах может быть расположение скоплений атомов Cu и Mg хаотичное, а не по строго определенным плоскостям.

На данный момент не существует четких критериев, позволяющих различать кластеры атомов Cu-Mg (или комплексы «вакансия-Mg-Cu») и ЗГП, будь то размер, форма частиц, их химический состав, структура, ориентационные соотношения, упорядоченность [25]. Так, в работе [25] авторы изначально рассматривали комплексы «вакансия-Mg-Cu» в качестве зародышей ЗГП, однако с помощью томографических методов APFIM (atom probe field ion microscopy) и 3DAP (three-dimensional atom probe) ими не было выявлено никаких отличий между комплексами «вакансия-Mg-Cu» и ЗГП кроме размеров, которые относились к разным температурам и времени старения.



а – кристаллическая решетка S''-фазы согласно модели Старинк и Ванга [23]; б – соответствующая микроэлектронограмма; в - изображение структуры S''-фазы, полученное методами электронной микроскопии высокого разрешения [24]

Рисунок 1.7 – Структура S''-фазы

Таким образом, учитывая приведенные выше данные, цепочку превращений в сплавах в концентрационной области существования S-фазы следует представить схемой в следующем виде:



Помимо меди и магния дуралюмины всегда содержат марганец и примеси железа и кремния (десятые доли процента). Марганец в зависимости от количества и соотношения основных компонентов может присутствовать в сплавах в выделениях фаз T ($\text{Al}_{12}\text{Mn}_2\text{Cu}$), α (Al-Mn-Fe-Si), $\text{Al}_6(\text{Fe}, \text{Mn})$ [1, 4]. Две последние фазы, как и другие интерметаллиды, содержащие железо, практически нерастворимы в алюминии. Обе эти фазы, особенно $\text{Al}_6(\text{Fe}, \text{Mn})$, кристаллизующиеся в виде грубых пластин, отрицательно влияют на механические свойства, снижая пластичность.

Вместе с тем, при малом содержании примесей железа и кремния количество этих фаз незначительно и большая часть атомов марганца находится в дисперсных частицах фазы T ($\text{Al}_{12}\text{Mn}_2\text{Cu}$), которые в основном образуются при гомогенизации, горячей деформации, отжиге и т.д. Дисперсные включения марганцевой T-фазы не могут быть растворены при последующих нагревах деформированных изделий, поскольку температуры нагрева (даже под закалку), при ко-

торых растворяются фазы θ и S , для твердого раствора марганца в алюминии являются температурами распада (рисунок 1.8). Дисперсные включения марганцевой T -фазы в дуралюминах положительно влияют на их свойства: обуславливают повышение температуры первичной рекристаллизации, затрудняют рост зерен при вторичной рекристаллизации и в конечном счете обеспечивают определенное повышение прочностных свойств и коррозионной стойкости [1, 3, 4].

Для получения лучших механических свойств соотношение примесей железа и кремния в дуралюминах должно быть близко к 1:1 [1], что предпочтительнее, чем значительное превышение одной примеси над другой, особенно железа над кремнием. На практике очень часто соотношение примесей железа и кремния в дуралюминах регулируют с целью улучшения их литейных свойств. Так, в сплаве Д1, в котором допускается наиболее высокое содержание

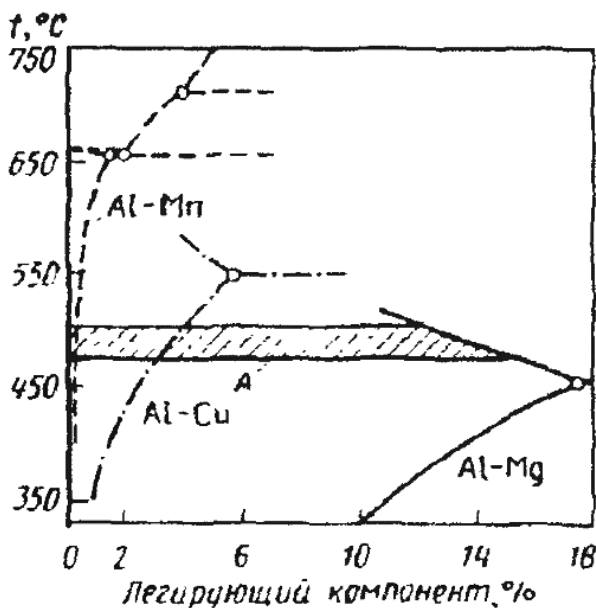


Рисунок 1.8 – Кривые растворимости меди, магния и марганца в алюминии: A – интервал температур гомогенизации [1]

Д1: 495...510 °C; Д19: 495...500 °C; Д16: 492...500 °C). Это связано с тем, что температуру нагрева под закалку для максимального растворения упрочняющих фаз выбирают очень близкой к температуре плавления эвтектик, но ниже ее. Так, в сплавах Д16 и Д19 может быть тройная эвтектика $\alpha + \theta + S$ с температурой плавления 503 °C, а в сплаве Д1 – тройная эвтектика $\alpha + \theta + Mg_2Si$ с температурой плавления 514 °C [4].

Все дуралюмины, за исключением низколегированного Д18, интенсивно упрочняются (после закалки) при естественном старении. Время достижения максимальных прочностных характеристик зависит от соотношения Mg/Cu ; чем больше это отношение, тем медленнее идет старение. Так, для сплавов Д1 и Д16 максимальная прочность достигается через 4 суток, для сплава Д19 – через 5, а для сплава ВАД1 – через 10 суток [26].

примесей железа и кремния (до 0,7 % каждой), обычно поддерживают некоторое превышение кремния над железом (0,5...0,6 % Si; 0,3...0,4 % Fe) [3].

Изделия из дуралюмина обычно подвергают закалке и в большинстве случаев естественному старению. Отличительная особенность термической обработки дуралюминов – необходимость жесткого соблюдения рекомендованной температуры нагрева под закалку.

Допустимые колебания температуры нагрева под закалку, особенно высокопрочных дуралюминов (Д16, Д19, ВАД1), очень невелики (Д1: 495...510 °C;

Естественное старение дуралюминов обеспечивает сочетание высоких значений временного сопротивления разрыву и относительного удлинения. При искусственном старении временное сопротивление разрыву практически не меняется (по сравнению с естественно состаренным состоянием), предел текучести значительно увеличивается при снижении характеристик пластичности. Искусственному старению, приводящему к более стабильному состоянию сплавов, подвергают обычно изделия из сплавов Д16, Д19, ВАД1, предназначенных для работы при повышенных температурах (125...200 °С), что значительно повышает их предел текучести и коррозионную стойкость (по сравнению с естественно состаренным состоянием) [27].

1.2 Двойные стареющие сплавы на основе системы Al-Li

1.2.1 Классификация сплавов

Первые работы по легированию алюминия литием относятся к 20-ым годам XX века, когда в 1924 году в Германии был разработан литейный сплав “Scleron” (Al-12 Zn-3 Cu-0,6 Mn-0,1 Li), обладавший высокими сопротивлением износу, коррозионной стойкостью и большим пределом текучести, чем у Д1 [2]. Однако только в 50-х годах были разработаны первые сплавы с литием, получившие промышленное опробование. Это были сплавы на основе системы Al-Cu-Li 2020 (в США) и ВАД23 (в СССР), которые имели близкий состав и содержали 4,5Cu, 1.3Li, 0,5Mn и 0,2Cd [28, 29].

Несмотря на высокую прочность (временное сопротивление σ_v до 600 МПа, предел текучести $\sigma_{0,2}$ до 550 МПа), заметного промышленного применения эти сплавы не нашли в связи с низкой пластичностью, плохой технологичностью, большой анизотропией свойств полуфабрикатов. Первый сплавом, который получил промышленное применение и применяется в самолётостроении уже в течение нескольких десятилетий, стал сплав 1420, разработанный на основе системы Al-Mg-Li в СССР в ВИАМе в 1965 г.

Большой интерес к Al-Li сплавам вызван рядом причин [26, 29, 30]:

- каждый процент лития снижает плотность сплава на 3 %;
- каждый процент лития повышает модуль упругости сплава на 6 %;
- большая растворимость лития в алюминии обеспечивает высокий потенциал дисперсионного упрочнения сплавов;
- легирование литием повышает сопротивление сплавов росту и распространению усталостных трещин;

Все алюминий-литиевые сплавы условно делят на 3 группы по хронологии их разработки (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Среднее содержание легирующих элементов в сплавах Al-Li [29]

Сплав	Содержание компонентов, мас. %								Дата разработки
	Li	Cu	Mg	Zr	Sc	Mn	Ag	Zn	
Сплавы первого поколения									
2020	1,2	4,5				0,5			Alcoa 1958
1420	2,1		5,2	0,11					ВИАМ 1965
1421	2,1		5,2	0,11	0,17				ВИАМ 1965
Сплавы второго поколения ($Li \geq 2\%$)									
2090	2,1	2,7		0,11					Alcoa 1984
2091	2,0	2,0	1,3	0,11					Pechiney 1985
8090	2,4	1,2	0,8	0,11	0,17				EAA 1984
1430	1,7	1,6	2,7	0,11					ВИАМ 1980e
1440	2,4	1,5	0,8	0,11					ВИАМ 1980e
1450	2,1	2,9		0,11					ВИАМ 1980e
1460	2,25	2,9		0,11	0,09				ВИАМ 1980e
Сплавы третьего поколения ($Li \leq 2\%$)									
2195	1,0	4,0	0,4	0,11			0,4		LM/Reynolds 1992
2196	1,75	2,9	0,5	0,11		0,35	0,4	0,35	LM/Reynolds 2000
2297	1,4	2,8	0,25	0,11		0,3		0,5	LM/Reynolds 1997
2397	1,4	2,8	0,25	0,11		0,3		0,1	Alcoa 1993
B-1469	1,2	3,2	0,3	0,09	0,11		0,4		ВИАМ 2000e
B-1461	1,8	2,8	0,5	0,08	0,09			0,66	ВИАМ 2000e
2198	1,0	3,2	0,5	0,11		0,5	0,4	0,35	Reynolds/McCook 2005
2099	1,8	2,7	0,3	0,09		0,3		0,7	Alcoa 2003
2199	1,6	2,6	0,2	0,09		0,3		0,6	Alcoa 2005
2050	1,0	3,6	0,4	0,11		0,35	0,4	0,25	Pechiney 2004
2060	0,75	3,95	0,85	0,11		0,3	0,25	0,4	Alcoa 2011
2055	1,15	3,7	0,4	0,11		0,3	0,4	0,5	Alcoa 2012
2065	1,2	4,2	0,5	0,11		0,4	0,3	0,2	Constellium 2012
2076	1,5	2,35	0,5	0,11		0,33	0,28	0,3	Constellium 2012

Первые успехи по применению алюминий-литиевых сплавов вызвали бурный интерес исследователей в 70х–80х годах. В СССР, США, Великобритании и Франции были запущены программы по изучению легирования алюминия литием, это привело к разработке серии сплавов, которые принято относить к сплавам второго поколения. Большинство сплавов данной категории легировались 2 и более процентами лития, что позволило получить ряд хороших результатов [31]: уменьшение плотности сплавов от 7 до 10 %, повышение модуля упругости от 10 до 15 % и высокую усталостную долговечность (низкую скорость роста усталостных трещин). К сожалению, сплавы также имели ряд негативных свойств, а именно: низкую вязкость разрушения в поперечном направлении изделий, низкую пластичность и высокую анизотропию прочностных свойств.

Анализ главных недостатков сплавов второго поколения и причин их возникновения привел к разработке серии новых сплавов с содержанием Li от 0,75 до 1,8 % в конце 80х, данную группу сплавов относят к третьему поколению. Большинство этих сплавов разработаны на базе системы Al-Cu-Li. В России в ВИАМ созданы и промышленно освоены перспективные высокопрочные сплавы В-1461, В-1469 [32–36]. Они являются альтернативой основному конструкционному алюминиевому сплаву В95пчТ2 [33, 37].

Понимание влияния химического состава и микроструктуры на механические и коррозионные свойства привело к одновременной оптимизации химического состава сплавов и их термической обработки.

Легирование сплавов третьего поколения проводят по следующим принципам [29, 31]:

- добавки Li и Mg для понижения плотности и твердорастворного и дисперсионного упрочнения;
- добавки Cu и Ag для твердорастворного и дисперсионного упрочнения;
- добавки Zn для твердорастворного упрочнения и улучшения коррозионных свойств;
- добавки Zr, Sc, Mn для контроля текстуры и рекристаллизационных процессов;
- добавки Zr, Sc, Ti для измельчения зеренной структуры слитков;
- снижение содержания Fe и Si, являющихся вредными примесями и ухудшающими ударную вязкость, усталостные и коррозионные свойства;
- снижение содержания Na и K, также являющихся вредными примесями и негативно влияющими на ударную вязкость.

Применение данных принципов привело к созданию самого прочного дисперсионно-твердеющего алюминиевого сплава с пределом текучести более 700 МПа [38]. Сплав Al-Li-Cu с небольшими добавками Mg и Ag был использован для производства сварных топливных баков космического корабля многоразового использования. Использование сплава привело к уменьшению веса конструкции на 3400 кг, что в свою очередь позволило сэкономить миллионы долларов при строительстве международной космической станции, уменьшив число необходимых полетов [39].

Все многообразие фазовых превращений в современных многокомпонентных сплавах Al-Li схематично можно представить следующим образом (рисунок 1.9).

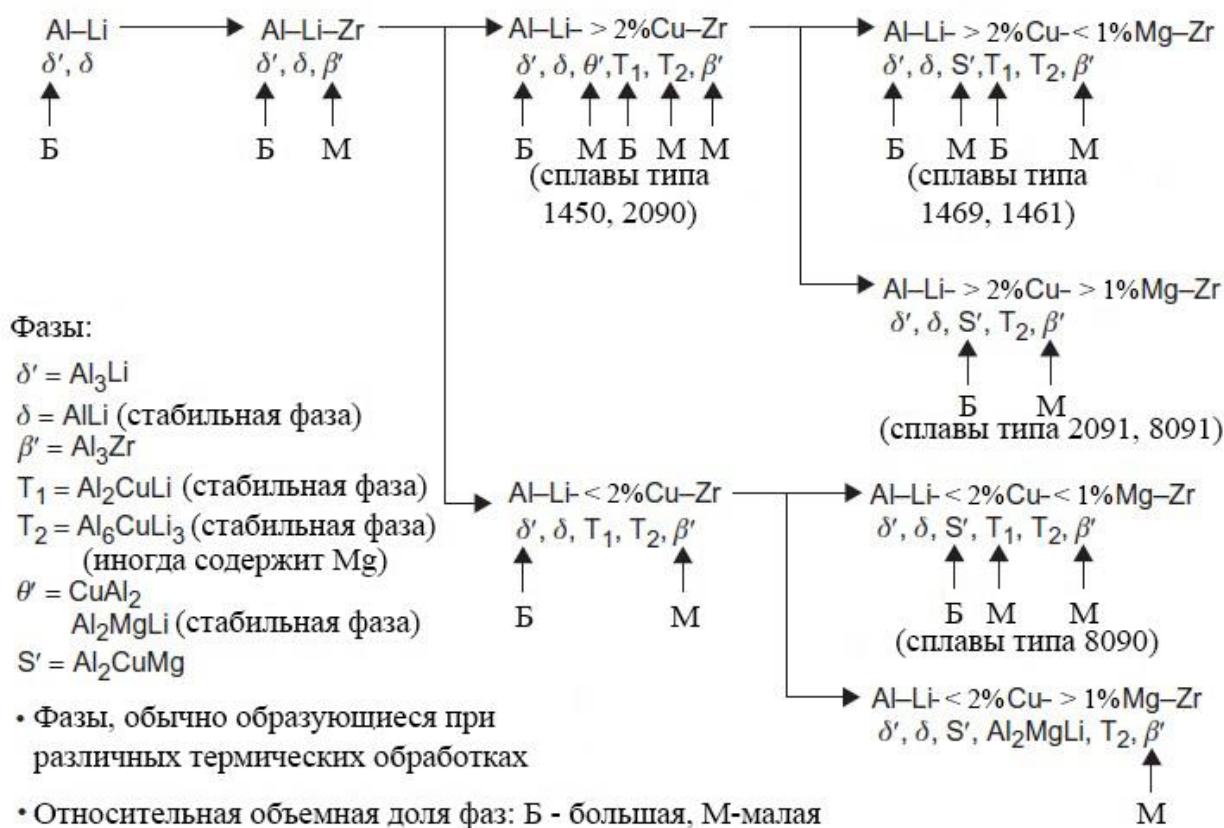


Рисунок 1.9 – Схема выделения вторых фаз в различных сплавах Al-Li-X [29]

1.2.2 Двойные модельные сплавы Al-Li

В соответствии с диаграммой фазовых равновесий двойной системы Al-Li, при распаде

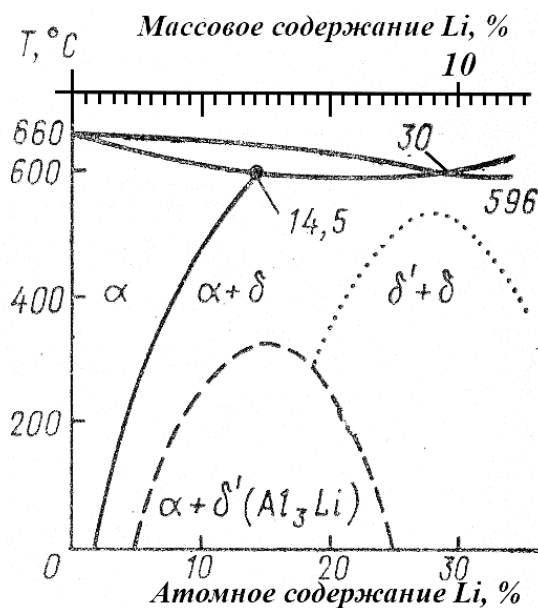


Рисунок 1.10 – Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Li (ат. %) [40]

пересыщенного твердого раствора лития в алюминии выделяется стабильная δ -фаза (AlLi) со структурой $L1_0$ типа NaPt (рисунок 1.10) [40]. Однако, как показали многочисленные исследования, ее образованию предшествует выделение метастабильной δ' -фазы (Al_3Li) [10, 41].

При используемых в практике температурах старения свойства алюминий-литиевых сплавов во многом определяются характером выделения δ' -фазы, поэтому рассмотрению особенностей ее зарождения и роста уделим особое внимание.

Метастабильная δ' -фаза изоморфна

матрице и имеет атомно-упорядоченную структуру по типу $L1_2$ (Cu_3Au). Несоответствие кристаллических решеток δ_m α - и δ' -фаз невелико, оно составляет 0,08...0,3 % [40].

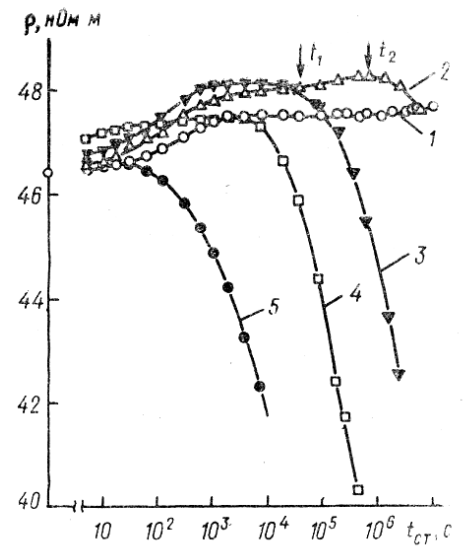
В сплавах Al-Li с содержанием более 1,34 % Li δ' -фаза образуется в процессе закалки в виде хаотично распределенных когерентных с α -матрицей сферических частиц со средним диаметром $d_0 \approx 3,0...4,0$ нм. Такая морфология выделившейся фазы объясняется малой величиной упругой когерентной энергии при сопряжении α - и δ' -фаз в результате изоморфности их решеток и незначительной величины несоответствия параметров решеток этих фаз δ_m [10, 42]. Распад твердого раствора уже в процессе закалки вызван высокой концентрацией вакансий в области существования δ' -фазы из-за наличия существенной энергии связи атомов Li с вакансиями ($0,25 \pm 0,03$ эВ) [43].

В сплаве Al-Li с содержанием 2,13 % Li δ' -фаза существует в интервале температур 20...240 °C, а в сплаве с 4,53 % Li – 20...300 °C [44].

Начальные стадии распада пересыщенных твердых растворов сплавов Al-Li сопровождаются повышением электросопротивления (рисунок 1.11) [42]. Она начинает расти после некоторого инкубационного периода даже при отрицательных температурах. Наличие инкубационного периода на кривых ρ , по-видимому, связано с образованием выделений δ' -фазы размером R_0 больше $R_{0кр}$. Величина максимума электросопротивления ρ и время для его достижения уменьшаются при повышении температуры старения.

Существенное повышение электросопротивления сплава Al-1,82 % Li уже при отрицательной температуре ($T = -20^\circ\text{C}$) указывает на протекание процессов перераспределения атомов легирующего элемента [45]. Это вполне объясняется высоким коэффициентом диффузии атомов Li в Al, так как согласно [46] их часть (на 100 элементарных ячеек 1...4 атома Li) в твердом растворе Al-Li может находиться в междоузельном положении, что способствует повышению этого коэффициента.

Вопрос о природе начального продукта распада в сплавах Al-Li до сих пор дискутируется в литературе. Одни авторы считают, что, по аналогии с другими алюминиевыми стареющими сплавами, вначале образуются сферические зоны Гинье-Престона (ЗГП) [44, 46, 47], другие полагают, что сразу выделяется промежуточная δ' -фаза (Al_3Li) [42, 48]. На основании калориметрических исследований сделано предположение о том, что выделению полностью упорядочен-

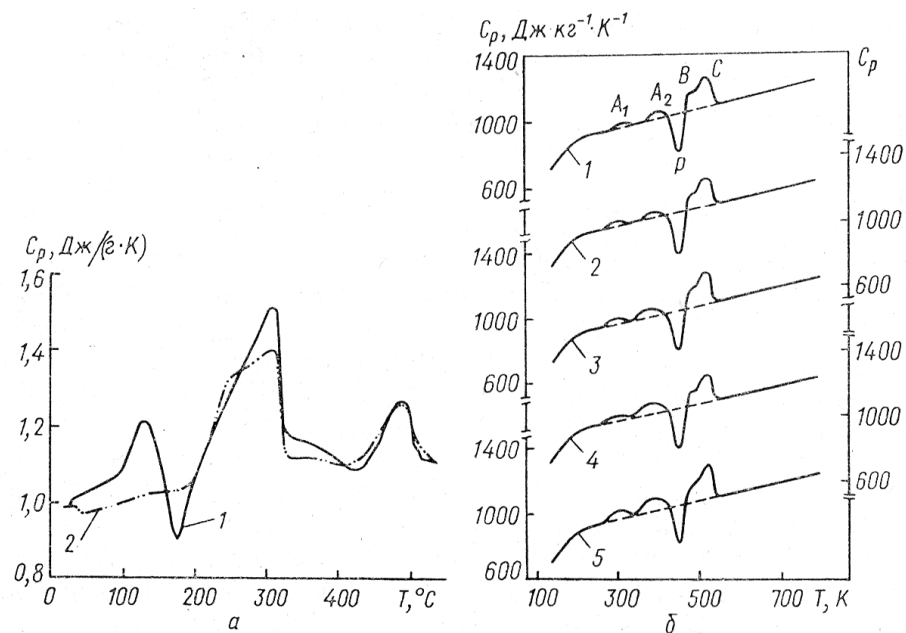


1 – 20 °C; 2 – 50 °C; 3 – 80 °C;
4 – 100 °C; 5 – 150 °C

Рисунок 1.11 – Изотермические кривые изменения электросопротивления сплава Al-2,16 % Li после нагрева при разных температурах [42]

ной δ' -фазы предшествует образование двух типов ЗГП (разупорядоченных и упорядоченных), а также частиц δ' -фазы с ближним порядком [47]. Сторонники зонной стадии распада используют для своих утверждений результаты сканирующей калориметрии (СК) [47] и резистометрии [46]. На рисунке 1.12 представлены кривые СК, полученные на сплаве Al-2,5 % Li после закалки от 520 °С в ледяную ванну и старения в течение 6 мес. при $T = 20$ °С (кривая 1) и 24 ч при 200 °С (2) [41]. На кривой 1 видны два пика: первый – эндотермический при 100...150 °С, а второй – экзотермический при 150...200 °С.

Аналогичные пики обнаружены для сплавов Al-1,79 и 2,13 % Li после старения при 55 °С [41] и для сплава с 3,3 % Li после старения при 72 °С [46]. Их наличие даже в случае очень малой скорости нагрева (1 °С/мин) свидетельствует, по мнению авторов работы [47], в пользу зонной стадии, так как в противном случае возникшие при закалке дисперсные частицы δ' -фазы при малой скорости нагрева должны расти, а не растворяться. Но это не вполне убедительно, поскольку после закалки критический размер выделения гораздо меньше, чем при $T = 100...150$ °С, поэтому дисперсные частицы δ' -фазы вполне могут растворяться при данной температуре. В соответствии с этим, результаты калориметрических исследований можно трактовать двояко: как образование при комнатной температуре ЗГП или как выделение высокодисперсных частиц δ' -фазы.



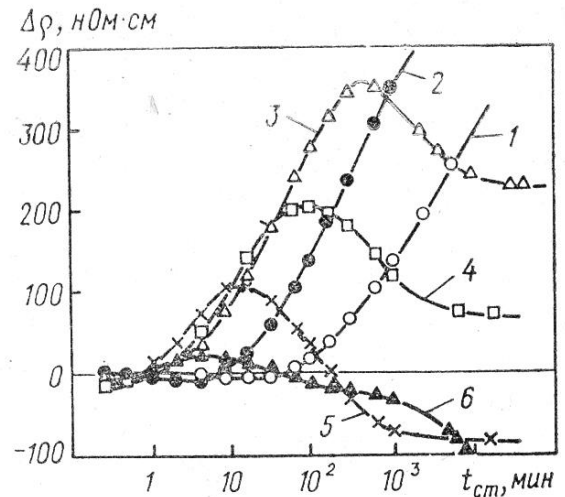
а: 1 – 2,66 % Li после естественного старения в течение 6 мес; 2 – после нагрева при 200 °С в течение 24 ч; б – 2,16 % Li после закалки (1) и старения при 50 °С и разным времени: 2 – 1 ч; 3 – 5 ч; 4 – 24 ч; 5 – 168 ч

Рисунок 1.12 – Кривые дифференциального термического анализа при непрерывном нагреве для сплавов Al-Li разного состава [47]

Авторы [45] пришли к заключению, что в сплаве Al-1,82 % Li упорядочение сопровождается расслоением твердого раствора, так как после закалки на кривых измерения электросопротивления видно небольшое начальное уменьшение $\Delta\rho$ (рисунок 1.13). Они объяснили его упорядочением, а дальнейший рост $\Delta\rho$ – расслоением. Согласно теории Ричардса и Кана, в твердом растворе возможно одновременное расслоение и упорядочение [45]. Обнаруженное уменьшение $\Delta\rho$ столь невелико, что его можно принять за ошибку эксперимента и считать, что $\Delta\rho$ просто не изменяется. Это соответствует инкубационному периоду, как считают авторы работы [48]. Таким образом, приведенные выше результаты не позволяют однозначно выяснить природу и механизм образования начальных продуктов распада сплавов Al-Li при низкотемпературном старении. Единственное, что можно отметить, это малую энергию активации процесса образования выделений (зон ГП или частиц δ' -фазы).

Анализ двухфазной области α и δ' , отделяющей неупорядоченный α -твердый раствор и область упорядоченной δ' -фазы, и модель, объясняющая возможный механизм образования δ' -фазы в неупорядоченном твердом растворе, представлены в [49]. Модель предусматривает трехступенчатый процесс распада. Вначале закаленный сплав упорядочивается конгруэнтно (гомогенно или гетерогенно путем образования зародышей и их роста), затем однородно упорядоченный α -твердый раствор расслаивается спинодально на упорядоченную область с разным содержанием атомов Li и, наконец, обедненная литием область разупорядочивается.

Такая довольно сложная модель предложена в работе [49], поскольку ранее было теоретически и экспериментально показано, что из неупорядоченного твердого раствора термодинамически невыгодно выделяться фазе в виде химического соединения, упорядоченного по типу $L1_2$ или $B2$. Возможность образования δ' -фазы в сплавах Al-Li по спинодальному механизму обсуждалась также в [50].



1, 3 – 20 °C; 2 – 0 °C; 4 – 40 °C; 5 – 60 °C;
6 – 80 °C

Рисунок 1.13 – Изотермические кривые изменения электросопротивления сплава Al-1,82 % Li, закаленного от 350 °C и состаренного при разных температурах

В большинстве исследований отмечалось, что метастабильная промежуточная δ' -фаза выделяется гомогенно [42, 43], однако в работе [51] экспериментально был обнаружен

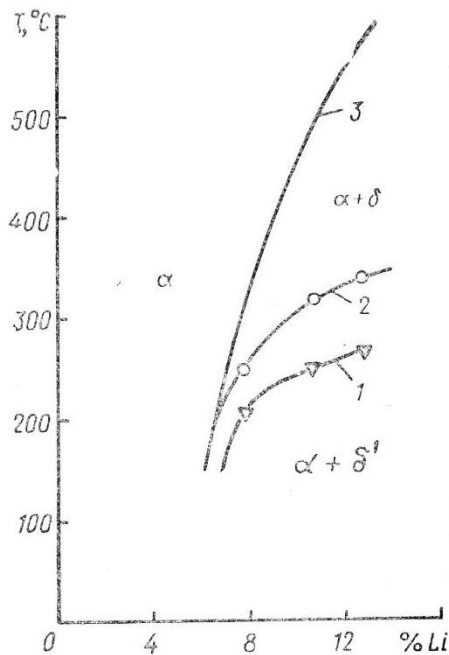


Рисунок 1.14 – Температурно-концентрационные границы существования прерывистого (1) и непрерывного (2) выделения δ' -фазы и равновесной δ -фазы (3) в

прерывистый механизм ее выделения. Это позволило авторам работы [51] нанести на диаграмму состояний температурно-концентрационную границу ее существования (рисунок 1.14). Основной причиной прерывистого распада в сплавах системы Al-Li считают спрямление искривленной границы зерна при его росте или локальную коалесценцию частиц δ' -фазы, выделившихся вблизи его границы. Эти выводы основаны на том, что другие возможные факторы, обуславливающие такой распад, незначительны. Понижение свободной энергии за счет спрямления искривленной границы зерна для данного случая составляет примерно 0,1 Дж/моль [48].

Следует отдельно отметить, что при выделении промежуточной δ' -фазы в районе границ зерен обнаружены свободные от выделений зоны (ЗСВ) [47]. Они образуются вследствие понижения концентрации закалочных вакансий в этих областях из-за их стока на границы зерен. Детально кинетика их образования была исследована на сплаве Al-3,08 % Li, закаленном от 580 °C в воду и состаренном при 220, 240 и 260 °C в интервале 1 ч...6 сут [47]. Возможны и другие механизмы образования ЗСВ, в частности, выделение равновесной δ -фазы (AlLi).

С появлением δ -фазы связывают ухудшение механических и коррозионных свойств алюминий-литиевых сплавов. Она выделяется гетерогенно в виде пластинок или дисков диаметром в несколько микрометров, например, на границах зерен, в интервале температур 320...240 °C для сплавов с 2,13 % Li и 570...300 °C для сплавов с 4,54 % Li [47]. Фаза имеет решетку типа В32 с параметром $a = 0,637$ нм и ориентационным соотношением с решеткой матрицы: $(100)_{\delta} \parallel (110)_{\alpha}$, $(011)_{\delta} \parallel (111)_{\alpha}$ [48].

Вопрос о природе трансформации фаз $\delta' \rightarrow \delta$ исследовали в работе [52]. Электронно-микроскопически в сплаве Al-4,37 % Li было обнаружено, что при достижении частицами δ' -фазы среднего размера 0,1 мкм после двухступенчатого старения при 200 °C, 58 ч, 240 °C, 17 ч, на их изображениях выявляется своеобразный контраст, который объясняют структурными изменениями в отдельных участках частиц фазы. Анализ контраста показал, что эти участки размером порядка 3,0 нм представляют собой слои, параллельные плоскостям $\{111\}$ матрицы. Они могут

быть либо двойниками, либо прослойками новой структуры, отличающейся от ГЦК решетки матрицы. Первое допущение маловероятно, так как отсутствие в сплавах Al-Li значительных когерентных напряжений не стимулирует образование двойников для их релаксации.

Авторы [52] настаивают на втором предположении, хотя самих рефлексов δ -фазы они не обнаружили из-за того, что, как известно, частицы δ -фазы ввиду большого в них содержания Li электрохимически очень активны и растворяются при утонении фольг в электролите в процессе их приготовления. Перестройку решеток фаз δ' ($L1_2$) в δ ($L1_0$) описывают в виде послонных сдвигов параллельно плоскостям $\{111\}$ ГЦК [52]. При этом предполагается, что в самих прослойках атомы находятся в состоянии незавершенного сдвига, как бы в предмартенситном состоянии.

Другим, более классическим для стареющих сплавов, механизмом зарождения стабильной фазы является механизм независимого гетерогенного зародышеобразования [10]. В сплавах Al-Li обнаружили зарождение δ -фазы как на дислокациях, так и на межфазной границе α/δ' -фаз [53].

При образовании частиц равновесной δ -фазы вокруг них появляются свободные от выделений δ' -фазы зоны. Частицы δ -фазы имеют речную и глобулярную формы, что, возможно, связано с различными механизмами их формирования [53].

1.2.3 Механические свойства и механизмы разрушения двойных сплавов Al-Li

Механические характеристики состаренных сплавов Al-Li зависят от содержания в них лития. Его повышение приводит к значительному возрастанию пределов прочности (σ_B) и текучести ($\sigma_{0,2}$) сплавов и понижению их относительного удлинения (δ) (таблица 1.3). Эти обстоятельства существенно ограничивают широкое использование промышленных сплавов Al-Li.

Таблица 1.3 – Зависимость механических свойств сплавов от содержания в них Li [54]

Состав сплава, мас. %	Режим термообработки	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Al		11,7	47,0	60,0
Al-0,92 Li	Закалка, старение 200 °С, 0,25 ч	—	75,0	43,0
	Закалка, старение 200 °С, 4 ч	—	82,0	39,0
Al-1,56 Li	Закалка, старение 200 °С, 0,25 ч	37,0	96,0	42,0
	Закалка, старение 200 °С, 4 ч	46,0	94,0	30,0
Al-2,45 Li	Закалка, старение 200 °С, 0,25 ч	137,0	215,0	21,0
	Закалка, старение 200 °С, 4 ч	195,0	278,0	6,6

Для лучшего понимания механических свойств необходимо рассмотреть механизмы

пластической деформации в этих сплавах и выявить основные структурные факторы, определяющие их прочность и пластичность. Проанализируем этот вопрос на примере модельных бинарных сплавов Al-Li разного состава.

Уже отмечалось, что выделяющаяся при старении бинарных сплавов Al-Li упрочняющая метастабильная δ' -фаза когерентна α -матрице и имеет упорядоченную по типу $L1_2$ структуру. В соответствии с этим, при ее выделении основными упрочняющими факторами являются: сопротивление деформации в результате создания антифазных границ (АФГ) при перерезании ее скользящей дислокацией и напряжение трения в частице δ' -фазы, остальные факторы считаются незначительными и составляют не более 5 % их значений [54]. Величина энергии АФГ $\sigma_{\text{АФГ}}$, по оценке разных авторов, составляет 53,0; 57,0 и 195,0 мДж/м² [54].

При исследовании дислокаций в деформированных сплавах Al-Li обнаружено [55], что вначале они движутся парами и перерезают частицы δ' -фазы (рисунок 1.15). Лидирующая дислокация, пересекая упорядоченную частицу δ' -фазы, разрушает в ней атомный порядок вдоль плоскости скольжения и создает за собой АФГ. Вторая дислокация пары восстанавливает порядок, заметая АФГ. Эта картина является общей для всех деформированных состаренных сплавов, содержащих перерезаемые упорядоченные частицы [44, 53].

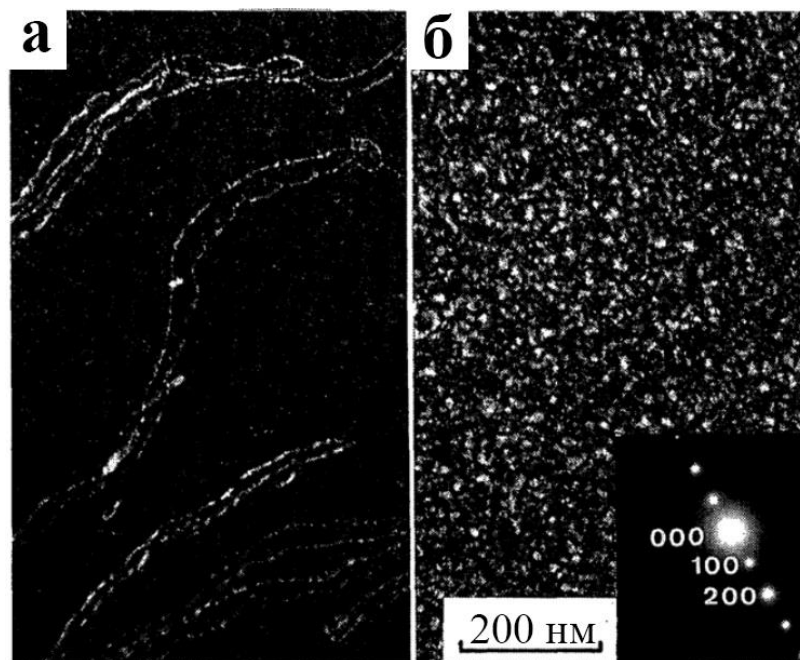


Рисунок 1.15 – Темнопольные изображения парных дислокаций (а) и морфологии выделений δ' -фазы (б) в сплаве с атомным содержанием Al-3,11 % Li, деформированном на 4 % сжатием после старения при 200 °С в течение 30 мин, в рефлексах δ' -фазы: 200 (а); 100 (б) [55]

В сплавах с высоким содержанием Li (более 2,78 %) в недостаренном состоянии (до достижения максимума прочностных свойств), распределение парных дислокаций после

небольших деформаций (менее 4 %) однородно, но их конфигурация зависит от размера и распределения частиц. Обычно они имеют волнистую форму за счет взаимодействия с частицами δ' -фазы. При деформации после старения на максимальную прочность «волнистость» дислокаций еще больше увеличивается.

Обычно расстояние между дислокациями в паре в два-три раза больше размера частиц. Оно немонотонно изменяется с изменением времени старения. После продолжительного старения (более 10^6 с при $200\text{ }^\circ\text{C}$) парные дислокации уже не наблюдаются, а отмечаются лишь одиночные дислокации, изогнутые возле крупных частиц δ' -фазы сферической формы со средним диаметром приблизительно 80 нм. Такая дислокационная структура состаренного сплава указывает на изменение механизма взаимодействия дислокаций с выделениями δ' -фазы: вместо перерезания частиц они их обходят по механизму Орована, оставляя вокруг выделений дислокационные петли [53]. Средний размер частиц, при котором отмечали смену механизма в сплаве Al-3,11 % Li, составляет порядок 50 нм [55]. Это явление реализуется при перестаривании сплава и сопровождается его разупрочнением (рисунок 1.16).

В менее концентрированных сплавах (Al-2,13 % Li) при незначительной плотности δ' частиц пластическая деформация осуществляется одиночными дислокациями [55].

Пластическая деформация в состаренных сплавах Al-Li с когерентной упорядоченной фазой происходит неоднородно и локализуется в полосах скольжения. При этом могут возникать каналы, свободные от выделений, где происходит скопление дислокаций, которые могут быть местами зарождения трещин.

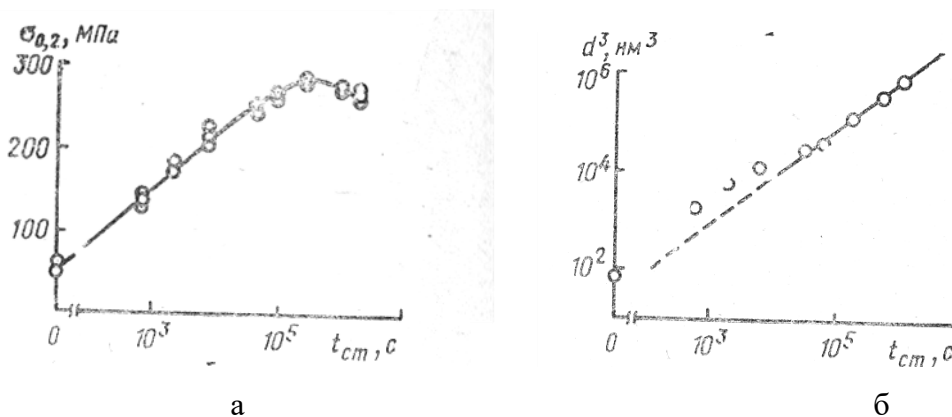


Рисунок 1.16 – Кинетика изменения предела текучести $\sigma_{0.2}$ (а) и размера d^3 (б) частиц δ' -фазы в сплаве с составом Al-3,11 % Li при $200\text{ }^\circ\text{C}$ [55]

Выделение равновесной δ -фазы, как уже указывалось, происходит чаще всего по границам зерен и вызывает возле них появление зон, свободных от выделений, в которых также может локализоваться деформация, особенно в местах стыка зерен (тройных точках).

Характер распространения трещины в малолегированном сплаве Al-Li отличается от сильнолегированного тем, что в нем при всех амплитудах деформации трещина растет по некристаллографическим направлениям [55], тогда как в сильнолегированном сплаве она распространяется вдоль полос скольжения, а затем интерокристаллитно.

В заключение можно указать, что природа понижения пластичности высоколегированных алюминий-литиевых сплавов, состаренных на максимальную прочность, окончательно до сих пор не выяснена. В качестве наиболее подходящих причин можно считать: неоднородность деформации, приводящую к сильной ее локализации в плоскости скольжения при перерезании когерентных выделений δ' -фазы дислокациями, наличие вдоль границ зерен зон, свободных от выделений.

1.3 Сложнолегированные сплавы на основе системы Al-Li

Основными легирующими элементами в промышленных сплавах на основе Al-Li являются Cu и Mg. Эти элементы изменяют растворимость лития в алюминии и способствуют выделению дополнительных метастабильных и стабильных фаз. Неизменной добавкой практически ко всем известным сплавам на основе Al-Li является Zr, один из наиболее эффективных модификаторов литой структуры и антирекристаллизаторов деформированной. Поэтому в первую очередь рассмотрим влияние этих добавок на структурное состояние, кинетику и морфологию распада в модельных сплавах на основе Al-Li.

1.3.1 Сплавы системы Al-Li-Cu

Легирование медью алюминий-литиевых сплавов, помимо известных двойных метастабильных фаз θ' (θ'') (Al_2Cu) и δ' (Al_3Li), приводит к образованию стабильных тройных фаз T-типа: T_1 (Al_2LiCu), T_2 (Al_6CuLi_3) и T_B (Al_7LiCu_4). Как следует из диаграммы состояния, со стороны алюминиевого угла в сплавах, обогащенных медью, уже при 0,5 % Li можно ожидать появления фаз: δ (AlLi), θ (Al_2Cu) и T_B (рисунок 1.17), [56]. В богатых литием сплавах T_2 -фаза появляется при 0,4 % Cu, а наибольшую область существования занимает T_1 -фаза. При понижении температуры появляется область существования T_B -фазы, которая расширяется за счет растворения θ -фазы.

В дальнейшем внимание сосредоточим на тех стареющих системах, которые при температуре 550 °С представляют собой однородный твердый раствор (рисунок 1.18) [57]. Для этих сплавов максимальное массовое содержание Cu составляет 5,2 % при Li менее 1,8 %, а максимальное содержание Li – 3 % при Cu меньше 1,2 %.

В соответствии с диаграммой состояния можно выделить три группы сплавов в зависимости от содержания лития:

1. Сплавы, содержащие Li менее 1 %, в которых равновесной фазой выделения должна быть фаза T_B .
2. Сплавы с Li более 2 %, в которых при любых концентрациях Cu должна присутствовать фаза T_2 .
3. Сплавы, содержащие Li от 1 % до 2 %, в которых присутствует фаза T_1 .

При этом при наличии Cu более 2 % наблюдается смесь T_1 с T_B или T_2 -фазой. Кинетические особенности распада пересыщенных твердых растворов Al-Li-Cu характеризуются тем, что при длительном низкотемпературном (ниже 165 °С) старении сплавов, закаленных из области однородного твердого раствора, T_B - и T_2 -фазы не образуются, а наблюдаются только метастабильные выделения θ' и δ' , а также T_1 -фаза [48]. Если Cu более 2 %, то θ -фаза присутствует в сплаве при любом содержании Li (рисунок 1.19). Появление T_1 -фазы

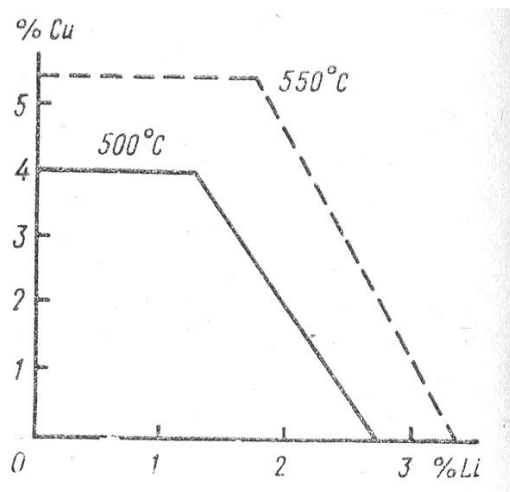


Рисунок 1.18 – Кривые растворимости α -твердого раствора на основе Al в системе

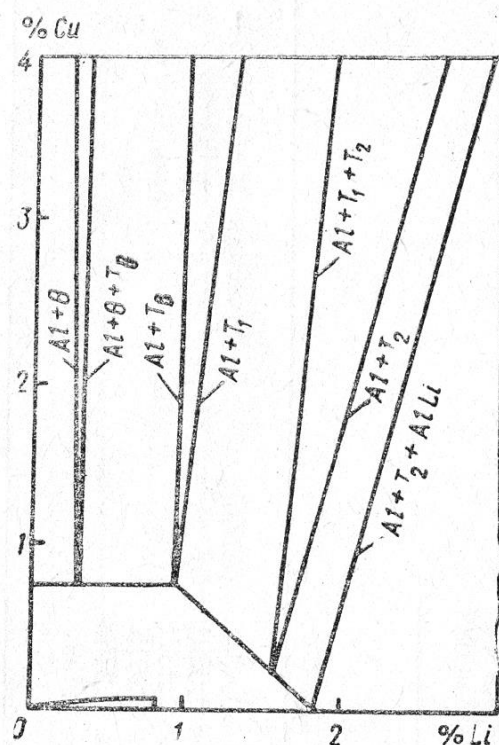


Рисунок 1.17 – Распределение фазовых областей при 350 °С в алюминиевом углу диаграммы состояния системы Al-Cu-Li [56]

при старении отмечено при массовом содержании Li около 0,8 %, в то время как метастабильная δ' -фаза наблюдается в сплавах с содержанием Li больше 1,2 % [48]. Соотношение объемных θ' - и δ' -фаз определяется содержанием Cu и Li в сплаве.

В сплавах Al-Li с высоким содержанием Cu, имеющих наиболее важное практическое значение, при естественном старении распад пересыщенного твердого раствора протекает одновременно по нескольким схемам: $\alpha_{ТВ.р-р} \rightarrow \delta'$; $\alpha_{ТВ.р-р} \rightarrow ГП1 \rightarrow \theta'' \rightarrow \theta'$ [58]. В этом исследовании обнаружено, что метастабильная δ' -фаза выделяется в процессе закалки, что подтверждает

присутствие на электронограммах свежезакаленного сплава малоинтенсивных размытых сверхструктурных отражений. Равноосные частицы фазы диаметром 1...5 нм начинают выявляться через 1 мес. естественного старения. Они выделяются преимущественно гомогенно и хаотично распределены в объеме зерен. Такое распределение δ' частиц авторы связывают с малой степенью несоответствия кристаллических решеток фазы и матрицы.

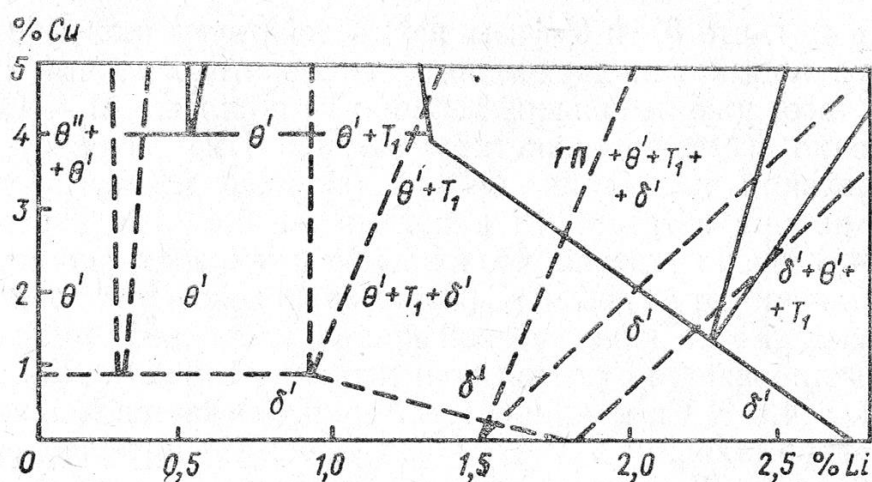
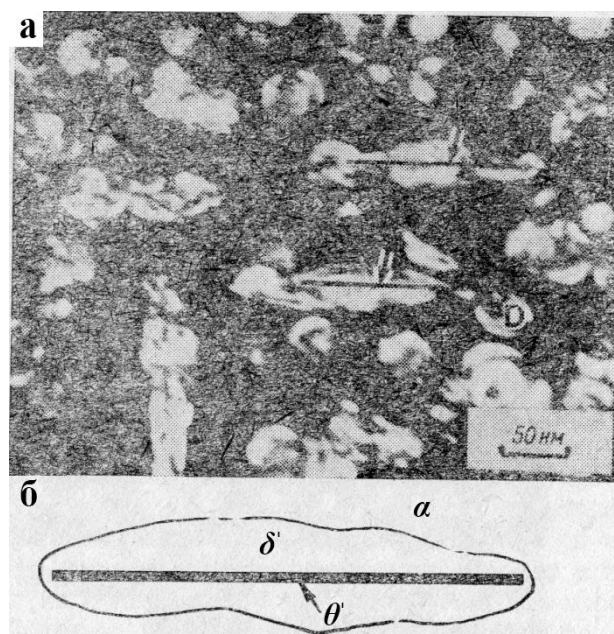


Рисунок 1.19 – Фазы, образующиеся в сплавах Al-Cu-Li при старении 165 °С, 16 ч [48]

Другой фазой выделения, присутствующей как в сплавах, обогащенных Cu, так и в сплавах, богатых Li, является θ -фаза (CuAl_2). Стабильная θ -фаза и ее предшественники – ЗГП, θ' , θ'' -фаза – подробно рассмотрены в подразделе, посвященном сплавам Al-Cu-Mg. Следует отметить, что в сплавах Al-Li-Cu фазы θ' и δ' могут взаимодействовать между собой, образуя новый тип двухфазных композитных частиц (рисунок 1.20) [59]. Эпитаксиальный рост δ' -фазы на частицах θ' , приводящий к образованию сплошной оболочки неправильной формы, наблюдается только на габитусных плоскостях выделений, а торцевые поверхности пластин свободны от δ' -фазы. Механизмы образования таких композитных частиц представлены в работе [59].

Заметим, что в сплаве Al-3,1 % Li-2,0 % Cu при стандартных режимах закалки и старения



а – старение при 190 °С, 32 ч; б – модель «композитной» частицы [59]

Рисунок 1.20 – Темнопольное изображение «композитной» частицы δ'/θ' в сплаве Al-1 % Cu-2 % Li в сверхструктурном рефлексе $(010)_{\delta'}$

таких частиц практически не наблюдается [58]. Однако резкое возрастание скорости закалки активизирует выделение частиц фазы θ' , благодаря чему δ' -фаза преимущественно зарождается гетерогенно на их межфазных поверхностях, образуя композитные частицы δ'/θ' [59].

T₁-фаза (Al₂CuLi). T₁-фаза в зависимости от массового содержания лития в сплаве может быть либо стабильной (Li менее 2 %), либо метастабильной (Li более 2 %). В последнем случае она существует только в низкотемпературной области выделения и при повышении температуры заменяется на стабильные T₂- и δ -фазы [48]. Эта фаза неизоморфна матрице, имеет гексагональную решетку с 12 атомами в элементарной ячейке. Она образуется в матрице гетерогенно в виде пластин гексагональной формы по плоскости $\{111\}_{Al}$.

Использование метода высокоразрешающей электронной микроскопии [60] позволило установить, что частица T₁-фазы критического размера состоит из пяти слоев (0001) гексагональной решетки, в которых чередуются плоскости с различным стехиометрическим составом: СВABC. Здесь С, В, А – слои, обогащенные алюминием, медью и литием соответственно. Слой T₁-фазы, примыкающий к матрице (межфазная поверхность), всегда обогащен алюминием. Механизм роста пластины T₁-фазы в этом случае ступенчатый. Высота ступеньки роста – четыре новых слоя, которые составляют высоту, равную элементарной ячейке T₁-фазы. Наблюдаемая общая толщина ее частиц составляет нечетное число (0001) слоев. Пластины и ступени роста всегда связаны с частичными дислокациями ($1/6 \langle 112 \rangle$). Зарождение и рост T₁-фазы обеспечиваются движением этих частичных дислокаций, которые при своем движении создают гексагональную упаковку, необходимую для зарождения фазы. Для формирования элементарной ячейки этой фазы нужны как минимум две частичные дислокации, источником которых являются пороги на дислокациях и переползающие винтовые сегменты полных матричных дислокаций. Деформация перед старением резко увеличивает число потенциальных источников частичных дислокаций.

T₁-фаза присутствует в матрице в виде вытянутых пластин, коэффициент формы которых $d/b' \approx 40 \dots 50$. Это свидетельствует о большой анизотропии поверхностной энергии: для плоских когерентных или полукogerентных поверхностей $\gamma_s = 0,13 \dots 0,23$ Дж/м²; для торцевых некогерентных поверхностей $\gamma_s = 6,58 \dots 9,27$ Дж/м² [61].

При естественном старении фаза T₁ выделяется гетерогенно в матрице. Так, в сплаве Al-3,1 % Li-2,0 % Cu ее обнаружили через 3 месяца старения [58]. При искусственном старении (150...190 °C) она зарождается в основном на границах зерен и субзерен [59]. Использование небольшой деформации (растяжением на 2...6 %) перед старением дает возможность увеличить почти на порядок плотность частиц T₁-фазы при значительном ее измельчении [60]. При этом количество зернограницных выделений уменьшается. В условиях перестаривания при 225 °C и деформации на 10 % T₁-фаза становится доминирующей и интенсивно растет за счет растворения θ' - и δ' -фаз [59].

Дисперсные частицы T_1 -фазы вызывают значительное упрочнение сплавов Al-Li-Cu, что обусловлено взаимодействием с ними дислокаций по механизму Орована и «химическим» упрочнением. В соответствии с данными, приведенными в работе [61], T_1 -фаза вносит вклад в упрочнение сплавов этой системы в 2...10 раз больший, чем δ' -фаза. Кроме того, выделение T_1 -фазы сопровождается повышением модуля упругости сплава. Модуль Юнга T_1 -фазы составляет $E = 350$ ГПа, что значительно больше, чем для δ' -фазы ($E \approx 97$ ГПа) [61].

Влияние фазы T_1 на пластические характеристики алюминий-литиевых сплавов неоднозначно и зависит от характера ее распределения в объеме зерен и по их границам. В работах [59, 62, 63] показано, что зарождение фазы T_1 по границам зерен в виде непрерывной пленки является одной из причин низкой пластичности этих сплавов. Активизация ее однородного зарождения внутри зерен и уменьшение выделения на границах значительно повышает пластические характеристики.

T_6 -фаза (Al_7LiCu_4). Появление T_6 -фазы в соответствии с диаграммой состояния можно ожидать в сплавах, обогащенных медью (рисунок 1.17). Вследствие близости структур θ' - и T_6 -фазы сделано предположение, что θ' -фаза при растворении в ней лития непрерывно переходит в T_6 -фазу [48]. Однако ее присутствие обнаруживается только после старения при 350 °С. Длительное низкотемпературное старение в области существования метастабильной θ' -фазы не приводит к появлению T_6 -фазы [56]. Детально процессы образования T_6 -фазы при низкотемпературном старении не исследовались.

T_2 -фаза (Al_6CuLi_3). В соответствии с диаграммой состояния T_2 -фаза наблюдается в сплавах, обогащенных литием (рисунок 1.17). Она образуется гетерогенно по границам зерен при старении ниже 190 °С и имеет, по данным Харди и Силкок, ОЦК решетку с параметром $a = 1,3914$ нм [56]. При повышении температуры старения (выше 190 °С) наряду с T_2 -фазой появляется фаза, обладающая икосаэдрической симметрией. Она стабильна для сплава Al-2,45 % Li-2,43 % Cu-0,18 % Zr в интервале температур старения 190...250 °С [56]. Увеличение температуры и времени старения способствует выделению этой фазы как на большеугловых, так и на малоугловых границах [57]. Максимальная объемная доля ее выделения наблюдается после старения при 400 °С, 24 ч. Частицы икосаэдрической фазы имеют форму ограненных многогранников: их длина – 10 мкм, толщина – 3 мкм [56]. Анализ состава T_2 и икосаэдрических фаз показал разницу в соотношении Cu/Li: для икосаэдрической – 7/3, для T_2 -фазы – 6/1.

Появление T_2 -фазы в сплавах Al-Li ухудшает их механические свойства, так как ее наличие на границах зерен сопровождается появлением зоны, свободной от выделения δ' -фазы. Эта фаза является хрупкой и, как показывают фрактографические исследования, в состаренных на максимальную прочность сплавах наблюдается межкристаллитное разрушение, инициируемое коалесценцией пор, возникающих вокруг T_2 -фазы [57].

1.3.2 Сплавы системы Al-Li-Mg

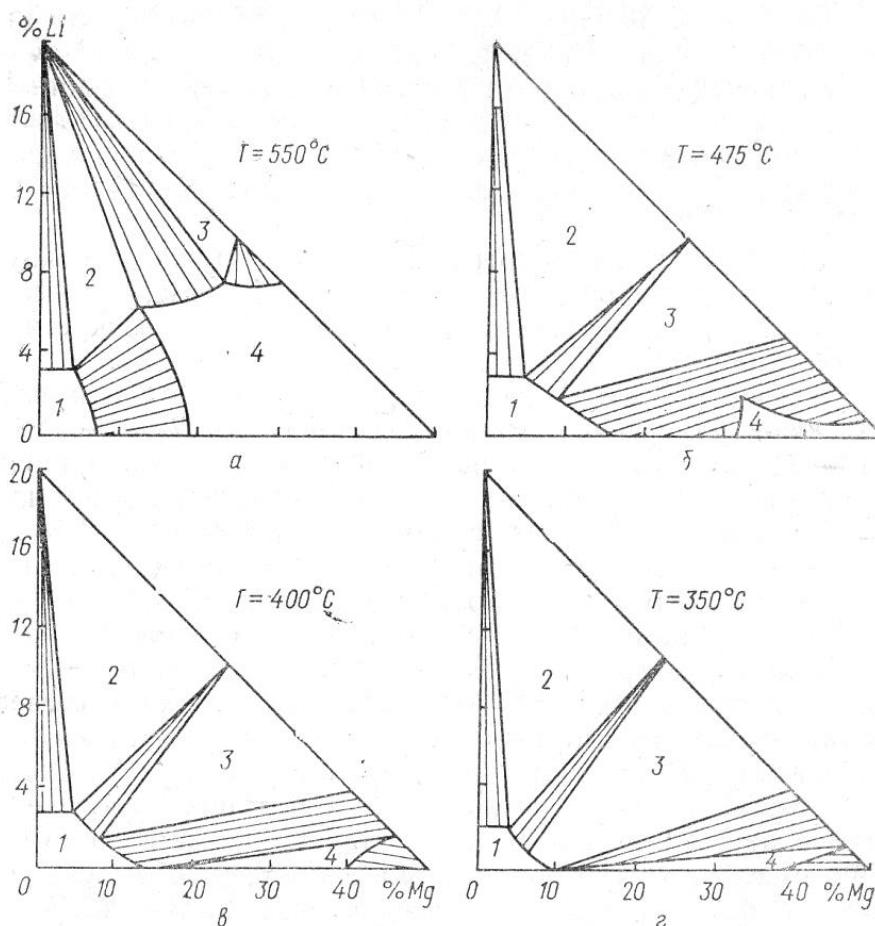
Самые легкие литиевые сплавы – это сплавы системы Al-Li-Mg. В соответствии с диаграммой состояния, помимо двойных соединений $AlLi$, $Al_{12}Mg_{17}$ (γ -фаза с кубической решеткой типа α -Mn, $a = 1,052$ нм) и Al_3Mg_2 (β^* -фаза с кубической решеткой, $a = 2,82$ нм), в них образуется единственное тройное соединение – S_1 -фаза (Al_2LiMg), обладающая кубической решеткой с параметром $a = 2,02$ нм [64].

На рисунке 1.21 приведены изотермические сечения равновесной фазовой диаграммы Al-Li-Mg. Из нее следует, что увеличение содержания Mg более 2 % приводит к уменьшению растворимости лития в твердом растворе. В сплавах с 2 % Li тройная S_1 -фаза образуется при концентрации Mg больше 2 %, а для сплавов с 4 % Li – при концентрации Mg более 1 %. Двойные магниевые фазы возникают при значительно большем содержании магния. В настоящее время наибольшее внимание исследователей привлекают стареющие сплавы состава Al-2...4 % Li-2...6 % Mg.

Как и в случае двойных сплавов Al-Li, в тройных сплавах с магнием, например, в сплаве Al-5,4 % Mg-2,18 % Li, в закаленном состоянии обнаружена метастабильная δ' -фаза [65]. В процессе старения, кроме δ' -фазы, по границам зерен сплава начинают выделяться γ' - и β^* -фазы и образуются приграничные зоны, свободные от выделений δ' -фазы.

Добавка Mg к сплавам Al-Li вызывает дополнительное твердорастворное упрочнение и повышение прочностных характеристик при старении. Упрочнение сплава Al-Li-Mg в основном обусловлено выделением метастабильной δ' -фазы, однако есть мнение, что оно может быть связано и с S_1 -фазой [65]. Существенно, что Mg понижает растворимость Li в Al, увеличивая этим пересыщение сплавов Al-Li-Mg.

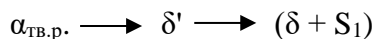
При увеличении содержания магния свыше 2 % возникает равновесная S_1 -фаза в виде длинных грубодисперсных стержней или реек, растущих вдоль направлений типа $\langle 110 \rangle$. После старения при 200 °C, 24 ч они имеют длину около 2 мкм и плотность порядка 10^9 м⁻³ [65]. S_1 -фаза имеет следующие ориентационные соотношения с матрицей: $(\bar{1}10)_{S_1} \parallel (\bar{1}10)_j$; $[110]_{S_1} \parallel [111]_j$. Рост S_1 -фазы сопровождается образованием эпитаксиальных дислокационных петель на концах стержней, компенсирующих упругие напряжения. В свою очередь, эти петли могут являться местами зарождения новых частиц, которые также будут генерировать петли, так что процесс принимает автокаталитический характер.



а – 1 – α -твердый раствор; 2 – AlLi-ж; 3 – Al_2LiMg -ж; 4 – жидкий раствор; б – 1 – α -твердый раствор; 2 – AlLi- Al_2LiMg ; 3 – Al_2LiMg - $\text{Al}_2(\text{LiMg})_{17}$; 4 – жидкий раствор; в, г – 1 – α -твердый раствор; 2 – AlLi- Al_2LiMg ; 3 – Al_2LiMg - $\text{Al}_2(\text{LiMg})_{17}$; 4 – Al_3Mg_2 - $\text{Al}_2(\text{LiMg})_{17}$

Рисунок 1.21 – Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Li-Mg. Изотермические разрезы при разных температурах [64]

Как уже было сказано выше, при низких температурах старения (100...150 °C), в основном, выделяется δ' -фаза, при более высоких температурах она растворяется в пользу S_1 -фазы. Таким образом, распад сплава Al-Li-Mg схематично можно представить следующим образом:



Влияние магния на кинетику распада пересыщенных твердых растворов сплавов Al-Li исследовано на сплавах Al-Li-Mg разного состава при 170 °C [65]. В этом случае обнаружено увеличение частиц δ' -фазы в закаленном состоянии и ускорение распада на начальных стадиях старения при возрастании концентрации Mg. Наряду с большой скоростью выделения и роста частиц δ' -фазы, в тройном сплаве Al-Li-Mg обнаружено ускорение выделения равновесной δ -фазы. Она выделяется преимущественно по границам зерен. Электронно-микроскопические исследования показали, что размер частиц δ' -фазы после длительных выдержек (135 ч) при 230

°С в сплаве Al-2,3 % Li-Mg оказался меньше (не более 110 нм), чем в сплаве Al-1,9 % Li (250 нм). Отсюда следует, что добавка магния к бинарному сплаву позволяет сохранить частицы δ' -фазы в когерентном состоянии (при размере 150...200 нм частицы δ' -фазы теряют когерентность). Данный факт не совсем понятен, так как добавка магния к сплаву Al-Li увеличивает несоответствие решеток матрицы и δ' -фазы и потому должна, наоборот, понижать устойчивость δ' -фазы. Однако, как в сплаве Al-Li, так и в Al-Li-Mg заметных полей упругих напряжений вокруг выделений δ' -фазы электронно-микроскопическим методом не обнаружено. В соответствии с этим, δ' -фазу считают «мягкой», в ней сосредотачиваются все аккомодационные, упругие когерентные напряжения.

Максимум упрочнения сплавов состаренных Al-Li-Mg соответствует наличию в них δ' -фазы, поэтому и считают, что она является основной упрочняющей фазой, а добавка магния способствует лишь твердорастворному упрочнению. Однако в сплавах с более высоким содержанием Mg S₁-фаза также участвует в их упрочнении, но в меньшей степени, чем δ' -фаза [40].

Роль Mg значительно усиливается для сложнелегированных сплавов. Так, согласно диаграммам фазовых равновесий Mg уменьшает растворимость Li и Cu в Al, что обуславливает его влияние на кинетику фазовых превращений в сплавах. Оно заключается в ускорении зарождения основных упрочняющих фаз [62]. В соответствии с этим, легирование сплава Al-2 % Li-3 % Cu-0,1 % Zr магнием даже в количестве менее 0,5 % уменьшает растворимости Cu и Li в Al, что позволяет изменить кинетику, характер зарождения и роста, а также количественное соотношение основных упрочняющих фаз δ' , θ' , T₁. Легирование данного сплава Mg приводит к активизации следующих процессов:

- ускорению выделения частиц θ' -фазы,
- гетерогенному эпитаксиальному зарождению δ' -фазы на θ' -пластинах,
- ускоренному гомогенному выделению T₁-фазы в матрице,
- появлению упрочняющей S-фазы в сплавах Al-Li-Cu-Mg.

Учитывая механизмы пластической деформации и разрушения в данных сплавах, активация данных процессов приводит к повышению их прочностных и пластических свойств.

1.3.3 Сплавы системы Al-Li-Zr

Цирконий является неизменной добавкой ко всем промышленным сплавам на основе Al-Li, так как он является эффективным модификатором литой структуры и антирекристаллизатором деформированной. Цирконий более интенсивно, чем другие переходные металлы, повышает температуру рекристаллизации алюминиевых сплавов, приводит к сохранению нерекристаллизованной структуры в прессованных и других горячедеформированных изделиях

после термообработки и тем самым обуславливает значительное структурное упрочнение. Его добавляют в количестве 0,1...0,2 %. Но уже при этом количестве он образует с алюминием когерентную метастабильную фазу Al_3Zr с упорядоченной структурой типа $L1_2$ и параметром решетки $a = 0,408$ нм (рисунок 1.22) [29, 40]. В литературе ее называли β' -фазой [29, 40].

Частицы β' -фазы оказывают сильное тормозящее действие на фронт рекристаллизации. В [60] это объяснили несколькими факторами. Одним из них является то, что при прохождении фронта рекристаллизации изменяется межфазная поверхность «выделение-матрица» от когерентной до полуккогерентной и некогерентной, другим – при движении границы рекристаллизованного зерна происходит растворение β' -частиц с их повторным выделением в рекристаллизованной матрице. Для реализации этих процессов необходима большая движущая сила.

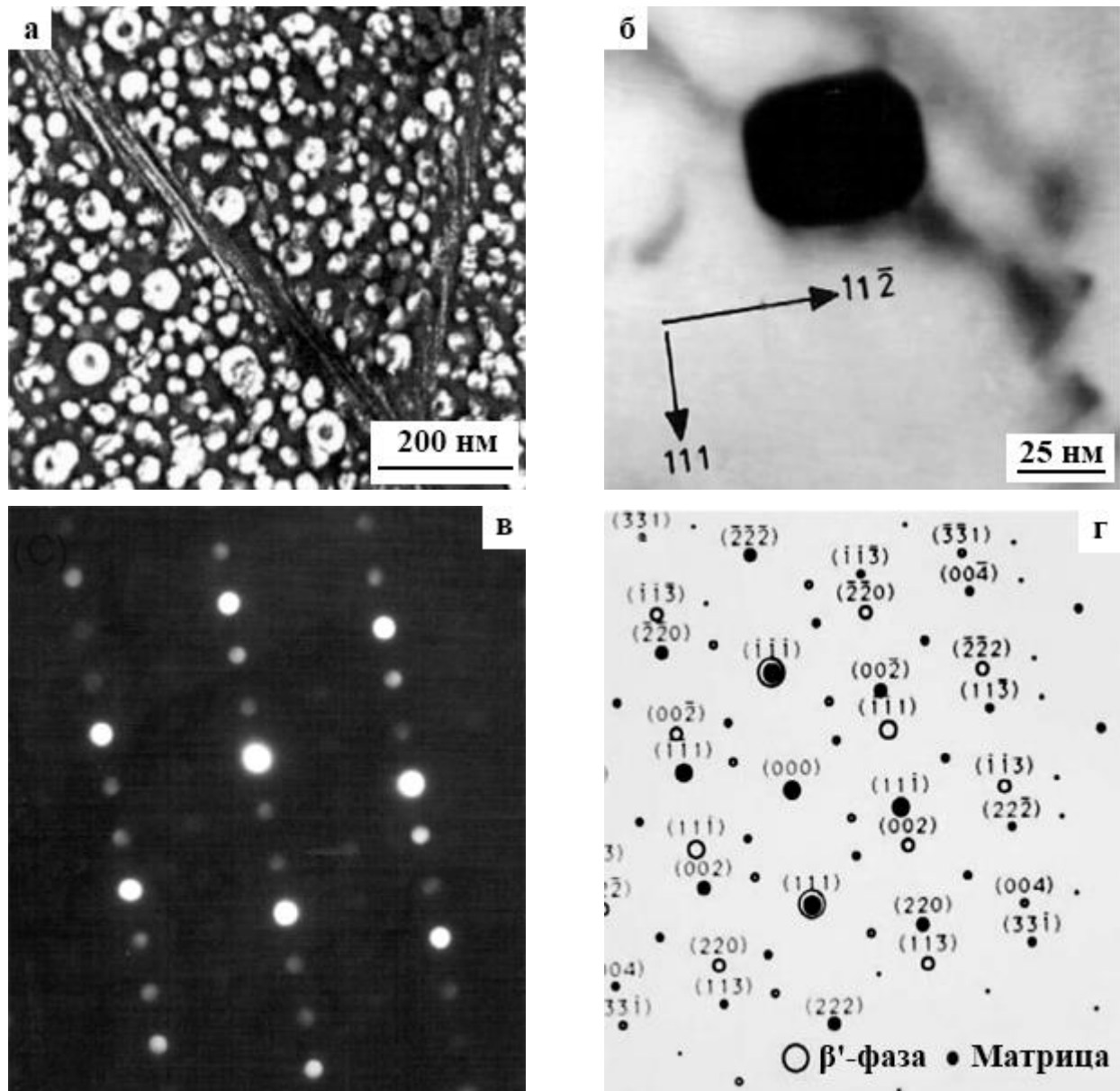
Исследования структуры и состава β' -фазы с помощью атомного зонда в сплаве Al-3 % Li-0,12 % Zr позволили обнаружить наряду с изолированными сферическими частицами β' -фазы частицы β' -фазы, окруженные оболочкой из δ' -фазы [66]. Установлено, что уже после закалки в β' -фазе, кроме Zr, содержится 5–11 % атомов Li. В результате старения атомное содержание Li в этой фазе уменьшается до 2–7 %, а Zr – увеличивается до 20–27 % [66].

Интересно также отметить, что, согласно [66], содержание Zr и Li в пределах частицы β' -фазы однородно, независимо от ее размера и формы, а на межфазных границах β' , δ' и матрицы оно изменяется скачком.

В многочисленных литературных данных отмечается, что в алюминий-литиевых сплавах равноосные частицы β' -фазы, так называемые дисперсоиды, образуются при высокотемпературных нагревах (гомогенизации или под закалку). При последующем старении δ' -фаза зарождается, в том числе, гетерогенно на межфазных поверхностях частиц β' , образуя композитные частицы δ'/β' (рисунок 1.22 а). Такое зарождение δ' -фазы способствует понижению поверхностной и упругой энергий дисперсоидов [67].

Закалка из жидкого состояния сплавов Al-Li-Zr позволяет получить большую объемную долю β' -фазы и, следовательно, большую концентрацию композитных частиц δ'/β' . Образование таких частиц увеличивает сопротивление при пластической деформации перерезанию движущимися дислокациями. Это связано с тем, что движущиеся дислокации не могут перерезать частицы β' -фазы из-за высокой антифазной энергии [68]. В этом случае деформация осуществляется посредством их огибания, что значительно уменьшает локализацию напряжений и изменяет характер пластической деформации сплава от неоднородного к более однородному. Такое изменение механизма пластической деформации существенно повышает пластичность сплавов Al-Li. Например, повышение пластических характеристик сплава Al-3,7 % Li-0,5 % Zr обнаружили после закалки из жидкого состояния и двойного старения 120 °C, 4 ч, 140 °C, 16 ч. Кроме того, частицы β' -фазы упрочняют зоны, свободные от выделений δ' -фазы. Эти результаты

объясняют улучшенное сочетание прочности и пластичности в быстрозакаленных сплавах Al-Li-Zr по сравнению со сплавами с малым содержанием циркония [68].



а – темнопольное изображение частиц δ' -фазы [67]; б – светлопольное изображение частицы β' -фазы; в – микроэлектроннограмма с частицы β' -фазы; г – расшифровка микроэлектроннограммы [29]

Рисунок 1.22 – Выделения β' -фазы

Таким образом, добавка Zr не только способствует эффективному измельчению зерна при кристаллизации и повышает температуру рекристаллизации, но и увеличивает однородность пластической деформации.

1.3.4 Сплавы системы Al-Li-Sc

Скандий, как и цирконий, является интенсивным модификатором сплавов Al-Li, измельчающим зерно и имеющим малую растворимость в алюминии (0,2...0,3 % Sc) [69]. В сплавах Al-Sc в богатой алюминием части диаграммы состояния в равновесии с алюминиевым твердым раствором находится соединение Al_3Sc , имеющее упорядоченную структуру типа $L1_2$ с параметром решетки 0,4105 нм [29, 40]. Наряду с сильным модифицирующим эффектом скандий оказывает и антирекристаллизационное воздействие, которое превышает соответствующий эффект наиболее часто используемых антирекристаллизаторов алюминия: Mn, Cr и Zr. Сравнение эффективного влияния легирующих элементов на упрочнение алюминиевых сплавов при старении показывает, что в сплавах Al-Sc его величина значительно выше в пересчете на 1 % массы легирующего элемента, чем у других сплавов [29, 40].

Исследования влияния скандия с содержанием 0,11...0,67 % на процессы старения, структуру и свойства сплавов Al-Li, содержащих 1,9...2,9 % Li, позволили выявить ряд особенностей [70]. Показано, что при температурах нагрева под закалку (450, 500 °C) первичные частицы Al_3Sc , образующиеся при кристаллизации, как и в случае двойных сплавов Al-Sc, в сплавах Al-Li-Sc также не растворяются. Поэтому в закаленном состоянии сплавы оказываются двухфазными. Количество первичных частиц Al_3Sc в литых и закаленных сплавах Al-Li-Sc зависит от содержания скандия. Так, сплав Al-2,04 % Li-0,3 % Sc в литом состоянии после закалки состоит полностью из эвтектики, при этом фаза Al_3Sc имеет вид тонких стержней со средним диаметром 30 нм. Подчеркнем, что эвтектика $\alpha-Al_3Sc$ отличается высокой термической устойчивостью. После 12 ч отжига при 450 °C фаза Al_3Sc сохраняет свою стержнеобразную форму и когерентность с матрицей.

Несмотря на различия исходной структуры литых сплавов Al-Li с разным содержанием Sc, холодная деформация гомогенизированных сплавов и последующий отжиг под закалку при температуре 500 °C, 30 мин приводят к образованию в закаленных сплавах одинаковой гетерогенной мелкокристаллической структуры с размером кристаллитов 3...5 мкм и включениями сферических частиц фазы Al_3Sc . Электронно-микроскопический дифракционный контраст свидетельствует о когерентном сопряжении решеток выделения и матрицы. Средний размер первичных выделений данной фазы в сплаве Al-2,04 % Li-0,3 % Sc в закаленном состоянии составляет 50 нм, а плотность частиц $N_V = 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$. Интересно отметить, что холодная деформация (прокатка) и последующий нагрев при 500 °C, 30 мин вызывают сфероидизацию первичных стержнеобразных частиц фазы Al_3Sc .

Следовательно, в закаленных сплавах Al-Li-Sc в результате гомогенизации, деформации и отжига формируется двухфазная гетерогенная структура, обусловленная наличием в Al-Li-матрице дисперсных высокопрочных частиц фазы Al_3Sc сферической формы. Наличие этих

частиц приводит к существенному повышению твердости (на 300 МПа) закаленных сплавов Al-2,04 % Li-0,3 % Sc по сравнению с бинарным Al-2,04 % Li.

Наряду с первичными выделениями Al_3Sc в закаленных сплавах Al-Li-Sc электронно-микроскопическим методом обнаруживают слабые сверхструктурные отражения δ' -фазы. Однако из-за высокой дисперсности и, возможно, малой плотности обнаружить их в режиме темного поля не удастся. В бинарном закаленном сплаве Al-2,04 % Li δ' -фаза четко регистрируется.

Замедление процесса выделения δ' -фазы в тройных сплавах Al-2,04 % Li-0,3 % Sc при закалке и на начальных стадиях старения можно объяснить меньшей концентрацией неравновесных закаленных вакансий. Это связано с наличием для них эффективных стоков: межфазных границ матрица – первичные когерентные частицы фазы Al_3Sc и более развитой поверхностью границ зерен, поскольку в сплавах Al-Li-Sc отмечено значительное измельчение зерна.

Другая отличительная особенность образования δ' -фазы в тройных сплавах Al-Li-Sc – это гетерогенное зарождение δ' -фазы на межфазной границе частиц фазы Al_3Sc с образованием двухслойных частиц, состоящих из ядра фазы Al_3Sc и оболочки из δ' -фазы (рисунок 1.23), как и в сплавах Al-Li-Zr [69].

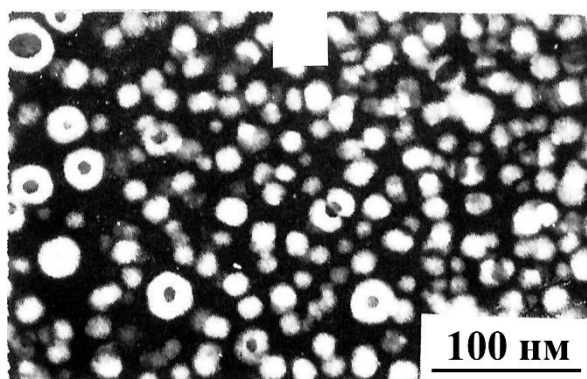


Рисунок 1.23 – Темнопольное изображение микроструктуры сплава Al-2 % Li-3 % Mg-0,3 % Sc, состаренного при 170 °C, 135 ч [69]

Легирование сплава Al-2,04 % Li скандием (0,3 %) вызывает значительное упрочнение при 170 °C. С увеличением времени старения при 170 °C толщина оболочки из δ' -фазы возрастает параллельно с ростом «гомогенных» частиц δ' -фазы в матрице. При этом средняя толщина оболочки составляет около 0,6 от среднего диаметра «гомогенных» выделений δ' -фазы. Кинетику изменения твердости в данном сплаве нужно анализировать, учитывая замедление выделения δ' -фазы в тройном сплаве. Существенное различие в значениях твердости (на 0,3 ГПа) между бинарным и тройным сплавами при легировании сплава Al-Li всего 0,3 % Sc, по-видимому, объясняется наличием «прочных» частиц фазы Al_3Sc , вызывающих заметные когерентные напряжения в матрице и не пересекающихся дислокациями. Более раннее уменьшение твердости

в тройном сплаве связано с ускорением в нем выделения некогерентной δ -фазы, обуславливающей разупрочнение.

Термическую устойчивость упрочняющих выделений в сплавах Al-Li-Sc исследовали при $T = 230$ °С. Оказалось, что в процессе старения «выживают» только частицы δ' -фазы, находящиеся на дислокациях или частицах Al_3Sc . Интересно, что при данной температуре скорость распада в двойном сплаве меньше, чем в тройном, если об этом судить по изменению электросопротивления. Скорее всего это связано с более высокой скоростью выделения равновесной δ -фазы. Таким образом, добавка скандия в небольших количествах (не более 0,35 %) вызывает замедление образования упрочняющей δ' -фазы, формирование двухслойных частиц δ'/Al_3Sc и ускорение выделения равновесной δ -фазы.

Интересные результаты получены в [69] при изучении влияния скандия на распад сплавов Al-Li-Mg. Как и в Al-Li-Sc, в сплавах Al-Li-Mg-Sc в закаленном состоянии присутствуют первичные частицы Al_3Sc . В противоположность скандию атомы Mg ускоряют образование δ' -фазы за счет уменьшения растворимости Li в твёрдом растворе [10], поэтому частицы δ' -фазы сферической формы легко обнаруживаются электронно-микроскопическим методом сразу же после закалки сплава. Наличие магния в сплавах Al-Li-Mg-Sc, кроме того, вызывает появление дополнительно стабильной S_1 -фазы (Al_2MgLi). В сплавах Al-Li-Mg добавка скандия (0,35 %) ускоряет образование стабильных δ и S_1 фаз и приводит к образованию составных частиц δ'/Al_3Sc (рисунок 1.23), как и в Al-Li-Sc сплавах. При этом толщина оболочки из δ' -фазы на частицах Al_3Sc несколько больше в сплавах с магнием (2,5 % Mg), чем без него при одинаковой плотности частиц Al_3Sc .

Увеличение содержания магния в сплавах Al-Li-Mg-Sc до 6 % вызывает ускорение выделения равновесных S_1 и δ -фаз, причем в сторону увеличения количества S_1 фазы. По-видимому, это связано с тем, что магний ускоряет их образование за счет повышения общего пересыщения сплавов по литию, а скандий – за счет увеличения мест зарождения фаз δ и S_1 обусловленного образованием в сплавах после деформации и отжига мелкокристаллической структуры с развитой сетью границ зерен.

1.4 Влияние внешних воздействий на распад пересыщенного твёрдого раствора сплава Al-Li

Любое внешнее воздействие на пересыщенный или распавшийся твёрдый раствор, может так или иначе, вызывать изменение механизма, кинетики или морфологии выделений за счет увеличения концентрации дефектов кристаллического строения, изменения внутренней энергии сплава, размера зерен, состояния межкристаллитных и межфазных границ «матрица-частица»

или количества выделяющейся фазы [41, 42]. К внешним воздействиям обычно относят пластическую деформацию, ультразвуковое воздействие, внешнее давление, облучение частицами высоких энергий, варьирование различные условий закалки, необходимых для получения пересыщенного твердого раствора. В последнем случае, изменяя температуру и скорость охлаждения, удается получать различную концентрацию неравновесных вакансий. Закалка из жидкого состояния позволяет существенно повысить содержание легирующего элемента в метастабильном пересыщенном твердом растворе, изменить размер зерна и концентрацию дефектов. К внешним воздействиям также относят процессы двухступенчатого старения, заключающиеся в том, что вначале закаленный сплав старят при низкой (НС) или высокой (ВС) температуре, а затем при высокой или низкой, т. е. НС, ВС или ВС, НС.

Более подробно рассмотрим часто применяемые в практике пластическую деформацию и закалку.

1.4.1 Пластическая деформация

Пластическая деформация – наиболее распространенный вид внешнего воздействия при обработке металлов и сплавов давлением. Ее используют в практике для изготовления деформированных полуфабрикатов. Кроме того, малая пластическая деформация (правка) закаленных полуфабрикатов алюминиевых сплавов часто используется в промышленности в качестве промежуточной операции, предшествующей искусственному старению. Деформация является эффективным способом изменения структуры и свойств распадающихся твердых растворов за счет увеличения концентрации дефектов кристаллического строения (дислокаций, вакансий, дефектов упаковки и др.), а также внутренней энергии кристалла. Многочисленные исследования позволили обнаружить значительное влияние пластической деформации на механизм, кинетику, морфологию выделения, а также на свойства стареющих сплавов [71–74].

Кинетика начальных стадий распада во многом определяется концентрацией избыточных вакансий. Известно, что пластическая деформация может понижать ее величину и, следовательно, приводить к замедлению не только скорости образования выделений, например ЗГП, но и их роста, так как хорошо известна роль вакансий в диффузионном процессе. Однако, увеличивая существенно концентрацию линейных дефектов (дислокаций) в закаленном сплаве, пластическая деформация способствует гетерогенному зародышеобразованию при последующем старении, а в ряде случаев понижает склонность к прерывистому распаду и приводит к более равномерному выделению новой фазы в объеме зерен [41].

Повышая концентрацию дефектов, пластическая деформация стимулирует зарождение и рост выделений промежуточных и равновесных фаз, как когерентных, так и некогерентных, но в

неодинаковой степени [41]. Так, обнаружено, что деформация сплава Al-4 % Cu ускоряет образование θ' - и замедляет выделение θ'' -фазы [75]. В этом же сплаве возникновение равновесной θ -фазы обнаружено после деформации на 90 % и старения при 150 °C в течение 15 мин, что обычно не характерно для недеформированного сплава [75]. Полное или частичное растворение зон и частиц θ' -фазы и появление выделений равновесной θ -фазы обнаружено в следах скольжения или вблизи них [63].

В случае сплавов Al-Li, распадающихся уже в процессе закалки, предварительная пластическая деформация обуславливает взаимодействие дислокаций с частицами промежуточной δ' -фазы. Иными словами, реализуется ситуация, когда деформируют уже частично распавшийся твердый раствор. Здесь появляется необходимость рассматривать устойчивость различных продуктов распада по отношению к пластической деформации, т. е. исследовать взаимодействие отдельных дислокаций и их ансамблей с выделениями второй фазы, возникшими в результате предварительного старения. Как упоминалось выше, при пластической деформации дислокации могут перерезать частицы или огибать их [40]. Это зависит от размера, состояния межфазной границы (когерентная или некогерентная) и плотности частиц. Так, в сплавах Al-Cu дислокации перерезают зоны, когерентные выделения θ'' -фазы и частично θ' -фазы и огибают крупные некогерентные выделения θ' - и θ -фаз [75]. Оценки показали, что растворение различных продуктов старения в сплаве Al-Cu требует затрат различных количеств энергии (на грамм сплава): для ЗГП (1) - 5,55 Дж, ЗГП (2) – 8,36 Дж; для метастабильной θ' -фазы – 9,6 Дж [76]. Поэтому зоны растворяются легче, чем частицы θ' -фазы. Явление растворения частиц выделений в результате пластической деформации получило название «деформационного возврата». Для его объяснения используют модель диффузионного перерезания дислокациями частиц когерентных выделений под действием внешней нагрузки. Наряду с обычной диффузией атомов она учитывает также диффузию в поле напряжений от дислокаций – «диффузию дрейфа», которая проявляется при низких температурах, когда скорость «нормальной» диффузии невелика. Выше было отмечено, что механизм взаимодействия дислокаций с частицами выделений в основном зависят от внутренней структуры, размера, расположения и упругих свойств частиц выделения.

Вместе с тем, из данных, приведенных в [29], следует, что пластическая деформация бинарных сплавов Al-Li практически не влияет на механизм выделения δ' -фазы. При исследовании многокомпонентных литийсодержащих сплавов типа Al-Li-Cu-Mg-Zr в работе [77] было показано, что деформация приводит к возрастанию прочностных характеристик этих сплавов при сохранении пластичности на хорошем уровне. Авторы связывали такое явление только с увеличением объемной доли фазы S (Al_2CuMg). В сплавах Al-Li-Cu-Zr главным упрочняющим фактором после трехпроцентной деформации являлась активизация выделений стабильной фазы T_1 [78]. Одновременно с этим наблюдалось некоторое уменьшение плотности распределения частиц δ'

по сравнению с существующей в недеформированном сплаве. Такое же влияние промежуточная деформация оказывала на плотность частиц фазы θ' : после старения деформированного сплава при 180 °С в течении 24 часов она в 3 раза ниже наблюдаемой в недеформированном сплаве. Иначе говоря, деформация увеличивает плотность дислокаций, являющихся благоприятными местами для зарождения T_1 -фазы, выделяющейся преимущественно гетерогенно на дефектах кристаллической решетки, а активизация выделения T_1 -фазы в объеме зерен сопровождается, в свою очередь, уменьшением плотности распределения метастабильных фаз и зернограницных выделений T_1 -фазы [65]. Таким образом, в деформированном сплаве Al-Li-Cu-Zr при его старении в температурном интервале 140...180 °С активизируется выделение стабильной фазы T_1 и подавляется образование метастабильных фаз δ' и θ' .

Изменение фазового соотношения в результате промежуточной деформации сплава Al-Li-Cu-Zr оказывает сильное влияние на уровень его прочности, так как T_1 -фаза вносит вклад в упрочнение сплавов этой системы в 2...10 раз больший, чем δ' -фаза. При этом пластичность деформированного сплава сохраняется на удовлетворительном уровне, так как увеличение количества фазы T_1 в объеме зерна приводит к некоторому снижению плотности ее зернограницных выделений – одной из причин низкой пластичности сплавов системы Al-Li-Cu-Zr.

Хорошо известно, что дислокационная субструктура и зеренная структура холоднодеформированных материалов отличаются от наблюдаемых после теплой или горячей деформации, так как в последнем случае вместе с накоплением дислокаций происходит их отжиг, а также реализуются процессы динамической полигонизации или рекристаллизации [79]. Кроме того, следует принимать во внимание, что распад пересыщенного твердого раствора, кинетика зарождения и роста выделяющихся при старении фаз и, соответственно, свойства состаренных сплавов сильно зависят от температуры протекания процесса. Иными словами, действие теплой деформации на структурные и фазовые превращения деформированного сплава существенно отличается от влияния холодной деформации. Подробные исследования влияния температуры деформации на структуру и свойства стареющего сплава Al-2 % Li-3 % Cu-0,1 % Zr проведены в работе [63]. В обзоре ограничимся лишь констатацией факта: предварительная деформация способствует повышению прочностных характеристик, уровень же этих свойств зависит от температуры деформации и возрастает с ее увеличением (таблица 1.4) [63].

Таблица 1.4 – Механические свойства сплава Al-2 % Li-3 % Cu-0,1 % Zr в зависимости от способов предварительной пластической деформации [63]

Режим термообработки	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ_n , %
Закалка, старение при 150 °С, 20 ч	400	500	8,0
Закалка, пластическая деформация на 4,5 %, T = 20 °С, старение при 150 °С, 20 ч	470	540	5,0
Закалка, пластическая деформация на 4,5 %, T = 130 °С, старение при 150 °С, 20 ч	560	580	5,0
Закалка, пластическая деформация на 4,5 %, T = 200 °С, старение при 150 °С, 20 ч	600	625	3,5

Таким образом, пластическая деформация оказывает влияние на структуру и свойства алюминий-литиевых сплавов. Варьирование ее режимов может позволить получить необходимый практике комплекс свойств прочности и пластичности.

1.4.2 Условия закалки

Другими не менее важными факторами, влияющими на процессы распада, особенно на его кинетику, являются условия получения пересыщенного твердого раствора. Для фиксации при комнатной температуре высокотемпературного состояния, при котором сплав находится в однофазной области, обычно применяют резкое охлаждение (закалку) в жидкости (воде, растворе щелочи, масле) или на воздухе. Охлаждающие жидкости обладают различной теплопроводностью, что позволяет обеспечить разные скорости охлаждения. Наибольшую скорость охлаждения удастся получить закалкой из жидкого состояния. Существует еще так называемая изотермическая закалка, когда охлаждение проводят до выбранной температуры старения с последующей выдержкой при ней.

Изменяя параметры закалки (температуру и скорость охлаждения), можно регулируя степень пересыщения сплава закалочными вакансиями, оказывать влияние на кинетику распада пересыщенного раствора, морфологию, механизмы и характер зарождения, распределение выделяющихся при старении фаз по границам и внутри зерен.

При быстром охлаждении ($10^3 \dots 10^4$ °С/с) в пересыщенном твердом растворе возникает избыточная концентрация закалочных вакансий порядка $10^{-3} \dots 10^{-4}$. Обычно большие скорости охлаждения требуются для стареющих сплавов, испытывающих спинодальный или изоморфный распад, для сохранения в них однофазного состояния. Согласно существующим оценкам, для получения однофазного состояния необходима скорость охлаждения около 10^4 °С/с, что трудно

реализовать на практике [41]. Поэтому сплавы с таким типом распада и высоким атомным содержанием легирующего элемента (порядка 10 %) обычно закалить не удастся (сплавы Al-Li уже в закаленном состоянии содержат частицы δ' -фазы).

Таким образом, изменяя условия закалки нельзя полностью подавить выделение частиц δ' -фазы, однако можно изменить характер их выделения при последующем старении. Это было продемонстрировано в работе [78]. Проведенные в ней исследования выявили, что повышение скорости закалки сплава Al-2 % Li-3 % Cu-0,1 % Zr способствует увеличению его прочности, при этом параметры пластичности остаются практически неизменными. По мнению авторов [78], данная закономерность объясняется гетерогенным зарождением фазы δ' на пластинах θ' -фазы и активацией выделений T_1 -фазы в объеме зерна, что и обуславливает изменение механизмов разрушения сплава.

Также представляют интерес результаты исследования процесса старения сплава Al-2,5 % Li, закаленного из жидкого состояния [80]. В частности, было изучено влияние такого типа закалки на зеренную структуру, закономерности коалесценции δ' -фазы, изменение ширины свободной от выделений зоны и механизм образования равновесной δ -фазы. Авторы обнаружили измельчение литого зерна: после закалки из расплава диаметр зерен не превышает 2...3 мкм, тогда как в обычных литых сплавах он составляет около 100 мкм.

Энергия активации коалесценции для данных сплавов составляет 145 кДж/моль, т. е. больше, чем для сплавов, закаленных обычным способом (130 кДж/моль). Это различие авторы [80] объясняют высокой объемной долей зон, свободных от выделений (60 % по сравнению с 4 % для обычной закалки), что должно сказаться на коалесценции частиц δ' -фазы за счет их большей плотности распределения в объеме зерна. Интересно, что, несмотря на большую протяженность границ зерен в сплаве, закаленном из жидкого состояния, δ -фазу обнаруживают на них только после старения при 240 °С в течение 36 ч, тогда как при закалке из твердого состояния ее наблюдают на большеугловых границах почти сразу [80]. Эту особенность объясняют меньшим градиентом концентрации лития на большей площади границ зерен [80]. Интересно, что наличие большой объемной доли зон, свободных от выделений, позволяет получить в данном случае на сплаве Al-Li довольно высокую пластичность (11 %) при пределе текучести $\sigma_{0,2} = 356$ МПа.

1.5 Объемные нанокристаллические материалы

В настоящее время большое внимание специалистов, занимающихся созданием и исследованием новых материалов, привлекают наноструктурные материалы [81–85]. Эти материалы обладают уникальной структурой, а, следовательно, и особыми свойствами, многие из которых представляют непосредственный практический интерес. Наноструктурным

материалам часто соответствуют измененные фундаментальные, обычно структурно-нечувствительные характеристики, такие как упругие модули, температуры Кюри и Дебая, намагниченность насыщения и др. Это открывает перспективы улучшения существующих и создания принципиально новых конструкционных и функциональных материалов.

Впервые отчетливо концепция наноматериалов была сформулирована Г. Глейтером, который ввел в научный обиход и сам термин (сначала как нанокристаллические материалы, потом наноструктурные, а также нанофазные, нанокомпозитные и т. д.). В настоящее время к наноструктурным материалам, согласно терминологии, принятой международным журналом «Nanostructured Materials», относят кристаллические материалы со средним размером зерен или других структурных единиц менее 100 нм. По геометрическим признакам такие материалы можно разделить на нуль-мерные атомные кластеры и частицы, одно- и двухмерные мультислои, покрытия и ламинарные структуры, трехмерные или объемные нанокристаллические и нанофазные материалы [86].

Ниже более подробно будут рассмотрены объемные наноструктурные материалы, способы их получения, особенности структуры и свойств.

1.5.1 Основные методы получения объемных нанокристаллических материалов

Важными характеристиками объемных ультрамелкозернистых наноматериалов являются размеры зерен (субзерен), распределение их по размерам, форма зерен, преобладающий тип границ раздела и однородность всей структуры, а, следовательно, и свойств в различных сечениях образца. Все эти параметры определяют требования к разработке объемных наноматериалов.

В настоящее время существует 2 основных подхода получения объёмных наноматериалов. Первый подход, так называемый «снизу вверх» («bottom up approach»), включает компактирование и консолидацию ультрадисперсных порошков, т. е. частиц размером не более 100 нм, а также более крупных порошков, структура которых подвергнута интенсивному измельчению и состоит из мелких кристаллитов размером менее 100 нм [83]. Используя данные методы, получают образцы, размер зерен в которых составляет от нескольких нанометров. Именно на таких образцах были проведены первые успешные исследования структуры и свойств нанокристаллических и нанофазных материалов.

Методы получения порошков для изготовления наноматериалов весьма разнообразны [81–83, 87–90]; условно их можно разделить на химические и физические. Химические методы (плазмохимический [87], лазерный, электрохимический, аэрозольный [88], химическим синтезом [89] и др.), как правило, более универсальны и более производительны, но управление размерами,

составом и формой частиц легче осуществляется при использовании физических методов, особенно конденсационных. К физическим методам получения ультрадисперсных порошков прежде всего относятся конденсационный метод, с помощью которого Г. Глейтером и его сотрудниками были получены первые наноматериалы [81], и метод электрического взрыва [91].

Еще одним популярным методом получения ультрадисперсных порошков является механическая обработка и измельчение порошков или их смесей в шаровых мельницах. При этом происходят измельчение и пластическая деформация веществ, ускоряется массоперенос, а также осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне (механическое легирование) [92–95]. Механический размол является наиболее производительным способом получения больших количеств нанокристаллических порошков различных материалов: металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, композитов [96, 97]. В результате механического истирания и механического сплавления может быть достигнута полная растворимость в твердом состоянии таких элементов, взаимная растворимость которых в равновесных условиях пренебрежимо мала [98, 99].

Несмотря на все преимущества методов, рассмотренных выше, а именно, возможность получения наиболее мелкой структуры, до сих пор существует ряд проблем. Наиболее острые из них – это сохранение некоторой остаточной пористости при компактировании, загрязнение образцов при подготовке порошков или их консолидации, невозможность заметного увеличения геометрических размеров получаемых образцов, практическое применение данных методов.

Многие из упомянутых проблем могут быть преодолены с использованием методов мегапластической деформации (МПД) (или интенсивной пластической деформации (ИПД)) [100]. Данные методы относятся ко второму подходу получения объемных наноматериалов, получившему название «сверху вниз» («top-down approach») [83, 101]. С помощью методов МПД удалось получить объемные наноструктуры в массивных кристаллических образцах из различных металлов и сплавов, включая многие промышленные сплавы и интерметаллиды [83, 84, 102–105]. В последние годы большие деформации также использовались для обработки некоторых композиционных материалов и полупроводников. Кроме того, методы МПД могут быть применены для компактирования порошков.

В работе [83] сформулированы требования, которые следует учитывать для получения наноструктур в объемных образцах и заголовках. Во-первых, это возможность получения ультрамелкозернистых структур, имеющих преимущественно большеугловые границы зерен, поскольку именно в этом случае происходит качественное изменение свойств материалов. Во-вторых, формирование наноструктур, однородных по всему объёму образца, что необходимо для обеспечения стабильности свойств полученных материалов. В-третьих, образцы не должны иметь механических повреждений или разрушений, несмотря на их сильное деформирование.

Использование обычных методов обработки металлов давлением, таких как прокатка, вытяжка или экструзия [106], не позволяет выполнить эти требования. Несмотря на то, что при них реализуются значительные деформации и измельчение структуры, полученные структуры являются обычно ячеистыми структурами или субструктурами с малоугловыми границами.

Формирование наноструктур в объемных материалах может быть осуществлено методами МПД под высоким давлением, позволяющими достичь очень больших пластических деформаций материалов без разрушения образцов при относительно низких температурах [83]. Наибольшее внимание и развитие получили кручение под высоким давлением (КВД) и равноканальное угловое прессование (РКУП), относящиеся к числу первых методов, с помощью которых в сохранных образцах были достигнуты большие пластические деформации с величиной истинной деформации, равной 10 и более.

Впервые установки, в которых деформация сдвигом под высоким давлением, по-видимому, были использованы в исследованиях, выполненных в Институте физики металлов УрО РАН [107–110]. Их конструкция является развитием известной идеи наковальни Бриджмена [111]. В первых работах эти установки были использованы для исследования фазовых превращений в условиях больших пластических деформаций [107], а также изучения эволюции структуры и изменения температуры рекристаллизации после больших пластических деформаций [109]. В работах [109, 110] была показана возможность формирования наноструктур с большеугловыми границами зерен при использовании КВД, что и позволяет рассматривать метод кручения под высоким давлением в качестве способа МПД для получения объемных наноструктурных материалов. Поскольку кручение под высоким давлением является основным методом деформации образцов в данной работе, то более подробно он будет освещен в главе «Материалы и методики исследования».

Вторым популярным методом МПД является деформация РКУП. Способ РКУП, реализующий деформацию массивных образцов простым сдвигом, был разработан В.М. Сегалом с сотрудниками в 70-х годах прошлого столетия, для пластической деформации материалов без изменения поперечного сечения образцов, что создавало возможность для их повторного деформирования [112, 113]. В начале 90-х годов XX века использование данного способа получило дальнейшее развитие в работах В. З. Валиева с соавторами и других ученых как метода получения структур с субмикроструктурным и нанометрическим размером зерен [84, 114].

Одним из важных аспектов при разработке перспективных методов МПД является приближение лабораторных способов реализации МПД к промышленным, представляющим интерес с точки зрения массового и экономичного производства наноструктурных заготовок. Это привело к активному развитию деформационных методов получения нано- и субмикроструктурных структур в металлах и сплавах, например, таких как:

- циклическая деформация «осадка-экструзия-осадка» («Cyclic Extrusion Compression») [115, 116];
- накапливаемое соединение прокаткой (Accumulative roll boldding – ARB) [117, 118];
- способ многократного изгиба и выпрямления полосы (Repetitive corrugation and straightening) [119, 120];
- винтовая экструзии (Twisted extrusion) [121, 122];
- всесторонняя ковка [123].

Вместе с тем, разработка новых методов МПД активно продолжается. При этом исследователи особое внимание уделяют их адаптации к непрерывным схемам обработки заготовок, применяемым в промышленных условиях.

1.5.2 Эволюция микроструктуры чистых металлов и сплавов при мегапластической деформации

Методы МПД могут обеспечить формирование наноструктур в различных материалах, и к настоящему времени получены наноструктуры в объемных образцах из разных чистых металлов, многих сталей и сплавов, интерметаллидов, а также некоторых полупроводников и композитов. Однако характер формирующейся структуры (получаемые размер и форма зерен, преобладающий тип границ раздела, фазовый состав и т.д.) зависит от применяемого метода МПД, режимов обработки, химического и фазового состава и исходной микроструктуры исследуемого материала [83]. Ниже будут рассмотрены данные об эволюции микроструктуры в ходе МПД, приведены примеры типичных наноструктур, обсуждены пути получения минимального размера зерен в различных материалах методами МПД. Особое внимание будет уделено сплавам, поскольку именно они являются объектом изучения в данной работе, но сначала будет рассмотрена эволюция микроструктуры чистых металлов при МПД кручением под высоким давлением (КВД), поскольку они являются наиболее изученными материалами, подвергнутыми МПД.

Металлы. К настоящему времени с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполнен целый ряд исследований, направленных на выявление закономерностей эволюции микроструктуры в различных металлах в процессе КВД [124–129]. Так, в работе [124] была изучена последовательность структурных превращений, вызванных действием КВД в монокристаллах Ni и Cu. Авторы данной статьи показали, что в чистых ГЦК металлах с высокой и средней ЭДУ (Ni и Cu) измельчению зеренной структуры предшествует зарождение и развитие ячеистой структуры. По мере увеличения деформации плотность дислокаций в границах ячеек возрастает, что способствует росту разориентировок данных

границ. В последующем, по мнению авторов, благодаря активизации ротационных мод деформации может происходить трансформация таких границ в границы большеугольного типа [124]. При этом в случае Cu, подвергнутой КВД при величинах истинной деформации более 5, наблюдается проявление рекристаллизационных процессов.

В работе [126] также проводились исследования по влиянию КВД на структуру чистой Cu. В ходе данного эксперимента также была установлена стадийность изменения структуры:

- Начальная стадия деформации характеризуется ячеистой структурой в теле исходных зерен (осадка, КВД на 0,1 оборота) и постепенным накоплением дефектов кристаллического строения. Повышение плотности решеточных дислокаций приводит к понижению эффективности дислокационных механизмов релаксации напряжений и к активизации коллективных мод мезоуровня деформации, что проявляется в формировании полос переориентации кристаллической решетки. Первыми возникают полосы, разбивающие исходные зерна на тонкие плоские микрослои, расположенные под небольшим углом к поверхности кручения.

- Увеличение деформации приводит к возрастанию плотности микрополос, причем начинают появляться полосы, иначе ориентированные относительно осей образца. Данные мезополосы состоят из множества микрополос с дипольным характером разориентировок и имеют кристаллографическую ориентацию, характерную для полос сдвига [127, 128]. Формирование сетки взаимно пересекающихся полос переориентации кристаллической решетки приводит к фрагментации структуры и появлению областей, окруженных преимущественно большеугольными границами.

- При последующем росте деформации происходят понижение плотности решеточных дислокаций и трансформация содержащихся в микрополосах границ ячеек в малоугольные границы, разделяющие микрополосы на субзерна. Данные изменения микроструктуры, очевидно, являются следствием протекания процессов динамического возврата [129]. С ростом деформации субзерна приобретают более равноосную форму, окружающие их границы становятся более совершенными, а углы разориентации границ возрастают. В то же время, структурные элементы с близкими кристаллографическими ориентировками располагаются в виде цепочек вдоль определенных направлений, что является результатом эволюции ранее существовавшей полосовой субструктуры.

- Дальнейшее увеличение деформации приводит к усилению неоднородности формирующейся микроструктуры [126]. Во-первых, появляются достаточно крупные зерна в размерном диапазоне 600–900 нм. Чаще всего такие зерна разделены субграницами на несколько частей. По морфологическим признакам они аналогичны зернам, формирующимся в ходе коалесценции субзерен [129]. Данный процесс может происходить только в тех областях

структуры, где соседние элементы разделены малоугловыми границами. В то же время удельная доля описанных крупных зерен весьма мала (около 5 %) и не возрастает с увеличением деформации. Одновременно с появлением в структуре весьма крупных зерен происходит рост размеров минимальных структурных элементов. При этом часть структурных элементов окружена плавно изогнутыми границами, что характерно для мигрирующих границ. Часто такие границы отделяют друг от друга области с различной плотностью дислокаций. Для участков с наиболее совершенной зеренной структурой типичны прямолинейные границы, сходящиеся в тройных стыках под углом в 120° [126]. Перечисленные особенности микроструктуры являются типичными признаками процесса рекристаллизации, а повышенная плотность решеточных дислокаций в теле рекристаллизованных зерен указывает на прохождение данного процесса непосредственно при МПД, т.е. на протекание динамической рекристаллизации.

Принято считать, что возврат и рекристаллизация могут реализовываться только при высоких температурах, поскольку оба процесса относятся к диффузионно-контролируемым [129]. Однако рядом авторов в результате проведения моделирования и экспериментальных исследований [130, 131] было показано, что в Cu, подвергнутой КВД, концентрация вакансий превышает термодинамически равновесную концентрацию приблизительно на 15 порядков. В равновесных условиях такая высокая концентрация вакансий достигается при температурах более 300°C . Столь высокая концентрация вакансий делает возможным протекание процессов возврата и рекристаллизации в Cu, подвергнутой КВД, даже при комнатной температуре.

По мнению М. Зехетбауэра и его коллег одной из наиболее вероятных причин накопления столь высокой концентрации точечных дефектов в ходе деформации являются высокие квазигидростатические давления, которые понижают коэффициент диффузии металла, подавляя тем самым миграцию вакансий к местам их потенциальных стоков [130]. Возможно, что при достижении некоей критической концентрации вакансий происходит активизация потоков точечных дефектов в направлении границ, что способствует запуску механизма рекристаллизации.

Результаты, полученные методом рентгеноструктурного анализа (РСА), подтверждают стадийность процесса эволюции микроструктуры Cu в ходе КВД [126, 132] и хорошо согласуются с результатами исследований ПЭМ, описанными ранее. В работах по использованию РКУП для получения УМЗ структур также было установлено, что сильное измельчение структуры и формирование преимущественно большеугловых границ в чистых металлах происходят стадийно после большого числа проходов [133].

В работе [114] изучалась микроструктура Cu, подвергнутой КВД, при давлении 6 ГПа и числе оборотов, равном 5. Исследование показало, что МПД приводит к формированию в Cu однородной ультрамелкозернистой структуры уже при комнатной температуре. На полученных

изображениях структуры Cu многие границы зерен были видны отчетливо, но они, как правило, не являлись прямыми, а были искривлены. Вместе с тем, также присутствовало множество границ, изображения которых были плохо визуализированы, а дифракционный контраст в зернах был неоднородным и часто изменялся сложным образом, указывая на высокий уровень внутренних напряжений и упругие искажения кристаллической решетки. Такой сложный контраст присутствовал как в зернах, содержащих решеточные дислокации, так и в бездефектных зернах, свидетельствуя, что источниками внутренних напряжений являлись границы зерен. Многочисленные рефлексы на кольцевых электронограммах указывали на большеугловые разориентировки соседних зерен.

Присутствие преимущественно большеугловых границ в структуре металлов после КВД с числом оборотов 5 и более было подтверждено прямыми измерениями разориентировок индивидуальных границ зерен в работе [134], что является важной особенностью полученных наноматериалов [106, 114, 135].

Аналогичные структуры формируются в Ni, подвергнутом КВД при комнатной температуре [136]. В то же время в армко-Fe [137] и Ti [138] был получен ещё более мелкий размер зерен – менее 100 нм, при этом увеличился и уровень искажений многих зерен вследствие появления микродвойников и других дефектов решетки. В этом случае контуры границ были настолько размытыми, что размер зерен можно было измерить только по темнопольным изображениям. Использование высокоразрешающей ПЭМ дало доказательства присутствия зернограницных дислокаций и даже дисклинаций в границах зерен [139].

В результате КВД при температуре -196 °С в Pd была сформирована наноструктура с размером зерен менее 100 нм, внутри которых содержатся фрагменты с малоугловой разориентацией размером 15–20 нм [140].

Как уже отмечалось ранее, РКУП также позволяет сформировать в чистых металлах ультрамелкозернистую структуру. Так, например, в Cu после 12 проходов была получена структура с средним размером зерен 210 нм [102].

Сплавы. В сплавах, подвергнутых КВД, эволюция микроструктуры носит схожие черты с соответствующим процессом в чистых металлах. В частности, процесс формирования наноструктур в однофазных сталях 13X23T и AISI-3161, при КВД, так же как и в чистых металлах, носит выраженный стадийный характер. Однако при этом на третьей стадии размер структурных элементов в сталях был несколько ниже, чем в армко-Fe [137].

В то же время ПЭМ исследования, проведенные в работе [124], показали, что в монокристалле сплава ХН77ТЮР формирование наноструктурного состояния происходит иным путём, чем в таких чистых металлах, как Ni и Cu. Низкая энергия дефекта упаковки (ЭДУ) препятствует образованию разориентированной ячеистой структуры даже при больших

деформациях, поэтому формирование сетки большеугловых границ происходит преимущественно за счет возникновения и распространения полос сдвига.

На формирование наноструктур в сплавах сильно влияет их фазовый состав. В однофазных твердых растворах эволюция структуры происходит аналогично чистым металлам, но получаемый размер зерен, как правило, значительно меньше. Например, в закаленных сплавах Al после КВД средний размер зерен обычно составляет от 70 до 80 нм [141]. Добавка в чистый Al 1...3 мас. % Mg приводит к уменьшению размера зерен в результате РКУП примерно в 3 раза [142].

В многофазных сплавах существенную роль при измельчении структуры играют природа и морфология вторых фаз. Деформация сплавов может приводить к образованию метастабильного состояния вследствие изменения фазового состава, обусловленного растворением фаз, формированием пересыщенных твердых растворов или разупорядочения [83].

Так, при МПД двухфазного сплава Zn-22 % Al наблюдали измельчение обеих фаз и после КВД на 5 оборотов уже при комнатной температуре сформировалась дуплексная наноструктура с размером зерен обеих α - и β -фаз менее 100 нм [143]. При наличии в исходной структуре сплава частиц вторых фаз, более прочных, чем матрица, при КВД могут происходить их дробление, а также растворение вследствие механического легирования, приводящего к образованию пересыщенного твердого раствора.

Интересным примером формирования таких метастабильных состояний является КВД высокоуглеродистой перлитной стали У12 [144]. Исследованная сталь находилась в нормализованном состоянии, имела перлитную структуру, а также содержала избыточный цементит. После КВД (давление $P = 6$ ГПа, истинная деформация $\epsilon = 7$) произошло формирование чрезвычайно дисперсной структуры с размером зерен около 20 нм при полном растворении цементита. Полученная наноструктура представляла собой весьма пересыщенный твердый раствор C в α -Fe.

Образование твердых растворов было обнаружено также при КВД ряда сплавов систем без взаимной растворимости: Al-Fe [145, 146], Fe-Cu [147], Fe-Bi [148] и др. Сплав Al-7,5 % Fe, исследованный в [145], был в литом состоянии и имел дендритную структуру, содержащую ГЦК Al (матрица) и моноклинную $Al_{13}Fe_4$ фазы размерами более 10 мкм. Сплав Al-16 % Fe имел дендритную структуру еще более крупного размера. После КВД в обоих сплавах сформировалась ультрамелкозернистая структура в матрице со средним размером зёрен около 100 нм. При этом в обеих работах было показано, что Al фаза представляла собой твердый раствор, содержащий 1,34...2,24 мас. % (0,65...1,10 ат. %) Fe [145, 146]. В то же время дендриты фазы $Al_{13}Fe_4$ частично трансформировались в округлые частицы размером около микрона, а частично растворились, образуя твердый раствор.

Метастабильные наноструктурные состояния, связанные с образованием пересыщенных растворов после МПД, весьма интересны тем, что после нагрева происходит их распад, приводящий к образованию новых наноструктурных состояний с необычными свойствами. Данные процессы широко исследованы при МПД стареющих алюминиевых сплавов разных систем: Al-Cu [149, 150], Al-Cu-Mg [151–153], Al-Mg-Si [154–157], Al-Zn-Mg [158–162], в том числе и в Al-Li [157, 163–166].

Еще одной особенностью мегапластической деформации в сплавах является возможность развития двойниковая. Например, после КВД в магниевом сплаве МА8 [167] было обнаружено, наряду с сильным измельчением структуры, появление большого количества микродвойников.

Суммируя представленные результаты и примеры, следует подчеркнуть, что многочисленные исследования демонстрируют возможность получения наноструктур методами МПД в различных металлических материалах, как результат последовательного измельчения микроструктуры. При этом характер формирующейся наноструктуры определяется как самими материалами (исходной микроструктурой, химическим и фазовым составом, типом кристаллической решетки), так и условиями деформации (температура, скорость, метод деформации и т.д.). Как правило, снижение температуры, возрастание приложенного давления, увеличение количества легирующих элементов способствуют измельчению структуры и достижению наименьшего размера зерен при КВД. Вместе с тем получаемые при МПД наноструктуры представляют собой сложное структурное состояние, которое характеризуется не только очень малым размером зерен, но и высоким уровнем напряжений и искажений кристаллической решетки, наличием субструктуры, различными углами разориентировки между кристаллитами, типом кристаллографической текстуры и фазовым составом.

1.5.3 Устойчивость наноструктур, полученных методами МПД, к внешним воздействиям

Для наноструктур, полученных методами МПД, характерны значительные (или средние) атомные смещения из узлов идеальной кристаллической решетки из-за высоких плотностей решеточных и зернограничных дислокаций, создающих далекодействующие упругие напряжения. Поэтому данные материалы обладают высокой запасенной энергией и являются метастабильными. В связи с этим весьма важным является вопрос об их устойчивости к внешним воздействиям, прежде всего к таким как температура и приложенные напряжения. Ниже приведены результаты экспериментальных исследований влияния отжига и пластической деформации на эволюцию наноструктур, полученных методами МПД.

Известно, что рост зерен в наноструктурных материалах после МПД, как и в других наноматериалах, начинается при относительно низких температурах, близких к $0,4 T_{пл}$ и даже

ниже [106, 168, 169]. Исследование природы такой низкой термостабильности имеет важное значение для ее повышения. С другой стороны, изучение эволюции структуры во время отжига позволяет лучше понять природу высоких внутренних упругих напряжений, их связь с решеточными дефектами и неравновесным состоянием границ зерен, закономерности кристаллографической текстуры и другие структурные особенности материалов, подвергнутых МПД. Помимо этого, особый интерес вызывают наблюдаемые во многих сплавах разупорядочение и формирование пересыщенных твердых растворов [149–166, 170] (см. подраздел 1.5.2).

Исследования термически активируемых процессов эволюции микроструктуры в наноматериалах, полученных МПД, проводились на чистых металлах: Cu [171], Co [172], Ni [1739–175], Fe [176, 177], Nb [178, 179] сплавах и сталях [144, 180–182], интерметаллидах [170, 183]. В этих исследованиях, в частности, были установлены температуры, соответствующие началу роста зерен, обнаружено интенсивное развитие процессов возврата. Также в работах [114, 171, 183] изучались изменения некоторых свойств в процессе отжига, в частности, остаточного электросопротивления.

Металлы. В работе [184] изучали влияние термической обработки на структуру чистого Ni, подвергнутого КВД (5 оборотов при комнатной температуре, $P = 7$ ГПа). Структура после деформации характеризовалась очень мелкими зернами равноосной формы со средним размером около 100 нм, содержащими высокую плотность решеточных дислокаций. Зерна имели преимущественно большеугловые границы. В ходе исследования было обнаружено, что в ходе термической обработки этого материала происходят сложные структурные изменения, связанные с развитием процессов возврата, рекристаллизации и роста зерен. Так, уже на начальной стадии нагрева происходили процессы возврата, выраженные в исчезновении дислокаций внутри зерен. Эти процессы начинались уже при комнатной температуре, а после выдержки при 373 К в течение получаса плотность дислокаций уменьшилась с 10^{15} м^{-2} до 10^{13} м^{-2} . Подобный результат достигался также после одного месяца выдержки при комнатной температуре. Нагрев до температуры 473 К в течение 1 мин привел к еще большему снижению плотности дислокаций. Также при 473 К на границах некоторых зерен появился полосчатый контраст, свидетельствующий о возврате структуры границ зерен. Процесс возврата структуры границ интенсивно развивался при дальнейшем нагреве до 573 К практически во всем объеме образца. Наблюдалось также образование рекристаллизованной структуры с одновременным ростом зерен и появлением некоторого количества двойников отжига. При 673 К и выше структура стала полностью рекристаллизованной и наблюдался процесс дальнейшего укрупнения зерен.

Подобная эволюция структуры при отжиге Ni после МПД наблюдалась также в работе [185]. Однако в этом случае имелась тенденция к протеканию возврата внутренних напряжений и росту размера зерен при более низких температурах. Обнаруженные различия могли быть вызваны более низким содержанием примесей в Ni или более высокой запасенной энергией деформации благодаря большему давлению, приложенному при КВД, в последнем случае. Изучение свойств сильнодеформированного Ni в процессе эволюции структуры при отжиге показало, что можно выделить три основных интервала изменения электросопротивления и микротвердости. На начальных стадиях возврата структуры, сопровождающихся уменьшением плотности дислокаций и внутренних напряжений, имеет место слабое изменение электросопротивления и микротвердости. В процессе рекристаллизации происходит резкое падение свойств. Последующий процесс роста зерен слабо влияет на эти характеристики.

Таким образом, следуя полученным данным, можно представить такую последовательность эволюции наноструктуры при нагреве сильнодеформированного Ni. В нем вплоть до температуры 450 К не происходит рост зерен, но внутри зерен и на границах происходит возврат, связанный с перераспределением и аннигиляцией дислокаций. При более высоких температурах начинаются рекристаллизация и быстрый рост зерен, который может носить аномальный характер.

Однако следует сделать два замечания относительно данной схемы эволюции наноструктуры.

1. Последовательность процессов, протекающих при повышении температуры, конечно, не абсолютно строгая. Имеет место некоторое перекрытие между температурными интервалами активизации данных процессов, которое зависит от химической чистоты металла, режимов и условий МПД.

2. Процесс, названный рекристаллизацией, на самом деле отличается от того, который обычно наблюдается при отжиге холоднодеформированных металлов. Обычно рекристаллизация представляет собой зарождение (как правило от границ) и рост новых, совершенных зерен за счет деформированной матрицы, в которой в большей или меньшей мере имел место возврат. При протекании обычной рекристаллизации структура становится бимодальной благодаря сосуществованию больших совершенных зерен и более мелких несовершенных. Такой процесс рекристаллизации может привести к изменениям как размера зерен, так и их ориентации (текстуры). В отличие от описанного выше случая в Ni, подвергнутом КВД, возврат приводит к появлению зерен с одномодальным распределением по размерам и ориентациями, близкими к ориентациям, существовавшим в деформированном образце, т.е. текстура практически не изменяется. Этот процесс подобен, называемому рекристаллизацией *in situ* [186]. Если по какой-либо причине (например, в результате появления выделений) миграция

границ новых зерен будет затруднена, может произойти в основном возврат, и сформируется структура, главным образом, с меньшими, но разориентированными зернами.

Схожие процессы эволюции структуры были обнаружены при нагреве наноструктурной Cu в работах [124, 169] и УМЗ Cu в работе [187]. В данных работах был получен ряд интересных результатов.

Результаты работы [169] показали, что при низкотемпературном отжиге процессы возврата в наноструктурной Cu, полученной КВД, начинаются значительно раньше, чем в крупнокристаллической Cu. При этом температура нагрева не намного превышает $T = 100$ °С. Cu, подвергнутая КВД, обладает также пониженной температурой начала роста зерен, которая составляет $T = 150$ °С [188].

В работе [187] была установлена зависимость температуры рекристаллизации от легированности Cu. Температура рекристаллизации, равная 448 К, как и ожидалось, оказалась выше в менее чистой Cu (99,98 %) по сравнению с более чистой Cu (99,997 %), где она равнялась 398 К.

В работе [169] показано, что изменение среднего размера зерен в наноструктурной Cu, полученной КВД и имеющей размер зерен 160 нм, в зависимости от времени отжига в целом было похоже на временную зависимость роста зерен в обычной микрокристаллической Cu [163]. Тем не менее, рост зерен начинается при относительно низкой температуре $0,32 T_{пл}$. Как известно, резкое уменьшение температуры начала роста зерен наблюдали во многих нанокристаллических материалах [168]. Природа этого явления, однако, не имеет единого объяснения. Многие исследователи считают, что основной причиной является очень высокая движущая сила роста зерен, обусловленная их малым размером. Другие причины, связанные с образованием неравновесных границ зерен в наноструктурных материалах, рассмотрены в работе [169]. Проведенный в этой работе анализ показал, что причиной начала роста зерен в нанокристаллах при относительно низких температурах являются не только малый размер зерен, но, прежде всего, повышенная подвижность границ зерен, обусловленная низкой энергией активации зернограничной диффузии. Из проведенных сопоставлений рассчитанных кривых кинетики роста зерен с экспериментальными данными следует, что энергия активации роста зерен в наноструктурных материалах возрастает с увеличением размера зерен. Объяснить этот факт можно в рамках представлений о существовании неравновесных границ зерен, содержащих внесенные зернограничные дислокации высокой плотности. Известно, что неравновесное состояние может обеспечить высокую подвижность атомов в границах зерен и существенно уменьшить энергию активации роста зерен [189].

Оценки в рамках использованного в [169] приближения в случае Cu дают значения величины энергии активации роста зерен между 92 и 107 кДж/моль для размера зерен 200 нм и

между 82 и 87 кДж/моль для размера зерен 40 нм. Во время роста зерен происходят возврат в границах зерен и переход последних в более равновесное состояние. В результате энергия активации увеличивается до характерного для крупнокристаллической Cu значения 107 кДж/моль [190].

Таким образом, во всех исследованных металлах, подвергнутых МПД, при нагреве наблюдали близкую по характеру эволюцию наноструктур. Типичным является развитие процессов возврата, связанных с перераспределением и аннигиляцией дислокаций на границах и в теле зерен. Имеют место также рекристаллизационные процессы, приводящие к росту зерен, при этом последовательность этих процессов слабо зависит от химического состава и природы металла (энергии дефектов упаковки, типа кристаллической решетки, примесей), но тесно связана с условиями МПД, которые определяют характер исходных наноструктур.

Сплавы. Обратимся теперь к особенностям эволюции структуры при нагреве наноструктурных сплавов, полученных МПД. Как было показано ранее, МПД сплавов приводит не только к сильному измельчению микроструктуры, но и изменениям фазового и химического состава, связанным с образованием пересыщенных твердых растворов, дроблением вторых фаз, возможной аморфизацией [83].

Структура магниевого сплава МА8, подвергнутого КВД при комнатной температуре, состояла в основном из очень мелких зерен диаметром от 50 до 100 нм [167]. Зерна были разделены, как правило, большеугловыми границами. В дополнение к этим зернам в структуре наблюдали небольшое количество (занимающих 5 % обследованной поверхности) зерен большего диаметра от 0,11 до 0,15 мкм, содержащих отдельные дислокации и имеющих относительно равноосные границы. Отжиг в течение 2 ч при 413 К привел к формированию структуры с более совершенными зернами размером 0,18 мкм. Проведенные в [167] исследования *in situ* в колонне электронного микроскопа во время изотермического отжига показали, что формирование новых зерен связано с процессами возврата, и совершенные границы зерен появляются в результате локальных перестроек в неравновесных границах. Таким образом, был сделан вывод, что стадия зародышеобразования отсутствует.

Структура сплава Al-4 % Cu-0,5 % Zr, подвергнутого КВД [191], состояла из почти свободных от дислокаций, хаотически разориентированных кристаллитов-зерен размером 0,2 мкм, содержащих на ПЭМ-изображениях изгибные контуры экстинкции и имеющих границы без полосчатого контраста. Отжиг при 433 К в течение 2 ч привел к формированию структуры с тем же самым размером зерен, но с более совершенными границами, имеющими обычный полосчатый контраст.

В алюминиевом сплаве Al-1,5 % Mg после КВД также была обнаружена структура, подобная той, что сформировалась в вышеописанном сплаве Al-Cu-Zr, но с меньшим размером

зерен (0,15 мкм вместо 0,2 мкм) [192]. Отжиг вплоть до 373 К не привел к изменениям в размере зерен. При отжиге при 393 К имело место исчезновение контуров экстинкции, ранее наблюдаемых на ПЭМ- изображениях в теле кристаллитов. Размер зерен немного увеличился до 0,18 мкм, и примерно в половине зерен появился полосчатый контраст. При более высоких температурах отжига отмечался рост зерен. Измерения микротвердости показали, что ее значения оказались максимальными после отжига при 373 К. При более высоких температурах произошло уменьшение микротвердости, связанное с ростом зерен, в соответствии с соотношением Холла-Петча.

В работе [193] в Al-Li-Cu-Mg сплаве 1450 после МПД и отжига была получена УМЗ структура (диаметр зерен составлял от 150 до 400 нм). Переход сплава от МК- к СМК- состоянию способствовал изменению его фазового состава и механизма выделения фаз. Так, при искусственном старении частично или полностью подавлялось образование метастабильной фазы δ' (Al_3Li) в объеме СМК- зерен и зарождение протяженных выделений стабильной фазы T_1 (Al_2CuLi) по их границам. Вместо этого при старении сплава выделялись равномерно распределенные в объеме зерен и по их границам мелкодисперсные частицы стабильных фаз T_1 и T_2 (Al_6CuLi_3), имеющие форму тонких дисков. Тем не менее, НК- структуру с размером зерен менее 100 нм в сплаве 1450, независимо от используемых режимов МПД и постдеформационных отжигов, в работе [193] получить не удалось. С другой стороны в работе [194] было показано, что образование НК- структуры в быстрозакаленном сплаве Al-Li-Cu-Mg обеспечивается МПД методом экструзии и последующим искусственным старением.

Весьма интересное поведение было обнаружено при нагреве сплавов системы Al-Fe, где оба химических элемента практически нерастворимы в твердом состоянии, но предшествующая КВД привела к образованию пересыщенного твердого раствора [145]. При нагреве произошел распад этого твердого раствора с образованием весьма дисперсных выделений на дислокациях в теле и границах зерен, что привело к резкому увеличению микротвердости сплава.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что последовательность процессов, установленная в ходе эволюции структуры при нагреве чистых металлов после МПД, имеет место и в сплавах после аналогичной обработки. Специфика сплавов заключается в постепенном индуцированном МПД фазовом переходе из многофазного состояния в однофазное состояние пересыщенного твердого раствора. В течение последующих отжигов реализуется обратный фазовый переход в более равновесное состояние путём выделения включений и коалесценции избыточных фаз. Поскольку в алюминиевых сплавах распад твердого раствора, как правило, опережает рост зерен, это можно использовать для улучшения структуры и свойств наноструктурных материалов.

Таким образом, суммируя результаты, представленные выше, отметим, что эволюция структуры при нагреве различных наноструктурированных материалов имеет ряд общих закономерностей. При этом можно выделить несколько этапов эволюции, которые могут и перекрываться [83]:

1. Перераспределение дислокаций и уменьшение их плотности в зернах материала, подвергнутого МПД.

2. Перераспределение дислокаций в неравновесных границах зерен, образовавшихся при МПД, что приводит к формированию большеугловых границ зерен, имеющих более равновесную структуру, соизмеримую с межатомными расстояниями.

3. Одновременное уменьшение дальнедействующих полей напряжений и упругих искажений кристаллической решетки в результате структурного возврата внутри зерен и неравновесных границ зерен. При этом формируется поликристаллическая структура, однако, с очень малыми размерами зерен. Стадия зародышеобразования может практически отсутствовать. Обычно на этой стадии не наблюдается миграция границ зерен, и механизм рекристаллизации близок к механизму рекристаллизации *in situ*. В случае же, если границы некоторых зерен способны мигрировать за счет соседних зерен, механизм рекристаллизации будет соответствовать обычной рекристаллизации, путём миграции границ.

4. Укрупнение зерен при нагреве. Если после возврата в структуре остаются отдельные неравновесные границы зерен, то в процессе продолжающейся рекристаллизации возможен аномальный рост таких зерен.

Температуры, при которых происходят те или иные процессы эволюции структуры, зависят от нескольких факторов, и прежде всего от:

- природы исследуемого материала, его химического состава (основных элементов и особенно легирующих добавок), структуры (наличия вторых фаз и включений, которые могут значительно задерживать эволюцию);
- метода и параметров МПД (КВД, РКУП или комбинация процессов), влияющих на структуру формирующуюся сразу после деформации.

В сплавах и интерметаллидах вдобавок к изменениям в дефектной структуре при МПД наблюдаются дополнительные явления, связанные с химическим перераспределением атомов различных химических элементов, приводящим к разупорядочению и другим фазовым превращениям.

Отжиг обеспечивает переход материала в равновесное состояние. При этом могут происходить:

- локальные атомные перестройки, которые наблюдаются в случае упорядочения по типу дальнего порядка в деформированных интерметаллидах (в случае реализации ближнего атомного порядка к настоящему времени таких исследований проведено не было);
- перемещения атомов на большие расстояния, что необходимо для фазовых превращений, таких как выделение включений второй фазы и их коалесценция (этап в последовательности структурной эволюции, когда происходят эти явления, определяется диффузионным перераспределением атомов и зависит от конкретного сплава).

До настоящего времени взаимное влияние этих двух механизмов эволюции структуры (изменение дефектной структуры кристаллической решетки и изменение химического распределения атомов разных химических элементов) в ходе МПД и последующего отжига деформированных сплавов и интерметаллидов изучено недостаточно. Несомненно, что исследование их взаимного влияния, так же как и исследование взаимосвязи между структурными изменениями и изменениями свойств, займет важное место в дальнейших исследованиях, направленных как на понимание фундаментальных процессов, протекающих при отжиге материалов, подвергнутых МПД, так и на исследование термостабильности субмикроструктурных материалов при их промышленном применении.

1.6 Постановка задачи исследования

Из анализа изложенных выше литературных данных следует, что использование МПД, особенно в сочетании с различными термообработками, приводит к образованию НС- состояния в чистых металлах и сплавах, характеризующегося комплексом особых физических и механических свойств. В настоящее время наиболее изученными материалами, подвергнутыми МПД, являются чистые металлы, в то же время появляется всё больше работ по изучению МПД различных сплавов, в частности стареющих алюминиевых сплавов: Al - Cu, Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg, Al-Li.

Однако для многих сплавов, и в том числе легких стареющих промышленных алюминиевых сплавов последних поколений, исследования влияния МПД с учетом их различного легирования, возможного старения при отжиге и последующем вылеживании практически не проводились. Также для стареющих сплавов важным, но малоизученным, является изменение механизмов распада в результате МПД.

В то же время, в зарубежной, как и в отечественной литературе, основные исследования по МПД Al-Li сплавов посвящены применению деформации РКУП, структуре и механическим свойствам после такой деформации, эффекту сверхпластичности. Для сплавов Al-Li марок 1450,

легированного Sc и Mg, В-1469, В-1461 исследований МПД кручением под давлением ранее не проводилось, особенно в сочетании с различными термообработками.

Целью данной работы явилось комплексное изучение закономерностей структурных и фазовых превращений и формирования свойств в новых промышленных сплавах систем Al-Cu-Li-Zr при мегапластической деформации и последующей термической обработке и установление взаимосвязи между сформированной микроструктурой и механическими свойствами с помощью современных высокоинформативных методов структурных исследований и измерений механических свойств.

Для выполнения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Установить особенности структурно-фазовых превращений в промышленных алюминий-медь-литиевых сплавах 1450, легированного Sc и Mg, В-1469 и В-1461 в исходном состоянии и после искусственного старения.
2. Определить влияние МПД кручением под высоким давлением на структуру, фазовые превращения и свойства в сплавах 1450, легированного Sc и Mg, В-1469 и В-1461.
3. Выяснить влияние термической обработки на структуру, фазовый состав, структурно-фазовые превращения и свойства образцов изучаемых стареющих сплавов Al-Cu-Li, подвергнутых МПД.
4. Изучить возможность стабилизации полученного в сплавах высокопрочного ультрамелкозернистого состояния.

Глава 2 Материалы и методики исследования

2.1 Материалы и методы их термической и термомеханической обработки

В соответствии с тематикой работы, для экспериментов были выбраны высокопрочные стареющие сплавы на основе системы Al-Li, а именно, высокопрочные многокомпонентные промышленные сплавы системы Al-Cu-Li последних поколений 1450, В-1469 и В-1461, используемые в аэрокосмической технике в виду их более низкого удельного веса и повышенного модуля упругости по сравнению с традиционными высокопрочными стареющими алюминиевыми сплавами.

2.1.1 Сплав 1450 с добавками Sc и Mg

Сплав 1450 системы Al-Cu-Li-Zr относится к высокопрочным алюминий-литиевым сплавам с пониженной плотностью (2600 кг/м^3), и был разработан для замены сплава системы Al-Zn-Cu-Mg типа В95. Сплав 1450 применяется для производства деформируемых полуфабрикатов, предназначенных для изготовления деталей обшивок верха крыла (плит, листов), стрингеров (гнуемых листовых и прессованных), балок, стоек и других элементов фюзеляжа и крыла современных самолетов и других высоконагруженных конструкций, работающих в основном на сжатие. Прессованные полуфабрикаты из сплава 1450 нашли применение в изделиях КБ им. О.К. Антонова взамен сплава В95пчТ2. Согласно ОСТу 190048-90 сплав 1450 имеет следующий химический состав (таблица 2.1):

Таблица 2.1 – Средний состав сплава 1450, мас. %

Cu	Li	Zr	Al
3,1	2,0	0,1	Ост.

Из таблицы видно, что сплав 1450 относится к сплавам второго поколения, содержащим 2 и более мас. % Li. Главным недостатком сплавов данного класса является их пониженная пластичность. В сплавах марки 1450 с микрокристаллической структурой она обусловлена локализацией напряжений вблизи границ зерен, возникающей вследствие взаимодействия движущихся дислокаций с выделениями упрочняющей метастабильной фазы δ' (Al_3Li), упорядоченной по типу L_{12} [195] и выделениями стабильной фазы T_1 (Al_2CuLi), локализованной по границам зерен в виде непрерывной пленки [63, 78, 193]. Плотность таких выделений можно уменьшить как за счет активизации их зарождения и роста внутри зерен, так и измельчением зеренной структуры. С этой целью целесообразно повышать скорость охлаждения от

температуры закалки или использовать умеренную пластическую деформацию между закалкой и старением. Другим эффективным способом улучшения структуры может быть дополнительное легирование сплава, что может повлиять как на зеренную структуру, так и на распад пересыщенного твердого раствора. В нашей работе исследования влияния МПД на структурные и фазовые превращения были выполнены как на стандартном сплаве 1450 (см. таблицу 2.1), так и, в основном, на сплаве 1450, дополнительно модифицированном легирующими добавками Sc и Mg (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Состав модифицированного сплава 1450 добавками Sc и Mg, мас. %

Cu	Li	Zr	Sc	Mg	Al
3,1	2,0	0,1	0,08	0,96	Ост.

Выбор легирующих элементов был обусловлен тем, что скандий является эффективным модификатором литой структуры и способствует повышению температуры рекристаллизации деформированных полуфабрикатов алюминиевых сплавов, а магний изменяет растворимость основных легирующих компонентов лития и меди в алюминии [10, 196].

С целью получения НК- структуры образцы сплава после их закалки от 530 °С, 15 мин подвергали КВД в наковальнях Бриджмена при комнатной температуре. Образцы для деформации были вырезаны из двухмиллиметрового катанного листа и имели форму шайб диаметром 15 мм и толщиной 2 мм. Используемые режимы КВД приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Режимы мегапластической деформации сплава 1450

Давление P , ГПа	4	4	4	4	8
Угол поворота φ , π рад	0,5	1	2	10	20

Образование рекристаллизованной СМК- или НК- структуры после КВД достигалось низкотемпературными изотермическими отжигами сплава при 190 и 150 °С в течение 10 и 15 ч соответственно.

2.1.2 Сплав В-1469

Перспективный высокопрочный сплав В-1469 системы Al–Cu–Li–Mg разработан в ВИАМ и является первым в России Al–Li сплавом, легированным серебром [197]. Сплав относится к группе алюминий-литиевых сплавов с относительно высоким содержанием меди (3,0–4,5 мас. %), более низким содержанием Li по сравнению со сплавом 1450 (1,0 мас. %) и

содержит добавки Zr, Sc, Mg и Ag (таблица 2.4). Такие сплавы обладают более низкой плотностью, повышенным модулем упругости по сравнению со сплавом В95 и удачным сочетанием прочностных и пластических свойств. Они успешно применяются в промышленности для изготовления прессованных и катанных полуфабрикатов. Также эти сплавы хорошо свариваются и весьма перспективны для использования как в авиационной, так и авиакосмической технике [33, 34].

Таблица 2.4 – Состав сплава В-1469, мас. %

Cu	Li	Zr	Sc	Ag	Mg	Al
3,2	1,2	0,09	0,11	0,4	0,3	Ост.

Сплав В-1469 обладает рядом особенностей по сравнению с другими Al-Li сплавами, поскольку одним из его легирующих компонентов является серебро, которое как известно, оказывает значительное влияние на структурные и фазовые превращения в алюминиевых сплавах, и, соответственно, на их свойства. Так, в [198] было показано, что микролегирующие магнием и серебром сплавов на основе системы алюминий-медь улучшает их механические свойства, поскольку малые добавки этих элементов препятствуют огрублению выделяющихся при распаде пересыщенного твердого раствора фаз θ' и θ (Al_2Cu) и способствуют образованию новых фаз: S' (Al_2CuMg) и Ω (Al_2Cu) (структурный тип пока точно не установлен). Согласно литературным данным, выделение Ω -фазы в сплавах системы Al-Cu-Mg с добавкой Ag благоприятно влияет на их свойства при повышенных температурах [199].

Другой пример влияния легирования серебром на структуру и свойства применяющихся в аэрокосмической технике сплавов описан в работе [200]. Так, было обнаружено, что после длительного естественного старения сплав Al-Mg с высоким содержанием магния и 0,2% Ag приобрел более высокие прочностные и пластические свойства благодаря подавлению гетерогенного зарождения выделений β -фазы (Al_2Mg_3) в виде непрерывной пленки по границам зерен и стабилизации образовавшихся при кристаллизации малоугловых границ.

В нашей работе исследован сплав В-1469 с МК- структурой в состоянии поставки и после термообработки на максимальную прочность и с НК- структурой. При изучении структуры сплава в исходном состоянии использовали образцы, вырезанные из листов толщиной 2 мм. Для получения максимальной прочности образцы сплава закаливали от 530 °С, 15 мин в воде и далее подвергали искусственному старению при 160 °С, 30 ч.

КВД сплава в закаленном состоянии при давлении 4 ГПа осуществляли в наковальнях Бриджмена при комнатной температуре. Исходные образцы для деформации представляли

с собой диски диаметром 15 мм и толщиной 2 мм, вырезанные из катанного листа. Используемые режимы КВД приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Режимы мегапластической деформации образцов сплавов В-1469 и В-1461

Давление P , ГПа	4	4	4
Угол поворота φ , π рад	2	10	20

Образование рекристаллизованной СМК- или НК- структуры после КВД достигалось низкотемпературным изотермическим отжигом сплава при 150 °С, 15 ч.

Для изучения изотермической зависимости «микротвердость – время отжига при 150 °С» сплава, подвергнутого КВД, при измерении микротвердости нами использовались образцы в форме шайб диаметром 12 мм и толщиной 2 мм после деформации (перед деформацией толщина образцов была 6 мм). Используемые при этом режимы КВД приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Режимы мегапластической деформации «крупных» образцов

Давление P , ГПа	4	4
Угол поворота φ , π рад	6	48

2.1.3 Сплав В-1461

Ещё одним объектом изучения был промышленный сплав В-1461 (таблица 2.7). Сплав В-1461 является высокопрочным, свариваемым, коррозионностойким сплавом, разработанным в качестве альтернативы сплаву В95. По сравнению с последним обладает пониженной плотностью (2630 кг/м³) и повышенным модулем упругости (79 ГПа), повышенными характеристиками прочности и жаропрочности [36]. Разработка сплава В-1461 была направлена на снижение массы клепанной или сварной конструкции на величину от 8 до 15 % соответственно. Из сплава В-1461 изготавливают различные виды полуфабрикатов (плиты, пресованные полосы, профили, листы). Процесс изготовления полуфабрикатов, термообработка, а также технологическая деформация (правка, прогладка) сильно влияют на структурное и фазовое состояние многофазного сплава.

Таблица 2.7 – Состав сплава В-1461, мас. %

Cu	Li	Zr	Sc	Zn	Mg	Al
2,8	1,8	0,08	0,09	0,66	0,5	Ост.

При изучении сплава в исходном состоянии использовали образцы, вырезанные из листов толщиной 2 мм. Для получения максимальной прочности и твердости их закаливали от 530 °С, 15 мин в воде и далее подвергали искусственному старению при 160 °С, 32 ч.

С целью получения НК- структуры, закаленный сплав подвергался КВД в наковальнях Бриджмена при комнатной температуре. Исходные образцы имели форму шайб диаметром 15 мм и толщиной 2 мм. При деформации использовались такие же режимы, как и для сплава В-1469 (таблица 2.5). Образование рекристаллизованной СМК- или НК- структуры после КВД достигалось низкотемпературным изотермическим отжигом сплава при 150 °С, 15 ч.

2.2 Основные методы обработки сплавов и их исследований

2.2.1 Деформация кручением под высоким давлением

Основным методом внешнего деформационного воздействия на исследуемые материалы была выбрана мегапластическая деформация кручением под высоким давлением.

На рисунке 2.1 представлена схема деформации кручением под высоким давлением. Образцы при данном способе деформации как в исходном состоянии, так и после кручения, имеют форму дисков. Исходный образец помещается между наковальнями и сжимается под приложенным давлением (P) в несколько ГПа. Нижний боек вращается, и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдвигом. Геометрическая форма образцов такова, что основной объём материала деформируется в условиях гидростатического сжатия под действием приложенного давления и давления со стороны внешних слоев образца. В результате, несмотря на большие пластические деформации, образец не разрушается.

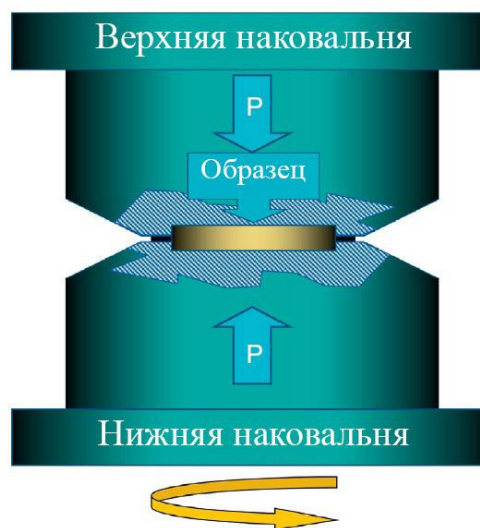


Рисунок 2.1 – Схема деформации образца в наковальнях Бриджмена [201]

При расчете сдвиговой деформации e_c в методе кручения под высоким давлением часто используют формулу, применяемую в случае обычного деформирования кручением для расчета сдвиговой деформации на расстоянии r от оси образца в форме диска:

$$e_c = 2\pi Nr/h \quad (2.1)$$

где N – число оборотов; r , h – соответственно радиус и толщина образца.

По аналогии соотношению, используемому при расчетах истинной деформации образцов, подвергнутых растяжению, в работе [124] для расчета истинной (логарифмической) деформации e при кручении под высоким давлением была предложена следующая формула:

$$e = \ln(\varphi r/h) \quad (2.2)$$

где φ – угол вращения, рад; r , h – соответственно радиус и толщина диска.

Однако если в случае растяжения формула (2.2) имеет физическое обоснование, то в случае кручения оно весьма затруднительно.

Относительно уравнений (2.1) и (2.2) справедливы два замечания [137].

1) Расчеты с помощью данных уравнений приводят к выводу о том, что деформация должна изменяться линейно от нуля в центре образца до максимального значения на концах его диаметра. Между тем, как показывают результаты многочисленных исследований, после КВД в центральной части образцов после нескольких оборотов структура также измельчается и является обычно сравнительно однородной по радиусу образцов (это подтверждается и результатами обнаружения близких значений микротвердости в различных точках, как в центре, так и на периферии деформированных образцов (рисунок 2.2) [202].

2) В процессе деформации исходная толщина образца под воздействием высокого сжимающего давления уменьшается примерно в два раза, поэтому использование, как это обычно делается, в качестве h исходной толщины образца занижает рассчитанные значения деформации по сравнению с истинными.

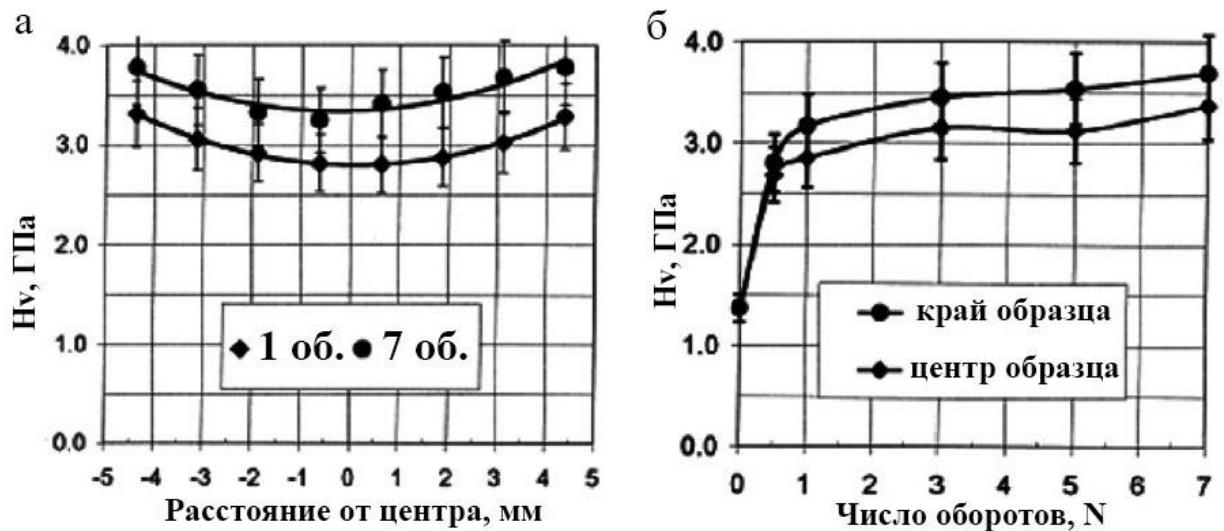
Поэтому для учета уменьшения толщины образца в результате приложенного давления в работе [203] было предложено следующее уточняющее уравнение:

$$e = \ln\left(\frac{2\pi Nr}{h}\right) + \ln\left(\frac{h_0}{h}\right) \quad (2.3)$$

где h_0 и h – толщина образца до и после деформации соответственно.

Для сопоставления величины сдвиговой деформации при кручении с величинами деформации при других схемах деформирования первую обычно преобразовывают в так называемую эквивалентную деформацию $e_{\text{ЭКВ}}$. Согласно критерию Мизеса [83]:

$$e_{\text{ЭКВ}} = e_c/\sqrt{3} \quad (2.4)$$



а – микротвердость образца в зависимости от расстояния от центра образца; б – микротвердость образца в зависимости от количества оборотов

Рисунок 2.2 – Графики микротвердости Ni, подвергнутого МПД кручением под давлением $P = 6$ ГПа на 1 и 7 оборотов [202]

Замечания, приведенные выше, свидетельствуют о том, что значения деформации, рассчитанные с помощью уравнений (2.1)–(2.4), лишь примерно равны реальным величинам деформации. Более того, формирование наноструктуры при КВД происходит под действием не только внешних, но и внутренних напряжений. Вместе с тем, между величиной последних и истинными деформациями нет жесткой связи. Подтверждением этого является возможность формирования однородной структуры по диаметру образцов, подвергнутых КВД. В связи с этим при исследовании процессов эволюции микроструктуры в ходе КВД часто более правильно рассматривать число оборотов, а не величину деформации, рассчитанную с помощью аналитических выражений.

Другим важным параметром при КВД является приложенное давление, которое также влияет на процессы структурообразования. Так в работе [201], посвященной исследованию влияния приложенного давления при КВД на структуру в чистом Ni (99,99 %), было показано, что увеличение приложенного давления при равном количестве оборотов приводит к формированию более дисперсной, с одной стороны, и более однородной по размерам и морфологии структуре по всему сечению образца, с другой стороны.

Полученные методом КВД образцы обычно имеют форму дисков размером от 10 до 20 мм и толщиной от 0,2 до 0,5 мм (рисунок 2.3). Существенное измельчение структуры наблюдается уже после деформирования на пол-оборота [137], но для создания однородной наноструктуры требуется, как правило, деформация в несколько оборотов.



Рисунок 2.3 – Образцы после КВД

2.2.2 Рентгеноструктурный анализ

К основным преимуществам метода рентгеноструктурного анализа (РСА) относится получение статистически достоверной суммарной информации о микроструктуре, т.е. величин структурных параметров, усредненных по значительному объему исследуемого материала [204].

Методом РСА определяли фазовый состав материалов, уровень микроискажений кристаллической решетки, параметр кристаллической решетки алюминия. Измерения выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в монохроматизированном $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. РСА образцов проводили после КВД, а также после КВД и вылеживания в течение 1,5 года для анализа влияния длительного (от 1 месяца до 1,5 лет) вылеживания при комнатной температуре ($20\text{ }^\circ\text{C}$) на структурные и фазовые превращения.

Образцы готовили шлифовкой на наждачной бумаге с последующей механической полировкой для получения гладкой поверхности и электрополировкой для снятия наклёпанного слоя. Электрополировку проводили в электролите следующего состава: 23 % хлорной кислоты плотностью $1,6\text{ г/см}^3$ и 77 % ледяной уксусной кислоты. Съёмку для определения характеристик тонкой структуры выполняли с шагом $0,02^\circ$ в углах 2θ в интервале (110...120) градусов с экспозицией 30 секунд. Точность измерения положения дифракционных пиков составляла около 1 угловой минуты, а относительная погрешность измерения ширины линии – 5 %. Обработку дифрактограмм и расчеты проводили с помощью программ Outset и Profile.

2.2.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Структурные особенности материалов исследовали в отделе электронной микроскопии Центра коллективного пользования (ЦКП) ИФМ УрО РАН с помощью электронных

просвечивающих микроскопов JEM-200CX и Phillips CM30 Super Twin при ускоряющих напряжениях 160 и 300 кВ соответственно.

Для электронно-микроскопических исследований образцы после деформации механически утоняли путем двусторонней шлифовки на мелкозернистой шлифовальной бумаге до 40...60 мкм. Далее полученные пластинки электролитически утоняли до толщины, пригодной для просвечивания в электронном микроскопе. Электрополировку проводили в электролите следующего состава: 23 % хлорной кислоты плотностью 1,6 г/см³ и 77 % ледяной уксусной кислоты.

Исследование структуры и фазовый анализ проводили методом ПЭМ с использованием стандартных методик светлопольных, темнопольных изображений и микродифракции электронов [205–207]. Линейные размеры элементов структуры определяли непосредственными измерениями на плоскости наблюдения. Для каждого сплава были построены графики частот распределения нанозерен, нанофрагментов по размерам, рассчитаны их средний размер и среднее квадратичное отклонение. При построении графиков проводилось не менее 100 измерений элементов структуры.

Идентификацию выделившихся при распаде пересыщенного твердого раствора фаз, проводили, рассчитывая их межплоскостные расстояния по дополнительным рефлексам на электронограммах. Рассчитанные межплоскостные расстояния сопоставляли с данными, приведенными в международных рентгенометрических таблицах (JCPDS-ICDD). Для выявления морфологии и характера распределения каждой из выделившихся фаз проводили анализ темнопольных изображений в дополнительных рефлексах этих фаз.

Изображения тонкой структуры и микроэлектронограммы образцов регистрировали на фотопленку. После проявки фотоматериала негативы сканировали, полученные цифровые позитивы в дальнейшем обрабатывали в программах Adobe PhotoShop CS и ImageJ.

2.2.4 Растровая электронная микроскопия

Особенности структуры и распада пересыщенного твердого раствора сплавов в МК-состоянии изучали при помощи методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием аналитических методов энергодисперсионного микроанализа и дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ). Исследования проводились в отделе электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрОРАН на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 Pegasus (при ускоряющем напряжении 30 кВ).

ДОРЭ (англ. Electron backscatter diffraction, EBSD) – микроструктурная кристаллографическая методика, применяемая для исследования кристаллографических

ориентаций материалов, которая может использоваться для исследования текстуры или преимущественных ориентаций моно- или поликристаллического материала [208]. Метод ДОРЭ в нашей работе позволил определять кристаллографические ориентации отдельных кристаллитов в образцах, идентифицировать фазы, измерить углы наклона межзеренных и субзеренных границ, а затем и построить наглядные карты ориентаций зерен и распределения фаз по поверхности образца.

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (англ. Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX, EDS) – аналитическая методика элементного анализа твёрдого вещества, базирующаяся на анализе энергии эмиссии её рентгеновского спектра и позволяющая определить качественно и количественно химический состав образца [209]. Локальный элементный анализ проводили с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра EDAX. При этом сечение зонда-пучка электронов составляло около 400 нм.

Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили шлифовкой на наждачной бумаге с последующей механической полировкой для получения гладкой поверхности без развитой топографии. Для уменьшения поверхностных механических напряжений образцы в дальнейшем подвергали незначительное время электрополировке в электролите следующего состава: 23 % хлорной кислоты плотностью 1,6 г/см³ и 77 % ледяной уксусной кислоты.

2.2.5 Микро- и наноиндентирование

Механические свойства (микротвердость, модуль упругости, пластичность, жесткость) измеряли методом инструментального индентирования на нанотвердомерах Nanotest Micro Materials LTd Wrexham UK и FISHERSCOPE 2000 с алмазными трехгранным индентором Берковича и индентором Виккерса, соответственно. Испытания проводили на $\frac{1}{2}$ радиуса образца при нагрузках 150 и 500 мН по схеме:

1. Нагружение до максимальной нагрузки.
2. Выдержка при максимальной нагрузке в течение 10 с.
3. Уменьшение нагрузки на 80 %.
4. Выдержка при постоянной нагрузке в течение 60 с для измерения теплового дрейфа.
5. Полная разгрузка индентора.

Образцы для испытаний готовили шлифовкой на наждачной бумаге с последующей механической полировкой для получения плоско параллельных поверхностей без поверхностных неровностей. Для каждой нагрузки на образце наносилось по 7 отпечатков на

расстоянии 50 мкм друг от друга. Твердость образца определяли по глубине отпечатка, модуль упругости – по кривой разгрузки.

Для нахождения твердости и модуля упругости E применяли методику Оливера и Фарра [210]. Твердость образца по Майеру (H_M), по Виккерсу (H_V) и инструментальную (H_{IT}) рассчитывали по глубине вдавливания индентора в соответствии с ISO 14577, приведенный модуль упругости – по кривой разгрузки.

При определении характеристики пластичности использовали метод, заключающийся в определении работы деформации: по кривым «нагружение/разгрузка» рассчитывали характеристики пластичности как отношение работы пластической деформации к полной работе при внедрении индентора [211]:

$$\delta_A = \frac{A_p}{A_t} = \frac{A_p}{A_p + A_e} = 1 - \frac{A_e}{A_t} \quad (2.5)$$

Здесь A_p , A_e и A_t – работа, затрачиваемая на пластическую, упругую и общую деформацию при внедрении индентора соответственно.

Для изучения кинетики структурно-фазовых превращений при отжиге деформированного сплава В-1469 измеряли микротвердость образцов после различного времени отжига. Измерения микротвердости проводили на более толстых образцах толщиной 2 мм, деформированных на 3 и 24 оборота, что примерно соответствовало режимам деформации тонких образцов толщиной 0,2 мм на 1 и 10 оборотов. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,49 Н. Ошибка измерения, в соответствии с [212], составляла 5%.

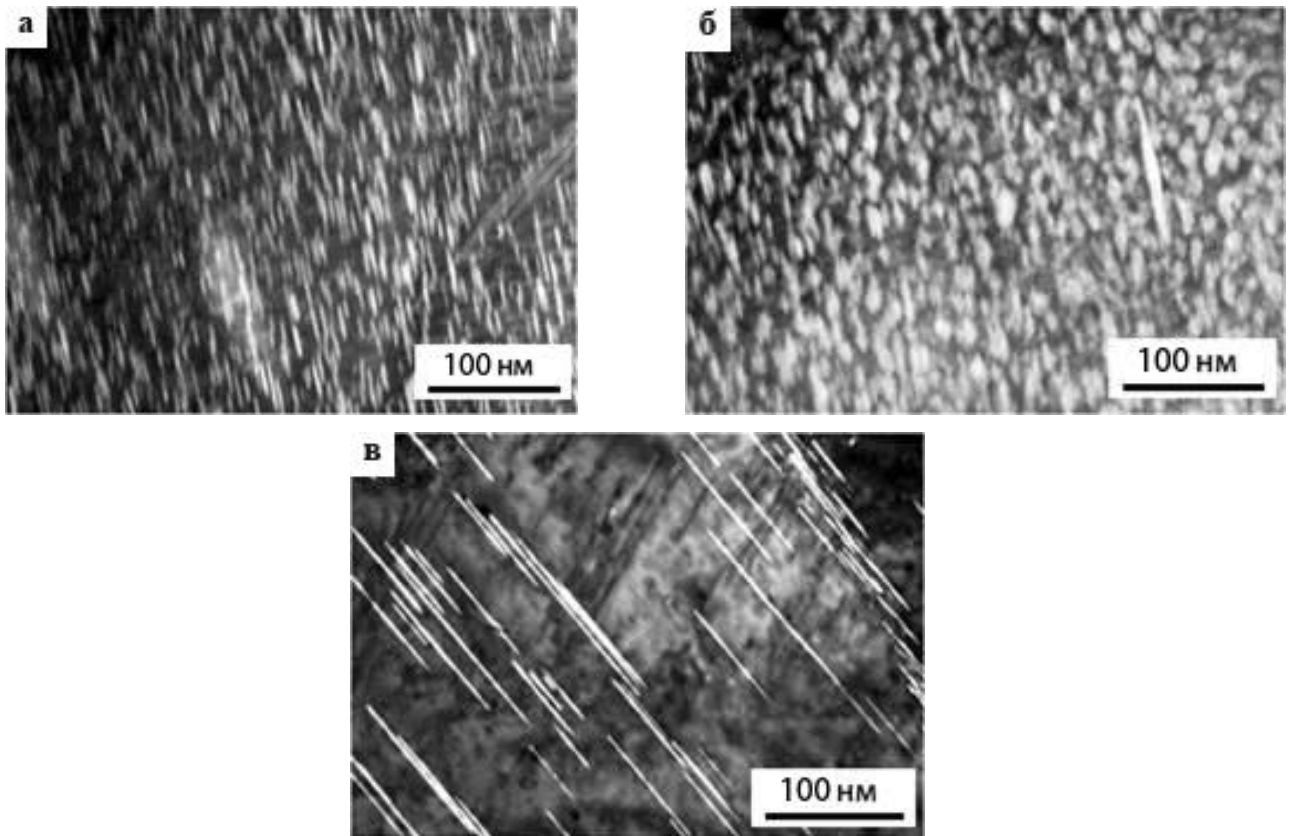
Глава 3 Влияние мегапластической деформации и термической обработки на структурные и фазовые превращения в сплаве 1450

Данная глава посвящена исследованию действия МПД на возможность формирования НК- структуры в сплаве 1450, комплексно легированном Sc и Mg, и выявлению взаимосвязи ее с фазовыми превращениями, реализующимися в процессе старения при последующих низкотемпературных отжигах. Результаты данной главы отражены в статьях [213, 214].

3.1 Структура легированного сплава в МК-состоянии

С целью выявления целесообразности легирования сплава 1450 Sc и Mg и изучения его влияния на последующий распад пересыщенного твердого раствора, первоначально исследовали структуру сплава 1450 с МК- зеренной структурой после искусственного старения на стадии максимального упрочнения. Электронно-микроскопические исследования показали, что легирование сплава комплексной добавкой (Sc и Mg) способствует измельчению его зеренной структуры: размер зерен в исследованном сплаве составляет около 10 мкм. После старения при 190 °С, 15 ч в легированном сплаве так же, как и в сплаве без добавки, выявлены фазы: δ' (Al_3Li), θ' (CuAl_2), T_1 (Al_2CuLi), а также дисперсоиды Al_3Zr (β' -фаза) и $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$. В то же время, легирование влияет на характер зарождения и морфологию выделившихся фаз в результате изменения растворимости Cu и Li в алюминии [195]. Так, если в сплаве 1450 δ' -фаза зарождается преимущественно гомогенно в матрице или на межфазных поверхностях β' -фазы [78, 195], то в легированном сплаве она выделяется в основном на плоскостях габитуса θ' -пластин, образуя композитные частицы δ'/θ' (рисунки 3.1 а, б).

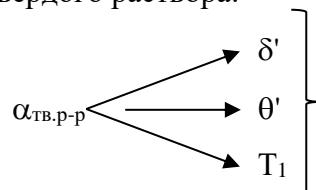
Изменение механизма распада пересыщенного твердого раствора определяется, как показали результаты рентгеноструктурного анализа, кинетикой образования θ' -фазы: на дифрактограммах легированного сплава острые симметричные пики θ' -фазы обнаружены уже через 20 мин старения. В течение 60 мин последующего старения их интенсивность резко возрастает. Если в сплаве без добавок распад пересыщенного твердого раствора начинался с образования δ' -фазы, а фаза θ' образовывалась на более поздних стадиях старения, то в легированном сплаве обе фазы выделяются одновременно или превалирует выделение фазы θ' . Благодаря этому фактору инициируется гетерогенное зарождение δ' -фазы на частицах θ' . Кроме того, можно полагать, что комплексное легирование Sc и Mg способствует гомогенному выделению пластин T_1 -фазы внутри зерен, приводя к уменьшению плотности зернограницных выделений (рисунок 3.1 в).



а – темнопольное изображение в рефлексе $(200)_{\theta}$, б – темнопольное изображение в рефлексе $(001)_{\delta}$, в – темнопольное изображение в рефлексе $(102)_{T_1}$

Рисунок 3.1 – Микроструктура микрокристаллического сплава 1450 с добавкой (Sc и Mg) после старения при 190 °С, 15 ч

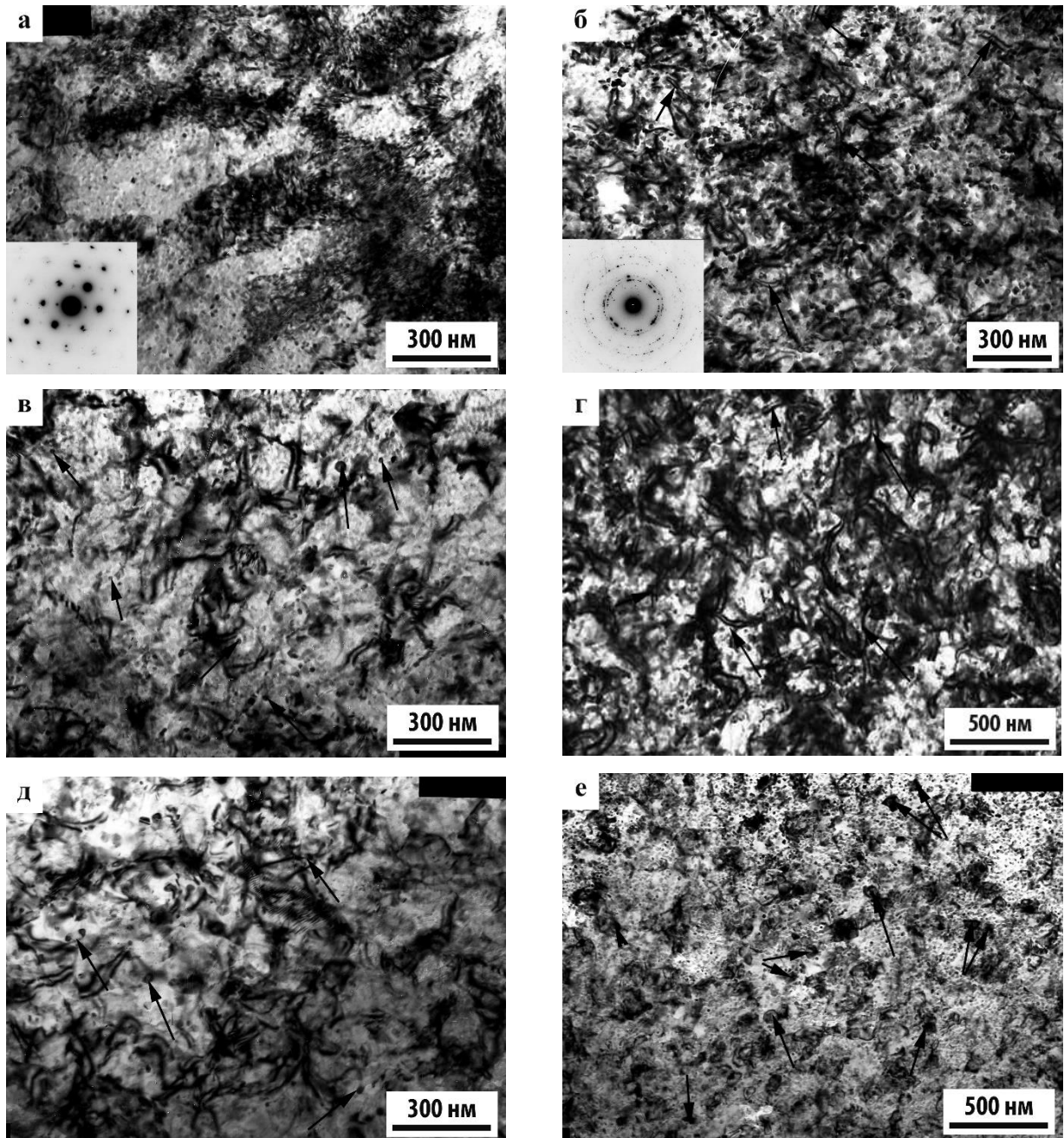
Таким образом, комплексное легирование сплава 1450 добавкой (Sc и Mg) способствует измельчению зеренной структуры и изменению механизма зарождения, кинетики выделения и морфологии избыточных фаз. После искусственного старения в сплаве сохраняется следующая схема распада пересыщенного твердого раствора:



3.2 Структура сплава после мегапластической деформации

Электронно-микроскопическое исследование показало, что после МПД методом КВД (4 ГПа) структурное состояние деформированного сплава зависит от величины деформации (угла поворота φ). Так, при $\varphi = 0,5\pi$ в сплаве сформировалась развитая ячеистая структура (рисунок 3.2 а). Границы ячеек были образованы широкими сплетениями дислокаций. Диаметр более свободных от дислокаций центральных областей ячеек варьировался в пределах от 0,3 до

1 мкм. Некоторая слабая размытость рефлексов на соответствующих электронограммах свидетельствовала о наличии между ячейками малоугловой кристаллографической разориентации.



а – $P = 4$ ГПа, $\varphi = 0,5\pi$; б – $P = 4$ ГПа, $\varphi = \pi$ (стрелками отмечены «дипольные» границы); в – $P = 4$ ГПа, $\varphi = \pi$ (дислокационные петли); г – $P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$ («дипольные» границы); д – $P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$ (дислокационные петли); е – $P = 8$ ГПа, $\varphi = 20\pi$ (рекристаллизованные зерна)

Рисунок 3.2 – Микроструктура сплава 1450 с добавкой Sc и Mg после МПД

Повышение угла φ до π при том же давлении приводит к образованию мелкодисперсных равноосных фрагментов диаметром от 100 до 150 нм (рисунки 3.2 б, в). Кольцевой характер

соответствующих электронограмм и анализ темнопольных изображений указывают на различную разориентацию фрагментов, в том числе и высокоугловую. Фрагменты преимущественно разделены сплетениями дислокаций. В объеме отдельных фрагментов также наблюдаются клубки дислокаций (рисунок 3.2 б) и дислокационные петли (рисунок 3.2 в). Наличие петель является результатом высокой концентрации избыточных вакансий, образующихся в процессе МПД.

Вдоль ряда границ фрагментов образовались крупномасштабные, так называемые «дипольные» границы, обрывавшиеся внутри фрагментов (на рисунке 3.2 б отмечены стрелками). Согласно [215], дипольные границы, вызывающие примерно одинаковые, но противоположно направленные (более чем на 1°) развороты соседних областей, образуются при больших пластических деформациях. Ориентация кристалла на больших расстояниях от таких границ остается неизменной.

При дальнейшем возрастании угла φ до 2π фрагментированная структура стала более однородной – снизился разброс фрагментов по размерам (таблица 3.1), произошло сужение их границ, уменьшилось количество клубков дислокаций в объеме фрагментов. Вместе с тем, характер дипольных границ практически не изменился. Также не было обнаружено изменения количества петель.

Таблица 3.1 – Влияние режима деформации на размер нанофрагментов.

Режим деформации	Диаметр фрагментов, нм
$P = 4 \text{ ГПа}, \varphi = 0,5\pi$	-----
$P = 4 \text{ ГПа}, \varphi = \pi$	100–150
$P = 4 \text{ ГПа}, \varphi = 2\pi$	80–120
$P = 4 \text{ ГПа}, \varphi = 10\pi$	70–100
$P = 8 \text{ ГПа}, \varphi = 20\pi$	40–60

Увеличение угла поворота φ до 10π привело к дальнейшему измельчению фрагментированной структуры и резкому росту протяженности дипольных границ (см. рисунки 3.2 г, д). На приведенных рисунках видно, что в этом случае такие границы не обрываются внутри фрагментов, как наблюдали при φ от π до 2π , а практически полностью ограничивают небольшие скопления фрагментов. При рассматриваемом режиме деформации, по-видимому, также произошло дальнейшее возрастание концентрации избыточных вакансий, что косвенно подтверждается увеличением количества дислокационных петель (рисунок 3.2 д).

Наиболее эффективное воздействие на измельчение фрагментированной структуры и увеличение ее размерной однородности оказало повышение давления P до 8 ГПа и угла φ до 20π (таблица 3.1). Одной из наиболее характерных особенностей деформированного сплава стала низкая плотность дипольных границ. Зависимость протяженности дипольных границ от режима МПД можно объяснить тем, что их образование является одним из механизмов релаксации запасенной при МПД энергии. В соответствии с этим очевидно, что увеличение их протяженности является результатом возрастания запасенной энергии при увеличении деформации (роста угла поворота φ от π до 10π). После МПД наряду с нанофрагментами выявляются равноосные нанозерна того же размера (рисунок 3.2 е). Их образование указывает на то, что при МПД частично прошла динамическая рекристаллизация. Количество рекристаллизованных нанозерен, присутствующих в сильнодеформированном сплаве, повышается с увеличением угла поворота φ от 2π до 10π при давлении $P = 4$ ГПа и становится максимальной при повышении давления P до 8 ГПа и угла φ до 20π . Следовательно, полнота динамической рекристаллизации зависит от режима МПД и возрастает при увеличении давления и угла поворота. Частичная реализация динамической рекристаллизации (как важный механизм релаксации напряжений) при МПД под давлением $P = 8$ ГПа и угле поворота $\varphi = 20\pi$ изменяет характер деформирования сплава и сопровождается снижением протяженности дипольных границ и плотности деформационных дефектов.

Измельчение фрагментированной структуры и образование рекристаллизованных нанозерен привело, как следствие, к возрастанию поверхностей раздела (границ фрагментов и нанозерен), служащих эффективными стоками вакансий. Действительно, при этом режиме деформации в сплаве снизилась концентрации избыточных вакансий, о чем косвенно свидетельствует уменьшение количества дислокационных петель.

Таким образом, при МПД сплава 1450 с добавкой Sc и Mg фрагментированная структура формируется при $P = 4$ ГПа и угле поворота $\varphi = \pi$. Заметим, что в сплаве без добавки после деформации при $P = 5$ ГПа, независимо от величины угла φ , обнаружены деформационные микрополосы шириной до 0,1 мкм, разделенные на отдельные вытянутые фрагменты [193]. Структура, подобная наблюдаемой в легированном сплаве, выявляется только при увеличении P до 8 ГПа. Эти факты указывают на то, что дополнительное легирование исследуемого сплава Sc и Mg эффективно содействует переходу сплава в наноструктурное состояние.

3.3 Механические свойства сплава после мегапластической деформации

Чтобы выяснить влияние сформировавшейся при МПД под давлением 4 ГПа нанофрагментированной структуры на механические характеристики легированного сплава

1450, испытаниям подвергали образцы с наиболее крупными ($\varphi = 2\pi$) и наиболее мелкими ($\varphi = 10\pi$) нанофрагментами. В первом случае наблюдался также больший разброс нанофрагментов по размерам, чем во втором (таблица 3.1). Результаты микроиндентирования приведены в таблице 3.2. Там же в качестве контрольных приведены данные испытаний образца с МК-структурой после отжига при 190 °С, 15 ч.

Таблица 3.2 – Механические свойства легированного сплава 1450 после МПД

Нагрузка, мН	Угол поворота при кручении φ , π рад	Твердость, ГПа	Приведенный модуль, ГПа	Пластичность
300	2	3,5±0,1	126±2	0,81±0,01
	10	3,30±0,06	111±2	0,79±0,01
	МК- сплав	0,97±0,06	121±2	0,91±0,01
500	2	3,29±0,06	123±3	0,81±0,01
	10	3,12±0,07	111±3	0,80±0,01
	МК- сплав	1,03±0,05	129±2	0,92±0,01

Полученные результаты указывают на то, что МПД исследуемого сплава способствует резкому повышению его микротвердости по сравнению со сплавом с МК- структурой. Величина этой характеристики при выбранном давлении зависит от угла поворота φ и несколько уменьшается при его увеличении от 2π до 10π .

Сопоставление измерений микротвердости с данными электронно-микроскопического анализа позволяет объяснить ее возрастание после МПД высоким уровнем внутренних напряжений (о чем свидетельствует образование дипольных границ), высокой плотностью дислокационных сплетений, являющихся границами нанофрагментов, а также присутствием клубков дислокаций в их объеме. Характер зависимости микротвердости сплава от режима МПД указывает на то, что в сильнодеформированном состоянии не выполняется соотношение Холла-Петча: измельчение нанофрагментированной структуры при возрастании деформации (см. таблица 3.2) не привело к заметному увеличению его микротвердости. Возможно, это связано с более интенсивной релаксацией внутренних напряжений при $\varphi = 10\pi$ рад, чем при $\varphi = 2\pi$ рад, что может обеспечиваться прогрессирующей нанофрагментацией и развитием динамической рекристаллизации. (Заметим, что после $\varphi = 2\pi$ рад встречаются лишь единичные рекристаллизованные нанозерна, а при $\varphi = 10\pi$ рад на фоне нанофрагментированной структуры доля рекристаллизованных нанозерен более заметна.)

Образование наноструктурированного состояния привело к снижению пластичности сильнодеформированного сплава по сравнению со сплавом с МК- структурой, однако ее значение продолжает оставаться на достаточно удовлетворительном уровне. Некоторое увеличение степени релаксации напряжений при повышении угла поворота при КВД (от 1 до 5 оборотов) не вызвало повышения уровня пластичности.

3.4 Структура сплава после мегапластической деформации и изотермического отжига

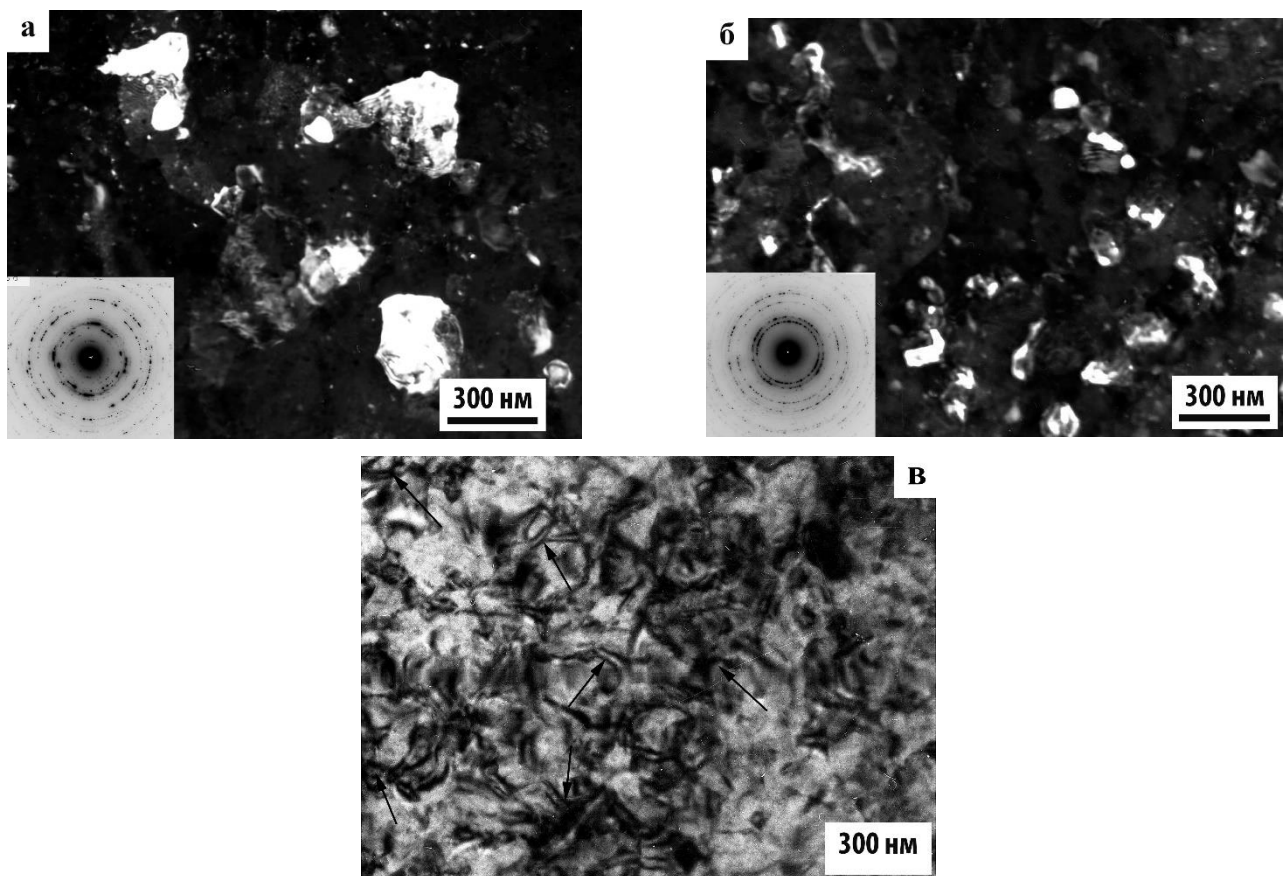
Зеренная структура и дефекты кристаллической решетки. Известно, что рекристаллизация наклепанного сплава обеспечивает его переход в более равновесное состояние и, как следствие, способствует повышению пластичности [216]. Это свойственно и сплавам с СМК- и НК- структурой. Ранее было показано, что для получения в сплаве 1450 рекристаллизованной СМК- структуры (НК- структуры получить не удалось) после МПД необходимо использовать низкотемпературный отжиг, в процессе которого одновременно происходили рекристаллизация и распад пересыщенного твердого раствора [193]. Сохранение при таком отжиге СМК- структуры было обусловлено выделившимися частицами упрочняющих фаз T_1 и T_2 , которые тормозили рост зерен, препятствуя миграции их границ. Использование рекристаллизационных отжигов при стандартных температурах ($(0,7-0,8) T_{пл}$), даже при сокращении их длительности до 3 мин, вызвало в сплаве интенсивный рост зерен до 10–20 мкм. Ниже будет рассмотрено влияние легирования сплава 1450 добавкой Sc и Mg на дисперсность зеренной структуры и особенности распада пересыщенного твердого раствора при отжиге 150 °С, 15 ч и 190 °С, 10 ч.

В работе [193] для получения в сплаве 1450 рекристаллизованной СМК- структуры был использован отжиг при 190 °С, 15 ч. Такой режим отжига обеспечивает максимальное упрочнение сплавов близкого состава с МК- структурой. Однако, легирование сплава комплексной добавкой Sc и Mg активизирует выделение фаз при искусственном старении. В соответствии с этим, после МПД и последующего отжига при 190 °С, 10 ч сплав мог находиться в перестаренном состоянии, что снизило бы барьерное действие частиц на миграцию границ зерен вследствие уменьшения плотности их распределения в результате коагуляции. Поэтому для изучаемого нами легированного сплава мы использовали 2 новых режима отжига: 1) уменьшили время отжига до 10 ч, сохранив температуру 190 °С, и 2) понизили температуру отжига до 150 °С, сохранив выдержку в течение 15 ч.

Проведенное исследование показало, что при отжиге в деформированном сплаве 1450 с добавкой Sc и Mg прошла частичная рекристаллизация: образовавшиеся нанозерна имели преимущественно равноосную форму и хорошо сформированные границы (рисунки 3.3 а, б).

Переход сильнодеформированного сплава при отжиге в более равновесное состояние привел также к исчезновению дипольных границ, способствовавших релаксации накопленных при МПД упругих напряжений.

Характер границ рекристаллизованных нанозерен определялся величиной деформации. Так, в случае МПД под давлением $P = 4$ ГПа при угле поворота $\varphi = 2\pi$ большинство нанозерен имели неравновесные выпукло-вогнутые границы (рисунок 3.3 а). Их количество последовательно уменьшалось при возрастании угла φ . При повышении давления до 8 ГПа и угла φ до 20π стали преобладать нанозерна со спрямленными низкоэнергетическими границами (рисунок 3.3 б).



а, б – темнопольные изображения структуры в рефлексе $(220)_{Al}$ и соответствующие кольцевые электронограммы; а – $P = 4$ ГПа, $\varphi = 2\pi$, б – $P = 8$ ГПа, $\varphi = 20\pi$;

в – светлопольное изображение структуры $P = 4$ ГПа, $\varphi = 2\pi$ (стрелками отмечен контраст в виде петель и дуг)

Рисунок 3.3 – Микроструктура сплава после МПД и отжига при 150 °С, 15 ч

Как известно, выпукло-вогнутые границы обладают повышенной энергией из-за неуравновешенности их поверхностного натяжения. Неравновесное состояние таких границ подтверждалось наблюдением на светлопольных изображениях вблизи них эффектов

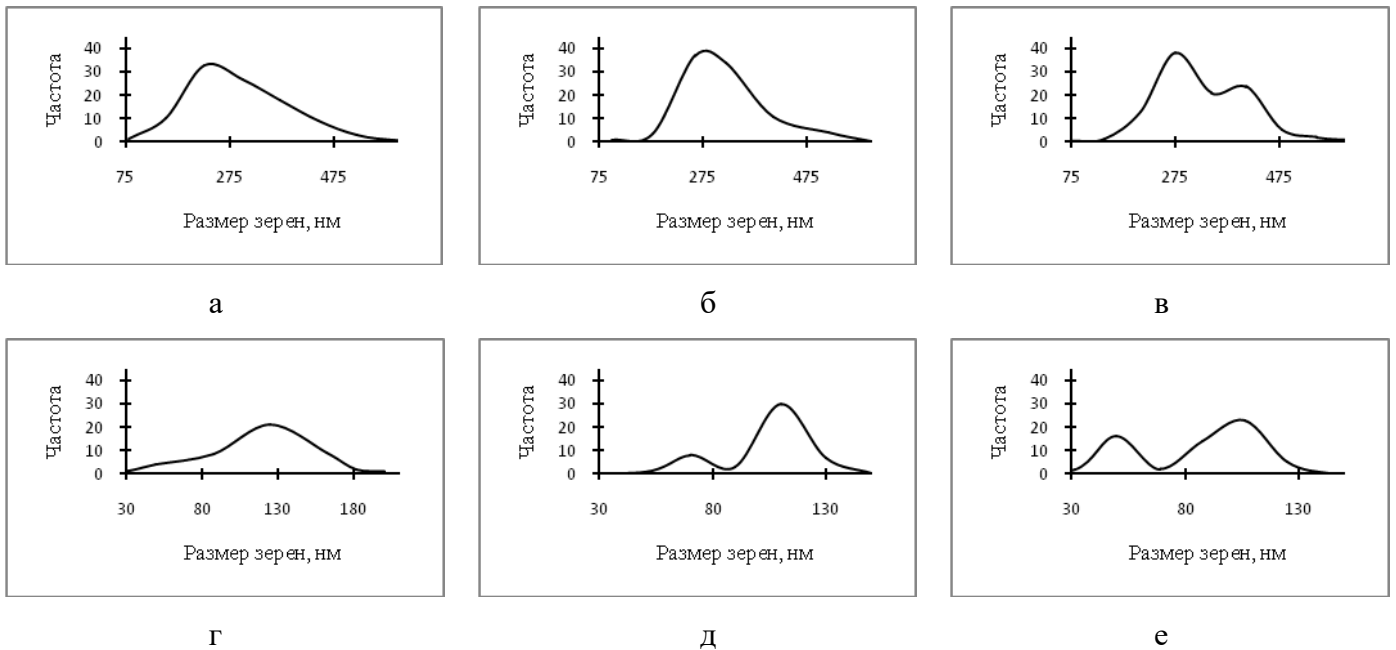
дифракционного контраста в виде петель и дуг (изображение таких петель приведено на рисунке 3.3 в), обусловленных наличием полей упругих напряжений и дислокаций. Известно, что в материалах с НК- структурой дислокации «выталкиваются» из объема нанозерен на их границы благодаря так называемым «силам изображения», где закрепляются и, далее взаимодействия с полями упругих внутренних и внешних напряжений, становятся потенциальными источниками дислокаций.

Существование в отожженном сплаве нанозерен с различными типами границ (неравновесными выпукло-вогнутыми и более равновесными прямолинейными) свидетельствует о том, что при низкотемпературном отжиге для разных структурных элементов реализовались две стадии рекристаллизации: первичная и собирательная. Нанотрагменты, образовавшиеся в процессе МПД, претерпевали первичную рекристаллизацию, в ходе которой образовывались нанозерна с выпукло-вогнутыми границами. Динамически рекристаллизованные при МПД нанозерна подвергались собирательной рекристаллизации, приводившей к спрямлению их границ. В соответствии с тем, что интенсивность динамической рекристаллизации при МПД возрастала с увеличением давления и угла поворота, при отжиге после МПД с $P = 4$ ГПа и $\varphi = 2\pi$ преобладали первичная, а после МПД с $P = 8$ ГПа и $\varphi = 20\pi$ – для части зерен реализовывалась и собирательная рекристаллизация.

Анализ частоты распределения рекристаллизованных нанозерен по размерам выявил, что их диаметр и размерная однородность так же, как диаметр и размерная однородность нанотрагментов в деформированном сплаве, определялись режимами предшествовавшей МПД (рисунок 3.4). Так, при отжиге 150 °С, 15 ч наиболее дисперсная нанозеренная структура образовалась после МПД при $P = 8$ ГПа, $\varphi = 20\pi$ (преобладавший диаметр зерен составлял 50 и 100 нм), а наиболее однородная (с преобладавшим диаметром зерен от 100 до 110 нм) – после МПД при $P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$.

В отожженном сплаве выявилось бимодальное распределение зерен по размерам (рисунок 3.4). Наиболее явно бимодальность обнаружилась при использовании МПД при $P = 8$ ГПа, $\varphi = 20\pi$, менее явно – при использовании МПД при $P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$ и практически незаметна при уменьшении угла φ до 2π . Можно считать, что появление размерной бимодальности вызвано одновременной реализацией при отжиге механизмов первичной и собирательной рекристаллизации.

Влияние температурного режима на состояние зеренной структуры могло быть связано как с традиционным замедлением кинетики рекристаллизации при уменьшении температуры отжига, так и с особенностями морфологии и распределения частиц, выделявшихся в процессе распада пересыщенного твердого раствора, что будет обсуждаться ниже.



а–в – 190 °С 10 ч ; а – Р = 4 ГПа $\varphi = 2\pi$; б – Р = 4 ГПа $\varphi = 10\pi$; в – Р = 8 ГПа $\varphi = 20\pi$;
 г–е – 150 °С 15 ч; г – Р = 4 ГПа $\varphi = 2\pi$; д – Р = 4 ГПа $\varphi = 10\pi$; е – Р = 8 ГПа $\varphi = 20\pi$

Рисунок 3.4 – Кривые частоты распределения зерен по размерам в сплаве 1450 с добавкой Sc и Mg после МПД и последующего отжига

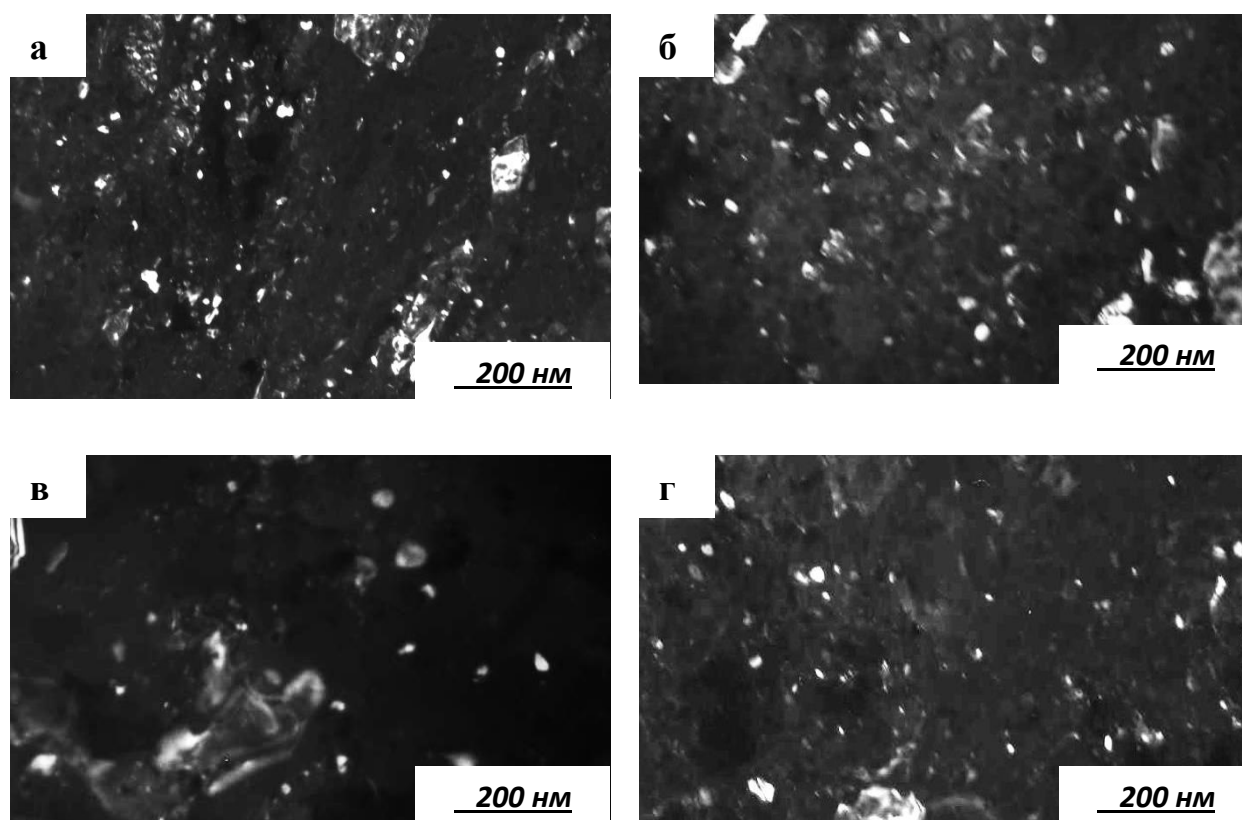
Распад пересыщенного твердого раствора. Проведенное исследование показало, что МПД изменило механизм и кинетику распада пересыщенного твердого раствора легированного сплава 1450 при искусственном старении, которое реализовалось в процессе отжига при 150 и 190 °С. Так, не выявлено образование метастабильных фаз δ' и θ' и стабильной фазы T_1 . При используемых температурах отжига выделялись дисперсные частицы стабильных фаз T_2 (Al_6CuLi_4) и S_1 (Al_2LiMg) в форме овальных дисков (рисунки 3.3, 3.5). В исследуемом сплаве с МК-структурой эти фазы появляются в виде протяженных пластин только при длительных высокотемпературных отжигах. Также следует отметить, что при МПД происходит растворение дисперсоидов $Al_3(Sc,Zr)$, и при последующем искусственном старении их обнаружено не было.

На представленных рисунках видно, что они зарождались как в объеме нанозерен, так и по их границам. Размеры и плотность распределения частиц обеих фаз зависели от режима МПД и условий отжига. Так, при использовании МПД с Р = 4 ГПа, $\varphi = 2\pi$ и отжига 150 °С, 15 ч диаметр частиц фазы T_2 составлял около 10 нм, а частиц фазы S_1 – менее 5 нм (рисунки 3.5 а, б). Увеличение Р до 8 ГПа, а угла φ до 20π привело к укрупнению этих частиц приблизительно в 1,5...2 раза и, соответственно, к некоторому снижению плотности их распределения. Плотность распределения частиц обеих фаз при всех режимах деформации остается достаточно высокой.

Повышение температуры отжига до 190 °С (10 ч) привело к уменьшению плотности распределения частиц T_2 -фазы в результате их коагуляции (диаметр частиц возрос

приблизительно в 1,5...2 раза и составил 20 нм) (рисунок 3.5 в). Этот факт косвенно подтверждался резким ослаблением интенсивности рефлексов фазы. Частицы фазы S_1 сохранились преимущественно на границах (рисунок 3.5 г).

Особенно следует подчеркнуть то, что в сплаве с НК- структурой выявленные фазы, обеспечивающие барьерный эффект, зарождаются на границах зерен дискретно, а не в виде протяженных образований, как это происходит в сплаве с МК- структурой.

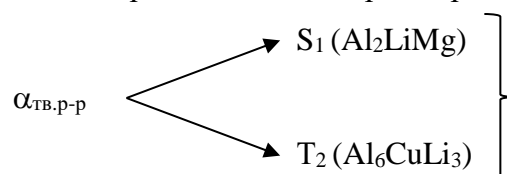


а – в рефлексе $(530)_{T_2}$, 150 °С 15 ч; б – рефлексе $(660)_{S_1}$, 150 °С 15 ч;

в – в рефлексе $(620)_{T_2}$, 190 °С 10 ч; г – в рефлексе $(660)_{S_1}$, 190 °С, 10 ч

Рисунок 3.5 – Микроструктура сплава 1450 с добавкой Sc и Mg после МПД при $P = 4$ ГПа, $\varphi = 2\pi$ и отжига, темнопольные изображения выделившихся частиц

Итак, при отжиге легированного сплава 1450 в процессе искусственного старения после МПД реализуется следующая схема распада пересыщенного твердого раствора:



Обнаруженное влияние МПД на механизм, последовательность и кинетику фазовых превращений в легированном сплаве 1450 может быть обусловлено, согласно [195, 216, 217],

изменением растворимости основных легирующих компонентов в матрице, а также вследствие возрастания плотности и протяженности дефектов кристаллической решетки и поверхностей раздела (границ нанозерен).

Анализ продуктов распада пересыщенного твердого раствора состаренного сплава подтвердил, что повышение дисперсности зеренной структуры при снижении температуры отжига от 190 до 150 °С может быть связано с возрастанием плотности распределения частиц выделившихся фаз, препятствующих росту зерен в процессе рекристаллизации при отжиге. Другой причиной может быть замедление кинетики структурно-фазовых превращений при понижении температуры.

3.5 Механические свойства сплава после мегапластической деформации и изотермического отжига

Результаты измерения микротвердости, приведенные в таблицах 3.2 и 3.3, указывают на то, что отжиг сильнодеформированного материала вызвал снижение этой характеристики. Однако даже после отжига она осталась значительно выше (более чем в 2,5 раза) существовавшей в сплаве с МК- структурой, причем изменение режима МПД повлияло незначительно на ее значение. Вместе с тем, величина пластичности после отжига сохранилась на уровне деформированного состояния и не зависела от режима МПД. Приведенный модуль упругости при этом уменьшался на 10–15 %.

Таблица 3.3 – Механические свойства легированного сплава 1450 после МПД и отжига 150 °С 15 ч

Нагрузка, мН	Угол поворота при кручении φ , π рад	Твердость, ГПа	Приведенный модуль, ГПа	Пластичность
300	2	2,65±0,04	104,3±0,8	0,82±0,01
	10	2,67±0,06	100±1	0,83±0,01
	МК- сплав	0,97±0,06	121±2	0,91±0,01

Сплав 1450 относится к классу многофазных стареющих алюминиевых сплавов. Хорошо известно, что в таких сплавах с обычной МК- структурой уровень механических свойств на стадии максимального упрочнения определяется, в первую очередь, особенностями распада пересыщенного твердого раствора, а во вторую – особенностями зеренной структуры и дислокационной субструктуры. В сплавах с НК- структурой определяющее влияние на

механические свойства, напротив, оказывает состояние зеренной структуры благодаря высокой плотности поверхностей раздела. При обсуждении свойств нанокристаллического сплава 1450 с добавкой Sc и Mg было рассмотрено влияние на них обоих факторов. Так, образование при низкотемпературном отжиге сильнодеформированного сплава рекристаллизованной НК-структуры привело к релаксации накопленной при МПД энергии, что подтверждалось отсутствием в рекристаллизованном сплаве дипольных границ. Образование рекристаллизованной структуры приводит к снижению микротвердости по сравнению с сильнодеформированным состоянием. При искусственном старении выделились дисперсные частицы упрочняющих фаз S_1 и T_2 . Плотность распределения этих частиц достаточно высока. Они распределены как в объеме нанозерен, так и по их границам.

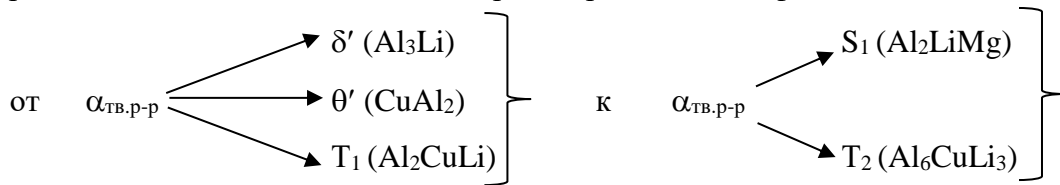
Из представленной таблицы видно, что отжиг сильнодеформированного сплава практически не оказал влияния на его пластичность. Стабильность этой характеристики также обусловлена реализацией при отжиге процессов, оказывающих на нее противоположное воздействие: искусственного старения с выделением частиц упрочняющих фаз S_1 и T_2 , сопровождающегося, как хорошо известно, падением пластических характеристик сплавов, и рекристаллизации, которая, напротив, способствует их повышению.

Следует отметить, что возрастание объемной доли фаз S_1 и T_2 при увеличении деформации (возрастании угла φ от 2π до 10π рад) не повлияло на пластичность отожденного сплава. Сохранение пластичности на одном уровне может быть следствием не только более полной релаксации напряжений, но и еще одного фактора – бимодального распределения рекристаллизованных нанозерен по размерам, которое усиливается с возрастанием деформации (см. рисунок 3.4). Влияние размерного фактора на пластичность нанокристаллических металлов и сплавов рассматривается в ряде работ. В частности, в теоретической работе [218] обсуждается возможность повышения пластичности за счет создания двухмасштабной или многомасштабной зеренной структуры. В [219] пришли к выводу, что в нанокристаллических металлах и сплавах прирост пластичности при высоком уровне прочности может достигаться посредством сложного (в, частности, бимодального) распределения нанозерен по размерам.

3.6 Выводы

1. Мегапластическая деформация сплава 1450, легированного комплексной добавкой Sc и Mg, обеспечивает возможность формирования высокопрочного наноструктурированного состояния, тогда как в сплаве без добавок аналогичная мегапластическая деформация приводит только к образованию деформационной внутривитеренной полосовой субструктуры.

2. При низкотемпературном последеформационном отжиге в сплаве одновременно реализуются процессы рекристаллизации и распада пересыщенного твердого раствора, что позволяет получить в легированном сплаве рекристаллизованную нанокристаллическую, субмикроструктурную структуру. Степень дисперсности и размерная однородность такой структуры определяются режимом мегапластической деформации.
3. При образовании в легированном сплаве 1450 нанофрагментированной и нанокристаллической, субмикроструктурной структуры изменяется последовательность распада пересыщенного твердого раствора при старении, что приводит к выделению высокодисперсных равновесных фаз:



4. Микротвердость легированного сплава 1450 с нанофрагментированной структурой в 3–3,5 раза превышает значения микротвердости, свойственные сплаву с микроструктурной структурой, при снижении пластичности не более, чем на 10 %. При образовании рекристаллизованной нанокристаллической, субмикроструктурной структуры микротвердость сильнодеформированного сплава снижается на 15–20 %, а пластичность сохраняется на том же уровне.

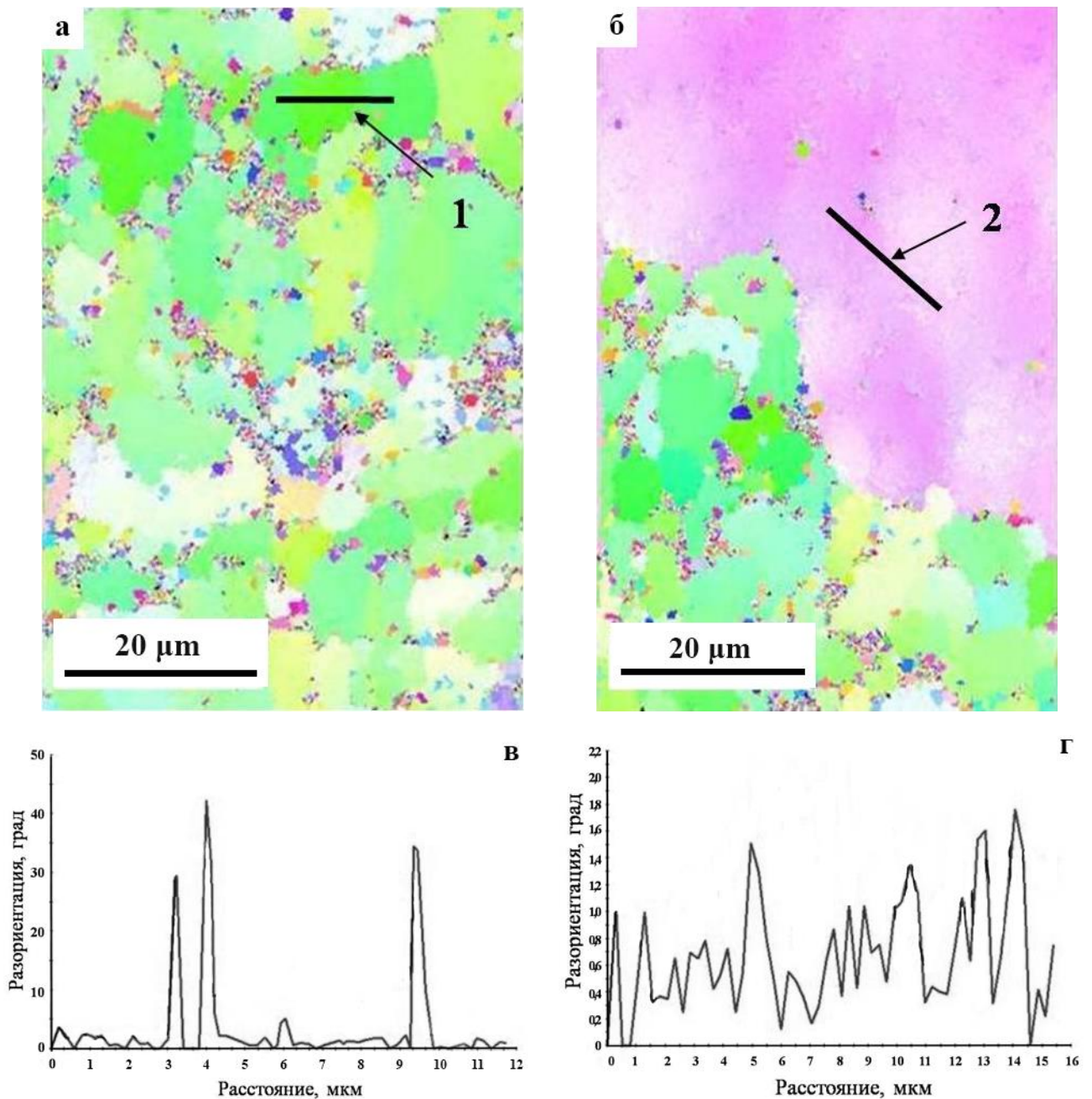
Глава 4 Влияние мегапластической деформации и термической обработки на структурные и фазовые превращения в сплаве В-1469

В настоящей главе приводятся результаты исследования влияния МПД и последующих термических обработок на структурные и фазовые превращения сплава В-1469. Также установлена взаимосвязь структурных составляющих сплава с его механическими свойствами [220–222].

Отличительной особенностью сплава В-1469 является наличие 0,4 % Ag, и более низкое содержание Li по сравнению с изучаемыми сплавами 1450 и В-1461. Поэтому можно было дополнительно оценить действие добавки Ag на процессы нанофрагментации и нанорекристаллизации, путем сопоставления структуры сплавов В-1469, В-1461 и 1450 после идентичных режимов МПД. Данное сравнение достаточно обосновано и актуально, так как химические составы сплавов отличаются содержанием Li, который, согласно имеющимся данным, не влияет существенно на состояние зеренной структуры, и добавкой Ag.

4.1 Структура сплава в МК- состоянии

Структура сплава В-1469 в состоянии поставки. Проведенный структурно-текстурный анализ методом ДОРЭ выявил, что в состоянии поставки сплав характеризовался разнотекстурной структурой (рисунки 4.1 а, б). Преимущественный размер зерен составлял от 5 до 10 мкм, хотя в отдельных участках образцов встречались зерна размером до 50 мкм (рисунок 4.1 б). Границы зерен имели, как правило, большеугловую разориентацию (см. рисунок 4.1 в). Все зерна, особенно более крупные (диаметром от 10 до 50 мкм), содержали субзерна с малоугловыми границами при углах разориентации не более 2° , размеры субзерен, как правило, не превышали 1 мкм (рисунки 4.1 в, г).

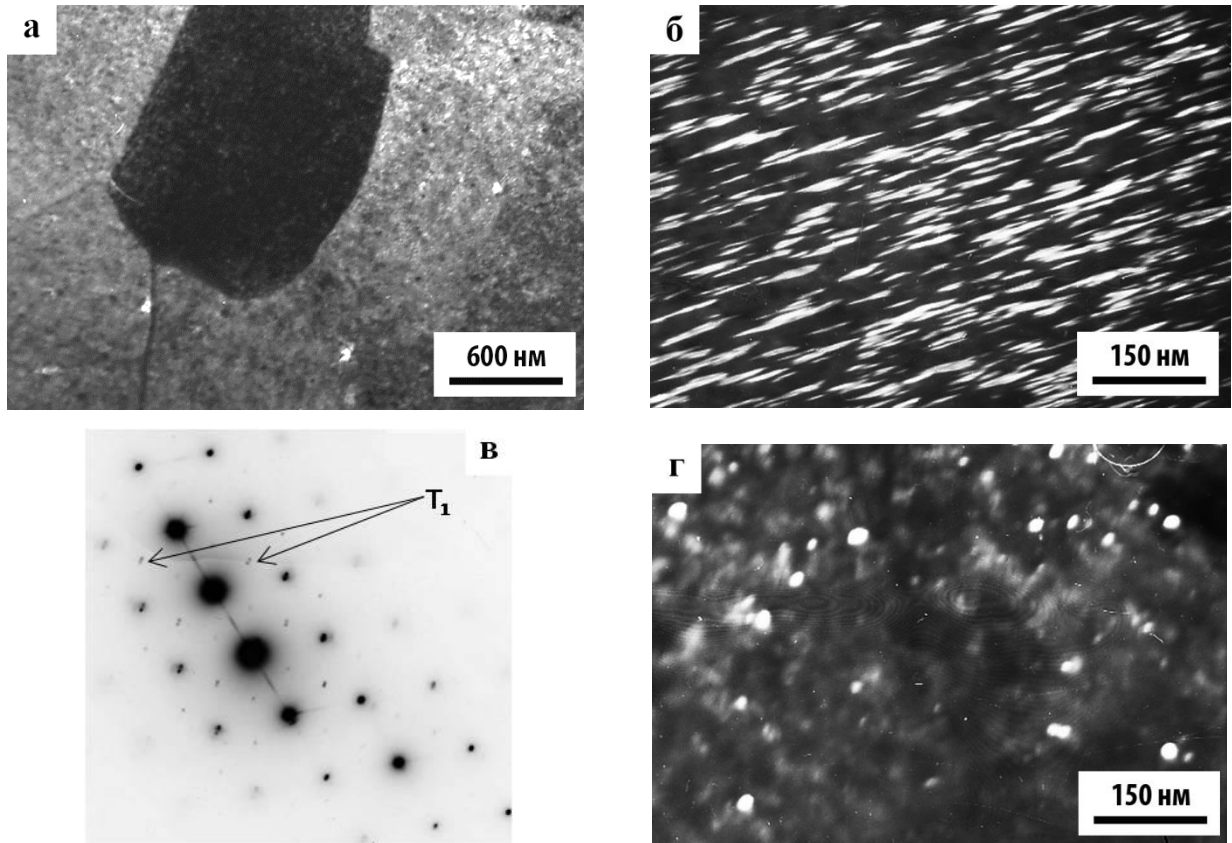


а, б – изображения зерно-субзеренной структуры, полученные на сканирующем электронном микроскопе методом ДОРЭ; в, г – графики разориентации от точки к точке между зернами-субзернами по линиям сканирования 1 и 2 соответственно

Рисунок 4.1 – Микроструктура сплава В-1469 в состоянии поставки

Структура сплава после старения при 160 °С, 30 ч. После закалки от 530 °С и последующего искусственного старения преимущественный размер зерен в исследуемом сплаве сохранился в пределах от 5 до 10 мкм. Кроме того, как и в состоянии поставки, присутствовали субзерна, изображение одного из которых иллюстрирует рисунок 4.2 а. Преобладающими по объему сплава В-1469 и ответственными за его максимальное упрочнение являлись, как показало проведенное исследование, выделения пластинчатой формы длиной до 0,1 мкм с габитусной

плоскостью $\{111\}_{Al}$ (рисунок 4.2 б). При этом на микроэлектроннограммах, одна из которых приведена на рисунке 4.2 в, обнаруживались рефлексы, соответствующие отражениям от стабильной фазы T_1 (Al_2CuLi) и характерные тяжи в направлении $\langle 111 \rangle_{Al}$. Как хорошо известно, фаза T_1 в виде протяженных пластин выделяется по плоскостям $\{111\}_{Al}$ во всех медьсодержащих алюминий-литиевых сплавах. Наиболее полно структура этой фазы и дифракционные эффекты на микроэлектроннограммах, сопутствующие ее выделению, были изучены в [193].



а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в рефлексе $(102)_{T_1}$;

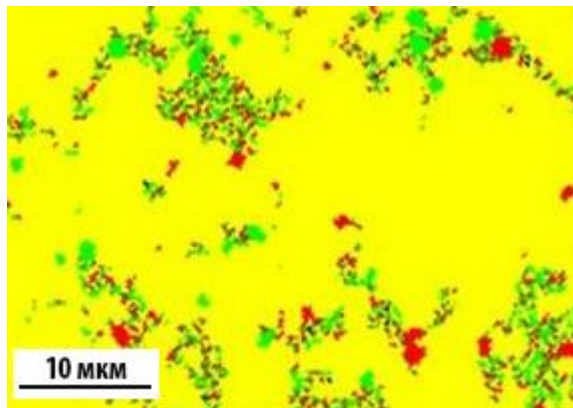
в – микроэлектроннограмма с осью зоны $[110]_{Al}$;

г – темнопольное изображение в сверхструктурном рефлексе $(110)_{Al_3Zr}$

Рисунок 4.2 – Микроструктура сплава В-1469 после отжига при 160 °С, 30 ч

Вместе с тем, при искусственном старении сплава В-1469, в состав которого входит 0,4% Ag, помимо фазы T_1 возможно появление серебросодержащей Ω -фазы с орторомбической решеткой такой же пластинчатой формы, с габитусной плоскостью $\{111\}_{Al}$. При образовании Ω -фазы в алюминиевых сплавах с добавкой Ag, в частности, в сплаве Al-Cu-Mg-Mn-Ag, на электронограммах были видны аналогичные дифракционные эффекты [223]. Идентичность дифракционных эффектов (расположение дополнительных рефлексов, форма и направления тяжей), наблюдаемых на электронограммах при формировании частично когерентных выделений с габитусной плоскостью $\{111\}_{Al}$ в стареющих алюминиевых сплавах различных систем: T_1 -фазы в

сплавах Al-Li-Cu, Ω – в сплавах Al-Mg-Cu-Ag, γ' - и γ - фазы в сплавах Al-Ag, η' - и η - фазы в сплавах Al-Zn-Mg, подробно обсуждалась в [224] и объяснялась общностью структурных механизмов их образования. В соответствии с этим, простой анализ дифракционных эффектов на электронограммах не позволяет сделать однозначное заключение о выделении T_1 или Ω -фазы при старении сплава В-1469. Для точной идентификации выделившихся фаз нами был использован метод анализа ДОРЭ в сканирующей электронной микроскопии. Его результаты, полученные для более крупных частиц, но с учетом элементного состава и структурного типа фаз, подтвердили сосуществование в состаренном сплаве В-1469 фаз T_1 и Ω с преобладанием фазы T_1 (рисунок 4.3).



■ – Ω (объемная доля 2,9 масс. %), ■ – T_1 (объемная доля 4,1 масс. %)

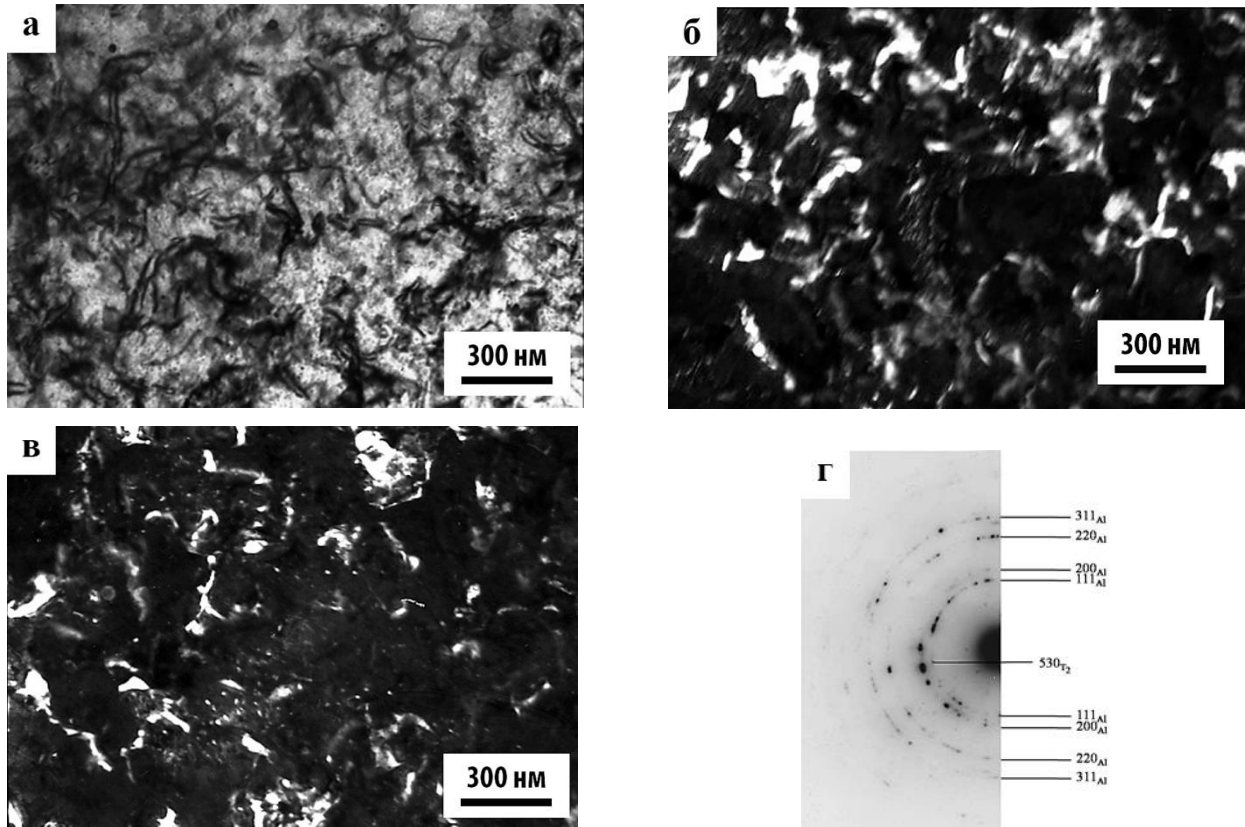
Рисунок 4.3 – Картина распределения фаз T_1 и Ω , полученная методом ДОРЭ, в сплаве В-1469 после отжига при 160 °С, 30 ч

С другой стороны основной упрочняющей фазой практически во всех известных алюминий-литиевых сплавах является атомноупорядоченная по типу $L1_2$ δ' -фаза (Al_3Li) [10]. Снижение содержания Li в сплаве В-1469 (по сравнению со сплавом 1450, в котором оно составляет 2 масс. %) привело к тому, что после искусственного старения частицы δ' -фазы электронно-микроскопически наблюдаются в гораздо меньшем количестве и в виде контраста типа «ряби», то есть очень дисперсны (рисунок 4.2 г). Более крупные частицы размером от 20 до 30 нм, ярко светящиеся на темнопольных изображениях в совпадающих с δ' -рефлексами слабых сверхструктурных рефлексах типа (001), $(110)_{Al_3Zr}$, представляют собой дисперсоиды $Al_3(Zr,Sc)$ (см. рисунок 4.2 г).

4.2 Структура сплава после мегапластической деформации

Структура сплава после деформации $P = 4$ ГПа, $\phi = 2\pi$ рад. После МПД уже на 1 оборот в сплаве наблюдалась нанофрагментированная структура (рисунки 4.4 а–в). Заметим,

что подобная структура нами была обнаружена в сплаве 1450 с комплексной добавкой (Sc и Mg) только после МПД при $P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$ рад [213]. Кольцевой характер распределения рефлексов на соответствующих электронограммах, одна из которых приведена на рисунке 4.4 г, и анализ темнопольных изображений подтверждают наличие в том числе и большеугловых разориентаций фрагментов.



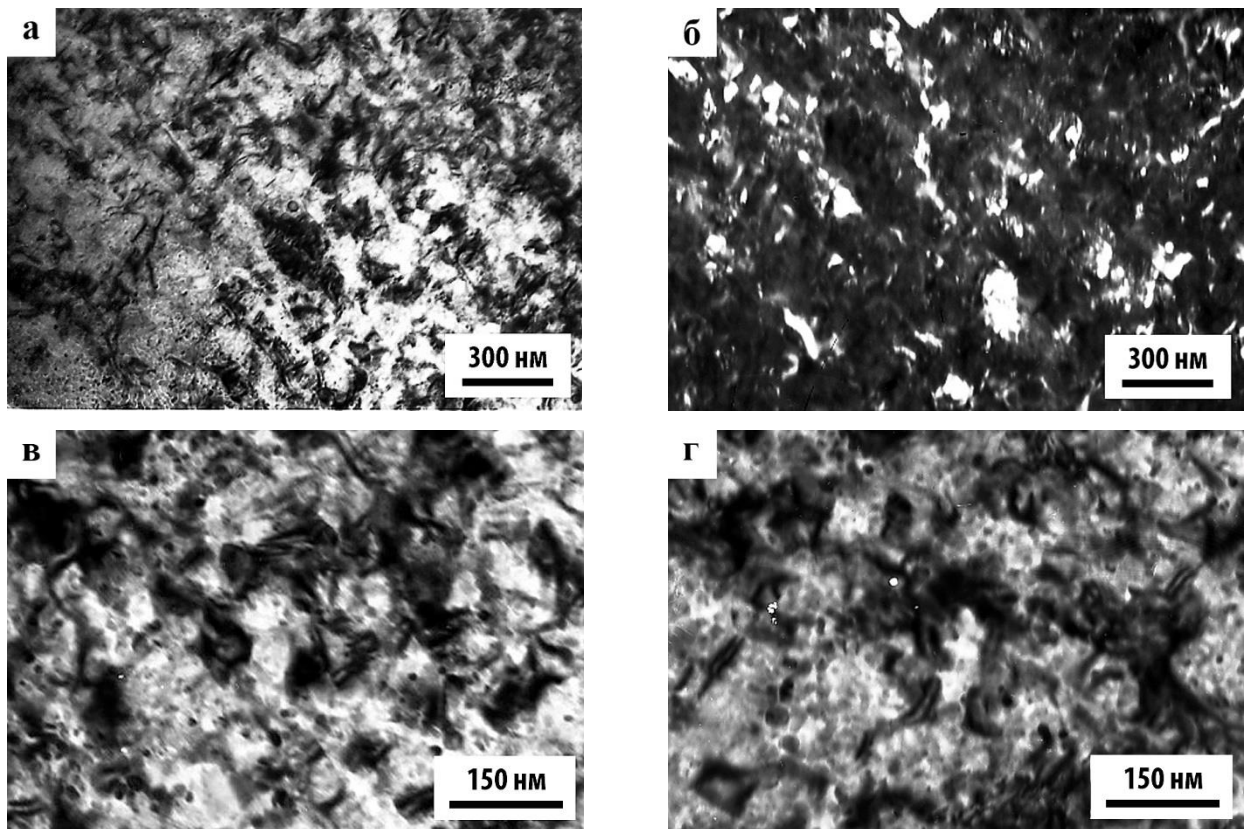
а – светлопольное изображение; б, в – темнопольные изображения в близких рефлексах $(530)_{T_2}$, $(111)_{Al}$, $(200)_{Al}$, на которых светятся дисперсные T_2 -частицы, извилистые фрагменты субзерен α -матрицы и рекристаллизованные нанозерна; г – микроэлектронограмма

Рисунок 4.4 – Микроструктура сплава В-1469 после МПД $P = 4$ ГПа, $\varphi = 2\pi$ рад

На представленных светло- и темнопольных изображениях структуры видно, что в деформированном сплаве присутствуют отдельные группы нанофрагментов и разделяющие их протяженные дипольные границы, впервые описанные в работе [215]. Характер этих границ практически не отличался от наблюдаемых в сплаве 1450 после МПД при $P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$ рад. В то же время, структуры этих сплавов имеют ряд различий. К ним можно отнести следующие. Во-первых, в исследуемом сплаве практически сразу после деформации на фоне групп нанофрагментов, объединенных в субмикроструктурные образования, выявлялись отдельные рекристаллизованные нанозерна характерным размером от 20 до 50 нм (см. рисунки 4.4 а, б). Во-вторых, в отличие от сплава 1450, где после МПД была обнаружена высокая плот-

ность вакансионных петель, в сплаве В-1469 наличие петель не установлено. В-третьих, в сплаве В-1469 сразу после деформации (или в ее процессе) произошел распад пересыщенного твердого раствора с преимущественным выделением стабильной фазы T_2 (Al_6Li_3Cu). Об этом свидетельствует наличие достаточно интенсивных рефлексов фазы на микроэлектронogramмах сплава (рисунок 4.4 г) и изображение высокодисперсных частиц фазы на темнопольных снимках (рисунки 4.4 б, в). Видно, что эти частицы зарождались преимущественно гетерогенно на границах нанофрагментов и дипольных границах. Заметим, что в сплаве 1450 явные признаки распада пересыщенного раствора визуализировались через 1 месяц вылеживания после МПД [225].

Структура сплава после деформации $P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$ рад. Увеличение МПД (возрастание угла поворота φ от 2π до 10π рад) оказало влияние на структурно-фазовые превращения в исследуемом сплаве. Так, интенсифицировался процесс рекристаллизации, что проявилось в росте доли рекристаллизованных зерен со средним размером около 50 нм (рисунки 4.5 а–г).



а, в, г – светлопольные изображения; б – темнопольное изображение в близких рефлексах $(530)_{T_2}$, $(111)_{Al}$, $(200)_{Al}$

Рисунок 4.5 – Микроструктура сплава В-1469 после МПД $P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$ рад

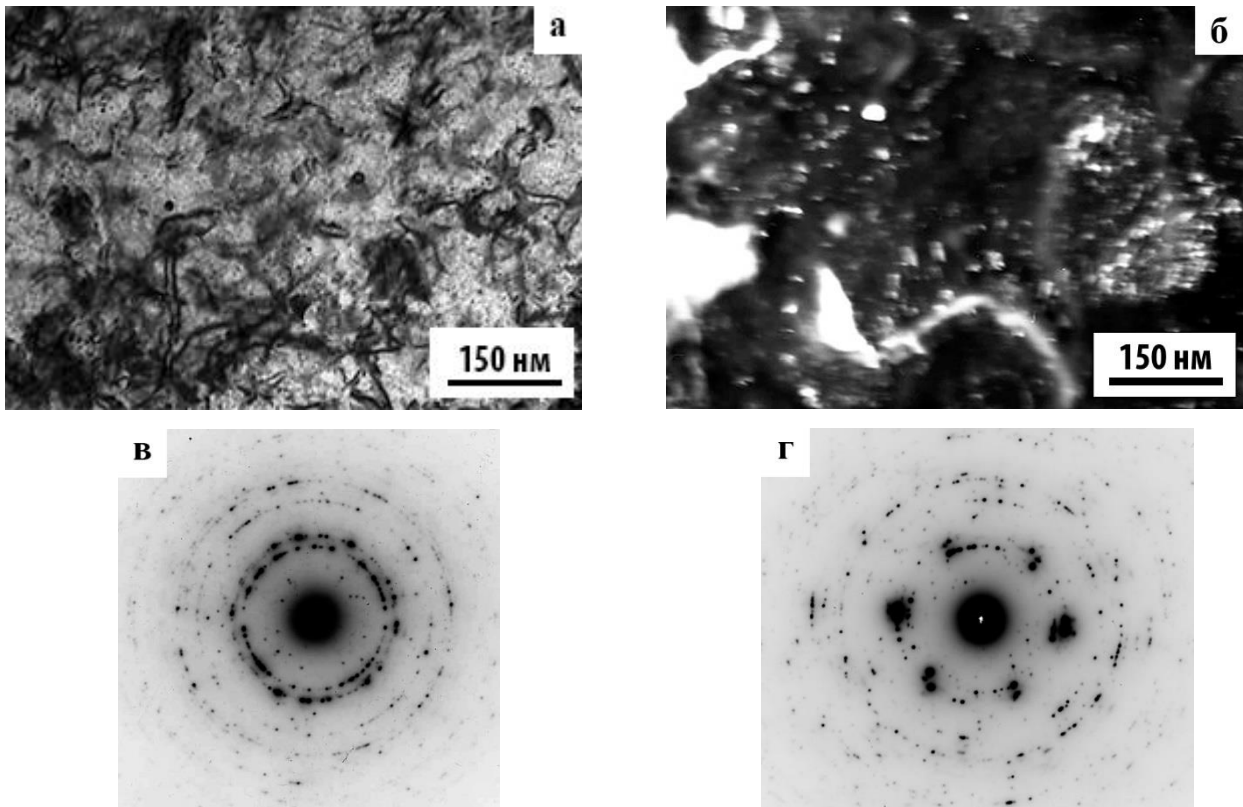
На представленных рисунках видно, что при этом режиме деформации произошло некоторое уменьшение протяженности «оборванных» дипольных границ (см. рисунки 4.4 и 4.5

а, в). В работах [213, 225] мы пришли к выводу, что образование дипольных границ при МПД легированного сплава 1450 является не только результатом деформации, но и механизмом релаксации запасенной при мегапластической деформации энергии, а последующий переход структуры деформированного сплава в более равновесное состояние путем рекристаллизации, очевидно, вызывал снижение их плотности и протяженности. В соответствии с этим, можно полагать, что уменьшение количества наблюдаемых дипольных границ в сильнодеформированном сплаве В-1469 при возрастании числа оборотов от 1 до 5 (соответственно угла φ от 2π до 10π рад) также произошло вследствие активизации процесса динамической рекристаллизации.

Вблизи нанозерен часто выявлялись эффекты дифракционного контраста деформационного происхождения в виде петель или дуг диаметром приблизительно 50 нм и менее. Это свидетельствует о неравновесном упруго искаженном состоянии решетки вблизи границ нанозерен (рисунки 4.5 в, г). Это было показано при анализе природы данного контраста в [225].

Пространственное распределение нано- и субмикро- фрагментов структуры отличалось неоднородностью и «полосчатостью», что следует не только из анализа электронно-микроскопических изображений, представленных, например, на рисунках 4.5 а, б, но и из расположения рефлексов на микроэлектроннограммах (см. рисунки 4.6 в, г). Так, электроннограмма на рисунке 4.6 в иллюстрирует гораздо более плотное распределение рефлексов по так называемым дебаевским кольцам по сравнению с электроннограммой на рисунке 4.6 г.

Возрастание деформации вызвало активизацию распада пересыщенного твердого раствора, что косвенно подтверждается усилением интенсивности рефлексов T_2 -фазы на микроэлектроннограммах сплава (рисунки 4.6 в, г). Анализ светлого- и темнопольных изображений, в частности, приведенных на рисунке 4.6 а, б, выявил некоторое увеличение количества нанодисперсных частиц T_2 -фазы по сравнению с обнаруженными после МПД на $\varphi = 2\pi$ рад. Данные частицы сохраняют высокую степень дисперсности (их диаметр не более 10 нм). Они также зарождались преимущественно гетерогенно на границах нанофрагментов, нанозерен и сохранившихся «обрывках» дипольных границ. Следует отметить, что на темнопольных снимках (рисунки 4.4 б, в, 4.5 б и 4.6 б), кроме частиц T_2 -фазы и дипольных границ всегда наблюдались отдельные нанозерна α -матрицы.



а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в близких рефлексах $(530)_{T_2}$, $(111)_{Al}$, $(200)_{Al}$; в, г – типичные микроэлектроннограммы, полученные с различных участков сплава

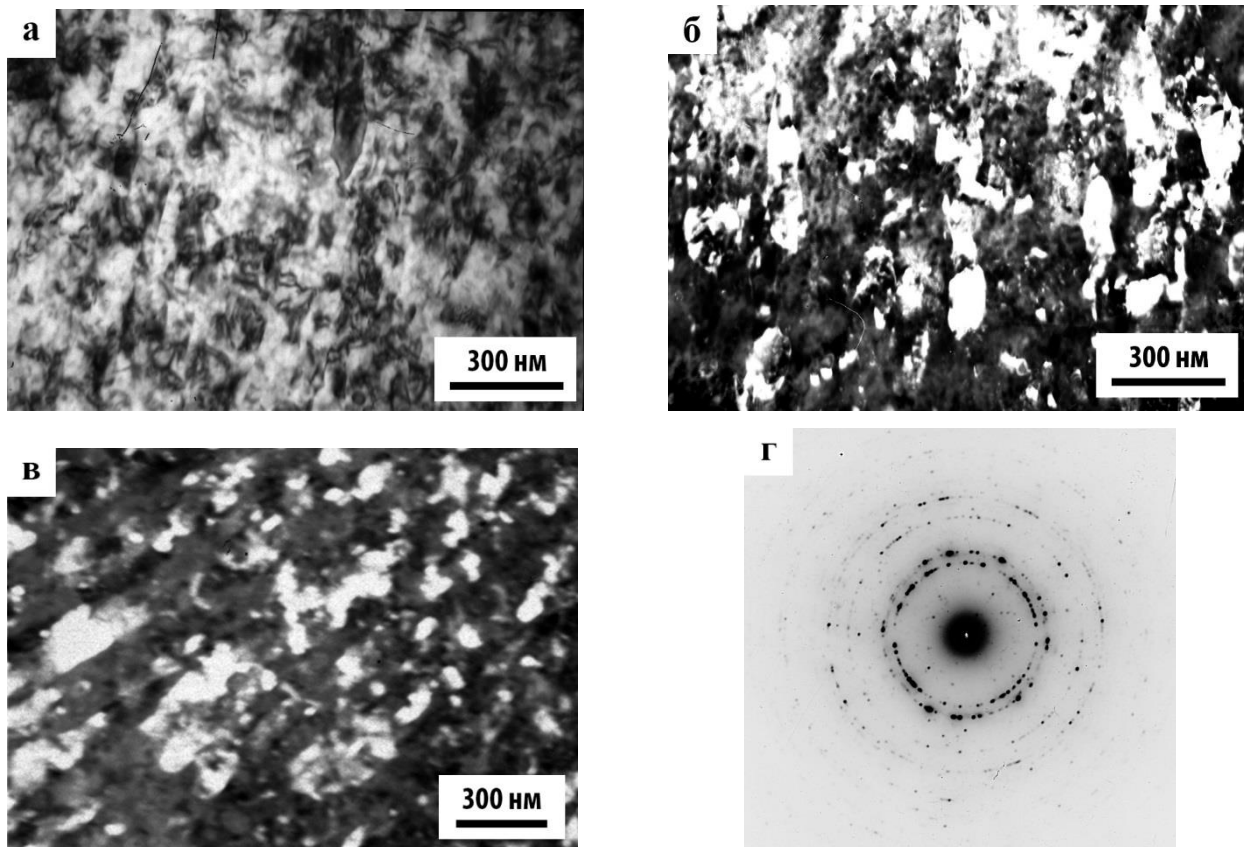
Рисунок 4.6 – Микроструктура сплава В-1469 после МПД $P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$ рад

Структура сплава после деформации $P = 4$ ГПа, $\varphi = 20\pi$ рад. Дальнейшее увеличение МПД привело к заметному возрастанию доли рекристаллизованной структуры с размером рекристаллизованных нанозерен в основном от 50 до 100 нм и больше (рисунки 4.7 а–в). Этот процесс сопровождался практически полным исчезновением дипольных границ (рисунки 4.7 а, в). Таким образом, ещё раз было подтверждено, что основной причиной появления дипольных границ являлось образование высокоэнергетического сильнофрагментированного состояния материала при МПД. Его переход в более низкоэнергетическое состояние в процессе рекристаллизации привел к их исчезновению и формированию иной структуры, состоящей в основном из равноосных нанозерен, а также более крупных СМК- зерен анизотропной, удлиненной формы (см. рисунки 4.7 а–в).

Очевидно, что образовавшаяся в процессе МПД в основном рекристаллизованная структура осталась неравновесной. Это подтверждается не только ее наномасштабом, но и сохранением на светлопольных изображениях сильнодеформированного сплава, особенно вблизи нанозерен, отчетливых эффектов дифракционного контраста деформационного происхождения, имеющего форму петель или дуг диаметром более 50 нм (рисунок 4.7 а).

Данные эффекты наблюдались также и после других режимов МПД, что обсуждалось ранее (рисунки 4.6 а, б).

Важно еще раз отметить, что как на светло-, так и на темнопольных снимках были видны области нанозерен, чередующиеся с более крупными, как правило, вытянутыми в одном из общих направлений рекристаллизованными СМК- зернами (см. рисунки 4.7 а–в). Можно предположить, что анизотропия их формы обусловлена особым механизмом рекристаллизации *in situ*, заключающимся в «слиянии» нанофрагментов с малоугловой разориентацией, расположенных вдоль первичных полос деформации. Однако, это не привело к появлению заметной кристаллографической текстуры, поскольку на электронограммах расположение острых «точечных» рефлексов от нанокристаллитов и более крупных СМК- зерен оставалось плотным и сравнительно однородно распределенным по так называемым «кольцам» брэгговских отражений. Одна из таких типичных микроэлектронограмм, представленная на рисунке 4.7 г, иллюстрирует картину равномерного распределения рефлексов по брэгговским «кольцам».



а – светлопольное изображение; б, в – темнопольные изображения в близких рефлексах $(530)_{Ti_2}$, $(111)_{Al_1}$, $(200)_{Al_1}$; г – микроэлектронограмма

Рисунок 4.7 – Микроструктура сплава В-1469 после МПД $P = 4$ ГПа, $\varphi = 20\pi$ рад

Возрастание МПД при увеличении угла поворота до $\varphi = 20\pi$ рад не подавило процесс выделения фазы T_2 . В этом случае размер частиц фазы достигал 15 нм (рисунки 4.7 б, в), и они зарождались преимущественно гетерогенно на границах нанозерен. Выделение стабильной фазы T_2 на границах нанозерен указывает на то, что рекристаллизация сплава и распад пересыщенного твердого раствора происходили одновременно.

Сопоставление результатов данной работы и работы [199] позволило предположить, что некоторые особенности структурного состояния сплава В-1469 после МПД связаны с присутствием в сплаве добавки серебра. В работе [199] было обнаружено, что добавка 0,2 % Ag оказывает эффективное влияние на структуру и свойства длительно естественно-состаренных сплавов Al-Mg. На основании изучения кинетики распада пересыщенного твердого раствора и образования и развития вакансионных петель в сплавах Al-Mg (легированном Ag и без его добавки) авторы пришли к выводу, что атомы серебра захватывают вакансии в α -матрице, образуя с ними комплексы, служащие центрами зарождения выделений (в данном случае зон Гинье-Престона с упорядоченной структурой). Взаимодействие атомов серебра с вакансиями, основываясь на существующих литературных данных, объясняется весьма высокой энергией связи между ними.

В соответствии с вышеизложенным, отсутствие (либо незначительное количество) вакансионных петель в сплаве В-1469 после МПД и, особенно, изменение механизма и кинетики распада пересыщенного твердого раствора (ускорение кинетики низкотемпературного выделения фазы T_2 вместо δ' -фазы) по сравнению со сплавом 1450, несмотря на большее пересыщение последнего основными легирующими компонентами, можно объяснить взаимодействием атомов Ag с вакансиями, по-видимому, в значительной степени блокирующим так называемую зонную стадию образования δ' -частиц, контролируемую избыточными вакансиями.

4.3 Механические свойства сплава после мегапластической деформации

Образование в сплаве В-1469 при МПД наноструктурного состояния привело к повышению его микротвердости на 40–50% (в зависимости от режима МПД), а также приведенного модуля упругости E на 10 % по сравнению со значениями, характерными при обработке сплава на максимальную прочность и твердость (закалка, старение 160 °С, 30 ч) (таблица 4.1). При этом средняя величина пластичности снизилась на 6–7%.

Таблица 4.1 – Механические свойства сплава В-1469 после МПД

Обработка	Твердость			Приведенный модуль E, ГПа	Пластичность	Показатель жесткости, НГГ/Е
	НМ, ГПа	НГГ, ГПа	По Виккерсу, ГПа			
МПД $\varphi = 2\pi$	2,10±0,04	2,79±0,06	2,58±0,05	76±1	0,76±0,01	0,0368±0,0002
МПД $\varphi = 10\pi$	2,38±0,04	3,16±0,05	2,93±0,04	82±3	0,74±0,02	0,0388±0,0006
МПД $\varphi = 20\pi$	2,26±0,04	3,01±0,03	2,78±0,03	81±1	0,76±0,01	0,0355±0,0002
Закалка и старение 160 °С, 30 ч (МК-структура)	1,57±0,06	1,97±0,07	1,82±0,06	73±1	0,81±0,01	0,0272±0,0008

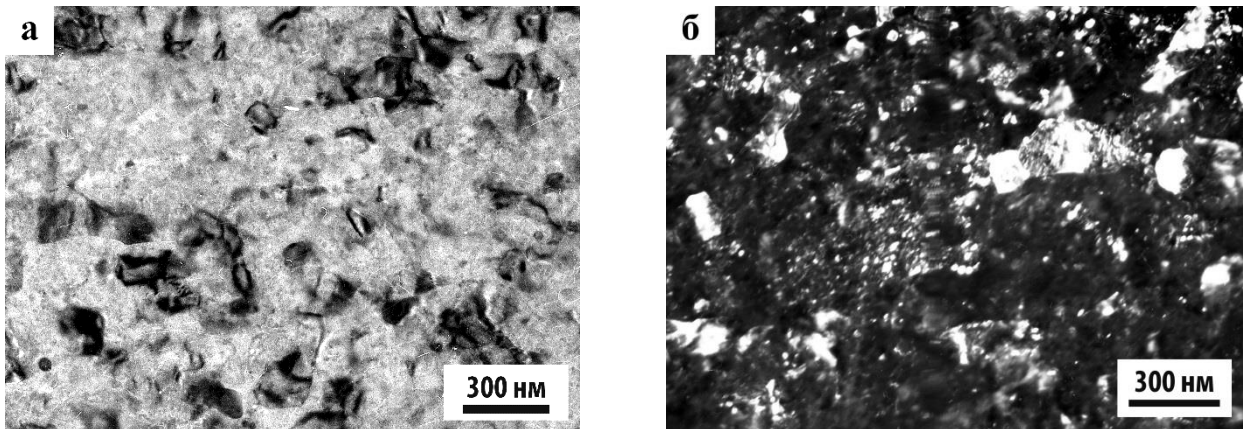
Рост числа оборотов при МПД (от 1 до 5), как показали результаты измерения механических свойств, обеспечил вначале сильное упрочнение сплава, а после 10 оборотов, напротив, некоторое разупрочнение. Меньшие величины прироста прочности и снижения пластичности в сплаве В-1469 после МПД, по сравнению со сплавом 1450, мы связываем с развитием динамической рекристаллизации и меньшим вкладом в упрочнение гетерогенного распада твердого раствора, что, очевидно, приводит к относительному снижению прочностных и повышению пластических характеристик.

Из анализа структуры и свойств сплава, деформированного на 10 оборотов, следует вывод о том, что одновременное протекание при нанофрагментации еще двух взаимосвязанных процессов (динамической рекристаллизации и распада пересыщенного твердого раствора) оказало вполне определенное влияние на его механические свойства. Активизация рекристаллизации, являющейся эффективным способом релаксации упругих напряжений, привела к меньшему увеличению прочности и повышению пластичности по сравнению с только нанофрагментированным состоянием. Однако, при этом инициировался процесс распада пересыщенного твердого раствора с выделением дисперсных стабильных фаз, что, напротив, должно несколько повысить прочность и снизить пластичность. Таким образом, относительно умеренная зависимость механических свойств от режима МПД явилась следствием суммарного влияния этих структурно-фазовых превращений на механические свойства сплава.

4.4 Структура сплава после мегапластической деформации и изотермического отжига

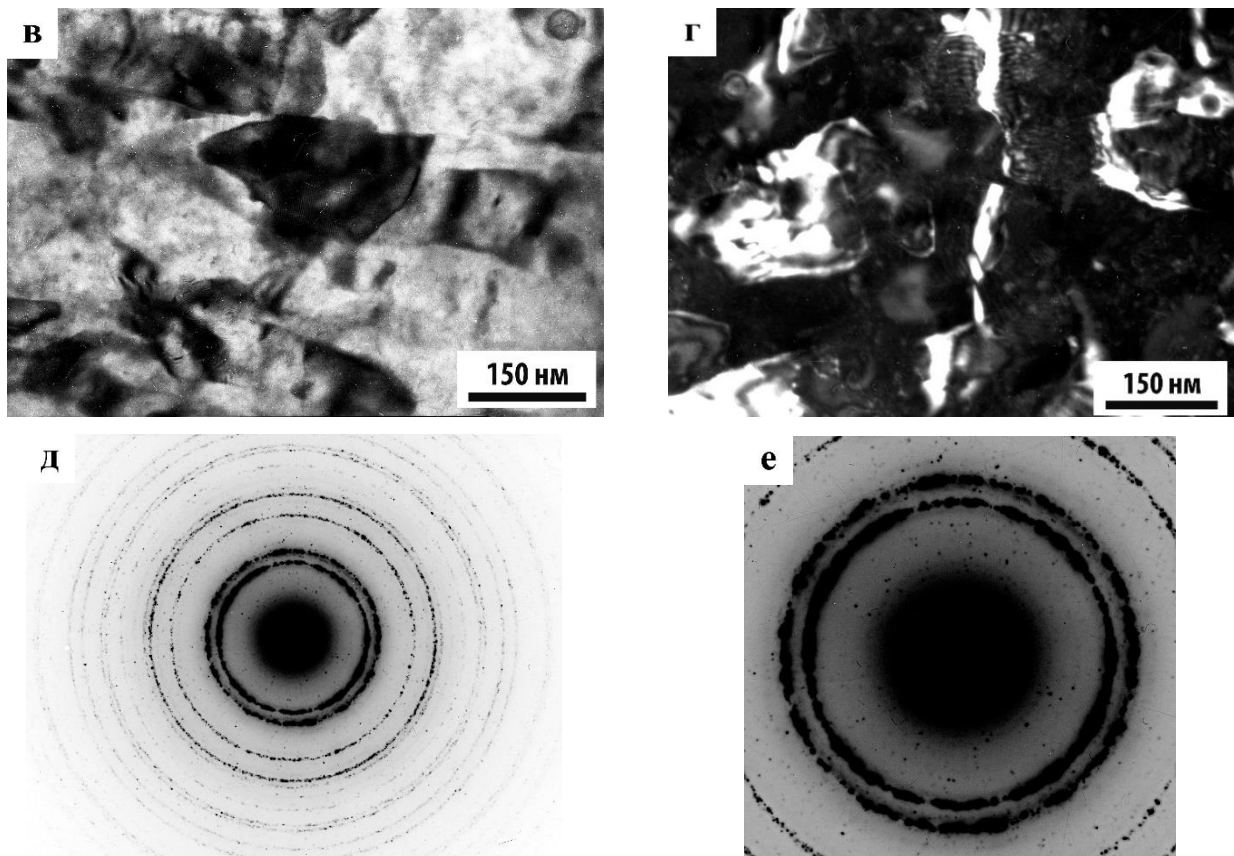
Структурные превращения. Проведенное электронно-микроскопическое исследование показало, что отжиг при 150 °С в течение 15 ч привел к образованию НК- структуры в сильнодеформированном сплаве. Ее дисперсность и однородность возрастали с увеличением МПД. Так, после МПД под давлением $P = 4$ ГПа на угол кручения $\varphi = 2\pi$ рад и отжига размеры нанозерен преимущественно варьировались в диапазоне от 30 до 100 нм (рисунок 4.8 а–г), на угол $\varphi = 10\pi$ рад – от 40 до 80 нм (рисунки 4.9 а–г), на угол $\varphi = 20\pi$ рад – от 30 до 50 нм (рисунки 4.10 а–д).

Сопоставление структур сплава В-1469 в отожженном и деформированном состояниях показало, что характер сформировавшейся при отжиге НК- структуры определялся в значительной степени исходными структурными особенностями сильнодеформированного сплава, демонстрируя структурную наследственность. Так, приведенная на рисунке 4.8 НК- структура после МПД при $P = 4$ ГПа, $\varphi = 2\pi$ рад и отжига образовалась в результате преобразования нанофрагментированной полосовой субструктуры с характерными размерами отдельных нанофрагментов около 30 нм, наряду с которыми выявлялись отдельные рекристаллизованные нанозерна размером от 30 до 50 нм (см. рисунок 4.4). Очевидно, что неоднородность деформированной структуры явилась причиной наблюдаемой разнотерности, образовавшейся при отжиге после МПД структуры сплава (рисунки 4.8 а, б, г).



а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в близких рефлексах $(530)_{T_2}$, $(111)_{Al}$, $(200)_{Al}$, на которых светятся дисперсные T_2 -частицы, извилистые фрагменты субзерен α -матрицы и рекристаллизованные нанозерна

Рисунок 4.8 – Микроструктура сплава В-1469 после МПД ($P = 4$ ГПа, $\varphi = 2\pi$ рад) и отжига при 150 °С, 15 ч

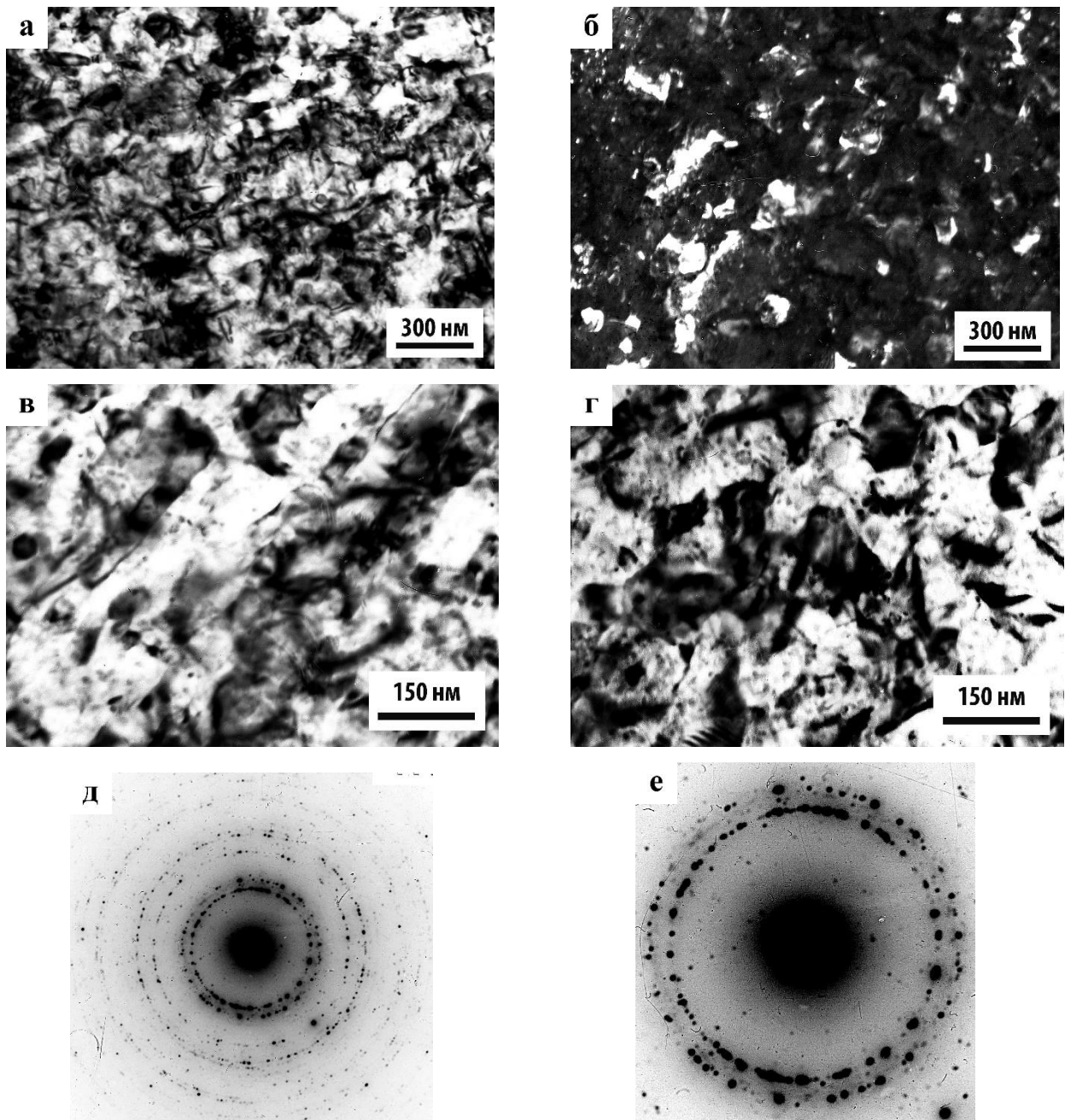


б – светлопольное изображение; г – темнопольное изображения в близких рефлексах $(530)_{T_2}$, $(111)_{Al}$, $(200)_{Al}$; д – микроэлектроннограмма; е – увеличенная область внутри первого кольца микроэлектроннограммы

Рисунок 4.8 – Продолжение

На рисунках видно, что в сплаве присутствовали в большом количестве НК- зерна, и редко расположенные СМК- зерна (рисунки 4.8 в, г). Последние, в свою очередь, внутри имели субзеренное строение с малоугловой разориентацией (см. рисунок 4.8 г). На микроэлектроннограммах наблюдалось кольцевое распределение «острых» точечных рефлексов α -матрицы и выделившихся фаз без заметной кристаллографической текстуры (рисунки 4.8 д, е).

Отжиг после МПД при $P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$ рад привел к формированию более однородной в основном НК- структуры (рисунки 4.9 а–г). Это стало результатом превращения существовавшей в исходном деформированном состоянии иной более стабилизированной и однородной по размерам структуры, состоявшей из смеси деформационных нанофрагментов и динамически рекристаллизованных нанозерен, количество и размеры которых были соизмеримы и составляли в основном от 40 до 80 нм. Размеры нанозерен, образовавшихся в процессе рекристаллизации при отжиге, при некоторой тенденции к росту отдельных более крупных, остались практически на том же уровне, что и после МПД. Микроэлектроннограммы имели кольцевое распределение точечных рефлексов (рисунки 4.9 д).



а, в, г – светлопольные изображения; б – темнопольное изображение в близких рефлексах $(530)_{\text{Ti}}$, $(111)_{\text{Al}}$, $(200)_{\text{Al}}$; д – микроэлектроннограмма; е – увеличенная область внутри первого кольца микроэлектроннограммы

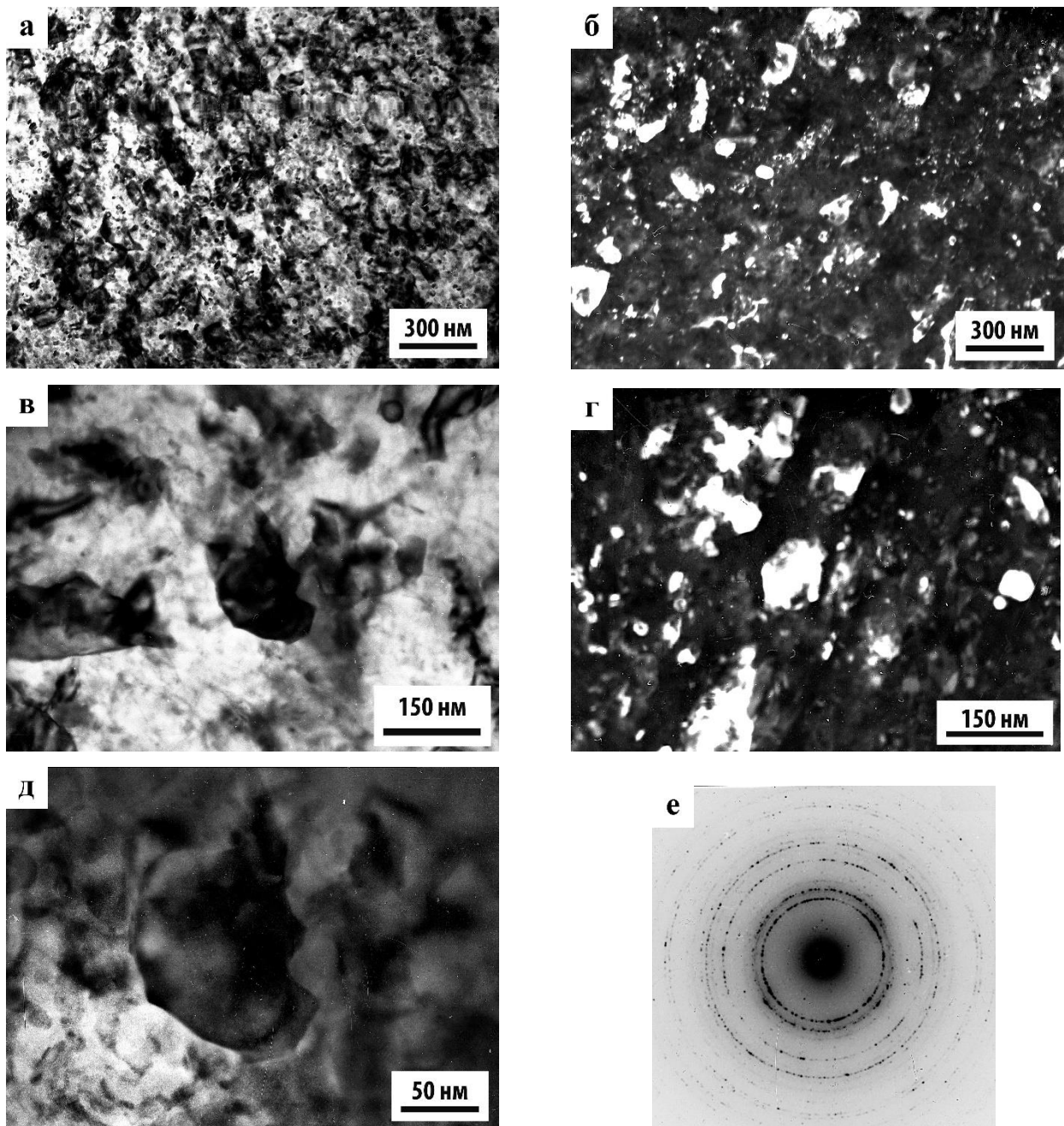
Рисунок 4.9 – Микроструктура сплава В-1469 после МПД ($P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$ рад) и отжига при 150°C , 15 ч

Еще более однородная и дисперсная НК- структура наблюдалась в отожженном сплаве после МПД $P = 4$ ГПа, $\varphi = 20\pi$ рад (рисунки 4.10 а, б). Первоначально образовавшиеся при МПД динамически рекристаллизованные нанозерна размером от 30 до 50 нм занимали почти весь объем деформированного образца, и последующий отжиг практически не изменил их размеров (рисунки 4.10 в–д). Более крупные СМК- зерна представляли собой «конгломераты»

НК-блоков с малоугловой разориентацией (см. рисунки 4.10 в–д). Как и для рассмотренных выше режимов предварительной деформации на микроэлектрограммах наблюдалось кольцевое распределение рефлексов (ср. рисунки 4.9 д и 4.10 е).

Существующие в отожженном сплаве нанозерна независимо от режима МПД обладали различной разориентацией, в том числе и высокоугловой. На это указывал кольцевой характер точечных рефлексов на всех электрограммах (рисунки 4.8 д, е, 4.9 д, е, 4.10 е) и анализ темнопольных изображений. Исследование показало, что при отжиге произошло увеличение углов разориентации между НК-зернами, сопровождаемое спрямлением границ отдельных нанозерен. Вместе с тем, сохранялись нанозерна и с неравновесными выпукло-вогнутыми границами, количество которых уменьшалось при увеличении предварительной деформации (возрастании угла кручения φ от 2π до 20π рад) (см. рисунки 4.8 в, г, 4.9 в, г, 4.10 в–д). Очевидно, что границы с выпукло-вогнутой формой не являются равновесными и обладают повышенной энергией [226]. Однако, увеличение исходной МПД активизировало переход алюминиевого сплава при отжиге в более равновесное рекристаллизованное в основном НК-состояние. Этот вывод подтверждался и тем, что при возрастании угла кручения на светло- и темнопольных изображениях структуры отожженного сплава начинал исчезать контраст в виде петель и дуг вблизи границ нанозерен. При исследовании структуры подвергнутого МПД сплава марки 1450 мы заключили, что данный контраст имеет деформационное происхождение, а его возникновение вблизи выпукло-вогнутых границ нанозерен вызвано полями упругих напряжений [214, 225].

Эволюция структуры сплава В-1469 после МПД при отжиге в более равновесное состояние также подтверждалась полным исчезновением существовавших в деформированном состоянии (см. рисунок 4.4) так называемых «дипольных» границ (ср. рисунки 4.8 а, 4.9 а, 4.10 а). Известно, что такие границы могут образовываться в металлах и сплавах при больших пластических деформациях [215]. Изучение эволюции дипольных границ при МПД и последующем отжиге в алюминий-литиевом сплаве 1450 позволило сделать вывод, что они способствовали релаксации запасаемой при МПД энергии, а их исчезновение обусловлено переходом сплава в более равновесное рекристаллизованное состояние [220, 225, 226].



а, в, д – светлопольные изображения; б, г – темнопольные изображения в близких рефлексах $(530)_{T2}$, $(111)_{Al}$, $(200)_{Al}$; е – микроэлектроннограмма

Рисунок 4.10 – Микроструктура сплава В-1469 после МПД ($P = 4$ ГПа, $\varphi = 20\pi$ рад) и отжига при 150 °С, 15 ч

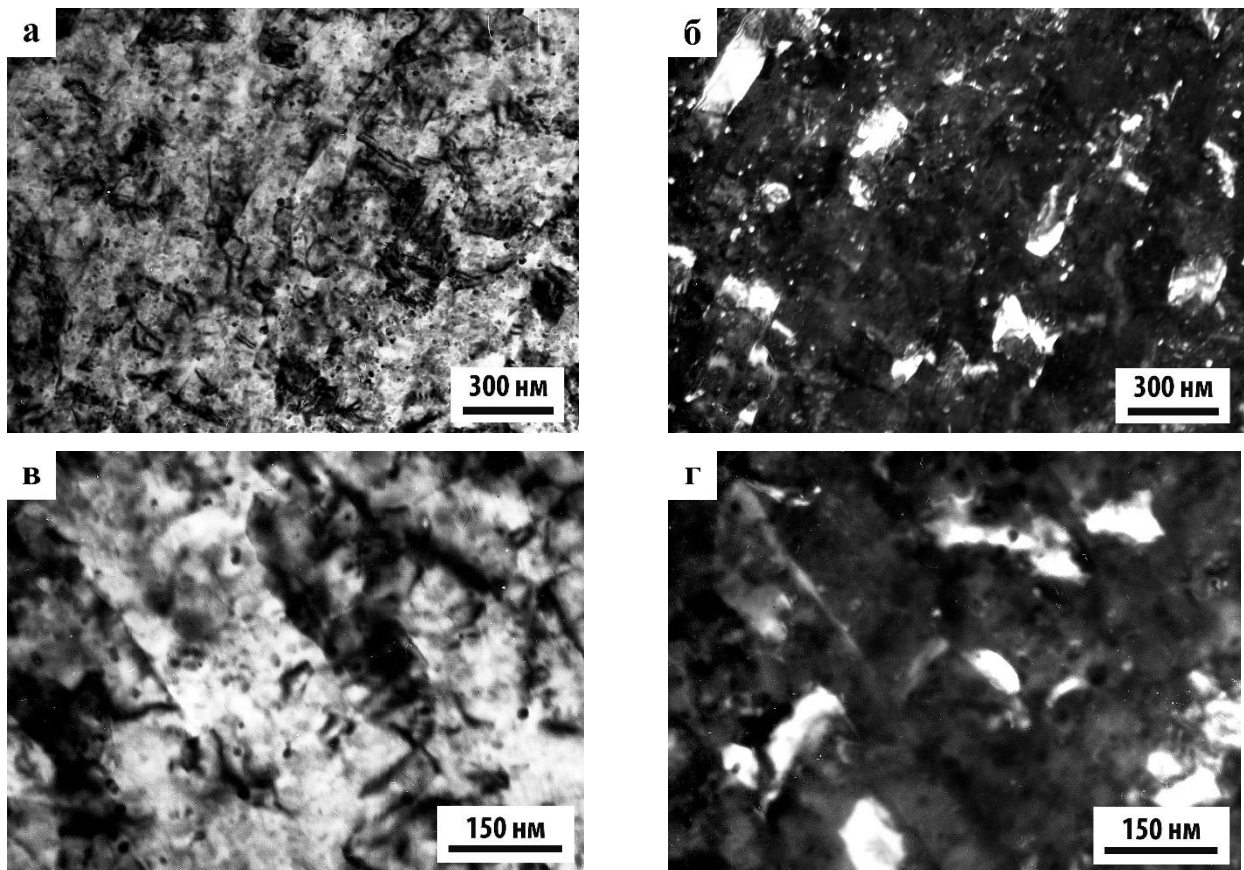
Характерной особенностью структуры сплава В-1469 после отжига также являлось отсутствие дислокационных вакансионных петель, несмотря на то, что, в соответствии с [216], рекристаллизационные процессы в НК- материалах сопровождаются резким повышением плотности избыточных вакансий и нередко появлением петель. Это подтвердили выполненные электронно-микроскопические исследования отожженного сплава (рисунки 4.8–4.10). Отсутствие вакансионных петель может быть связано с наличием большой протяженности

границ и субграниц – стоков вакансий, взаимодействием избыточных вакансий с находящимися в твердом растворе атомами Ag и Mg (фаз, содержащих Ag, в подвергнутом МПД сплаве не обнаружено [220]). Правомерность данного объяснения подтверждалась многочисленными исследованиями влияния серебра и магния на структуру и свойства алюминиевых сплавов, анализ которых был приведен в [227]. В них отмечалась тенденция атомов серебра и магния взаимодействовать с избыточными вакансиями и между собой, благодаря чему изменялась кинетика распада пересыщенного твердого раствора при старении и повышались прочностные характеристики этих сплавов, что и послужило причиной их легирования серебром и магнием. Заметим, что в сплаве 1450, который не содержал добавки Ag, рекристаллизационные процессы при вылеживании и низкотемпературном отжиге сопровождались образованием достаточно большого числа вакансионных петель [213, 214, 225].

Фазовые превращения. Отжиг сильнодеформированного сплава В-1469 не вызвал заметного изменения его фазового состава. Как и после МПД [220], на электронограммах выявлялись рефлексы фазы T_2 (рисунки 4.8 е, 4.9 е, 4.10 е), а на темнопольных изображениях в этих рефлексах – мелкодисперсные частицы (рисунки 4.8 б, г, 4.9 б, 4.10 б, г). Видно, что эти высокодисперсные частицы зарождались преимущественно гетерогенно на границах нанозерен. Увеличение МПД при возрастании угла φ от 2π до 20π рад способствовало росту размера частиц при отжиге от 5 до 15 нм, при некотором возрастании суммарной плотности распределения выделений с учетом появления еще и гомогенно зародившихся в теле СМК- и НК- зерен частиц (рисунки 4.8 в, 4.9 б, 4.10 б, г). Действительно, помимо частиц, выделившихся на границах нанозерен, в отдельных участках были обнаружены частицы T_2 , выделившиеся в их объеме (см., например, рисунки 4.9 в, г). Размер таких частиц не превышал нескольких нанометров. Таким образом, в сплаве В-1469, подвергнутом МПД и последующему низкотемпературному отжигу, частицы стабильной T_2 -фазы сохранили высокую степень дисперсности. Скорее всего, это обусловлено наличием большой протяженности благоприятных для их гетерогенного зарождения границ и субграниц нанозерен и нанофрагментов. С другой стороны, очевидно, что их присутствие оказывало барьерное действие на рост нанозерен при отжиге.

Изотермические кривые микротвердости сплава В-1469. Измерения микротвердости проводили на образцах толщиной 2 мм, деформированных на 3 и 24 оборота, что примерно соответствовало режимам деформации образцов толщиной 0,2 мм на 1 и 10 оборотов. Правомерность данного сопоставления была подтверждена сравнением структур МПД-образцов различного размера. На рисунках 4.8, 4.10 и 4.11 представлены типичные электронно-микроскопические изображения сплава В-1469 после отжига $150\text{ }^\circ\text{C}$, 15 ч, предварительно подвергнутого МПД на тонких образцах (рисунки 4.8, 4.10 – толщина 0,2 мм) или толстых образцах (рисунок 4.11 – толщина 2 мм) при $P = 4\text{ ГПа}$ на углы вращения $\varphi = 2\pi$ рад (рисунки

4.8 а, б) и 20π рад (рисунки 4.10 в, г) и $\varphi = 6\pi$ рад (рисунки 4.11 а, б) и 48π рад (рисунки 4.11 в, г). Из сравнения изображений типичных структур сплава можно видеть, что они характеризуются близкими размерами элементов структуры и качественно подобными морфологическими признаками: следы исходной полосовой субструктуры, НК- зеренная структура, гомогенно и гетерогенно распределенные частицы Т₂-фазы (что особенно выявляется на темнопольных изображениях).



а, б – $P = 4$ ГПа, $\varphi = 6\pi$ рад; в, г – $P = 4$ ГПа, $\varphi = 48\pi$ рад; а, в – светлопольные изображения;

б, г – темнопольные изображения в близких рефлексах $(530)_{T_2}$, $(111)_{Al}$, $(200)_{Al}$

Рисунок 4.11 – Микроструктуры образцов сплава В-1469 после различных режимов МПД и отжига при $150\text{ }^\circ\text{C}$, 15 ч

На рисунке 4.12 представлены зависимости микротвердости от времени отжига при $150\text{ }^\circ\text{C}$ сплава В-1469 после МПД. Было обнаружено, что после двух используемых режимов МПД в течение отжига микротвердость изменялась не монотонно. Имели место два минимума на каждой из кривых. В обоих случаях ($n = 3$ оборота и $n = 24$ оборота) первый минимум на начальной стадии изотермического отжига достигался через $(0,75...1)$ час, а второй – после отжига в течение 3 часов. Такое поведение твердости, очевидно, обусловлено происходящими структурными и фазовыми превращениями.

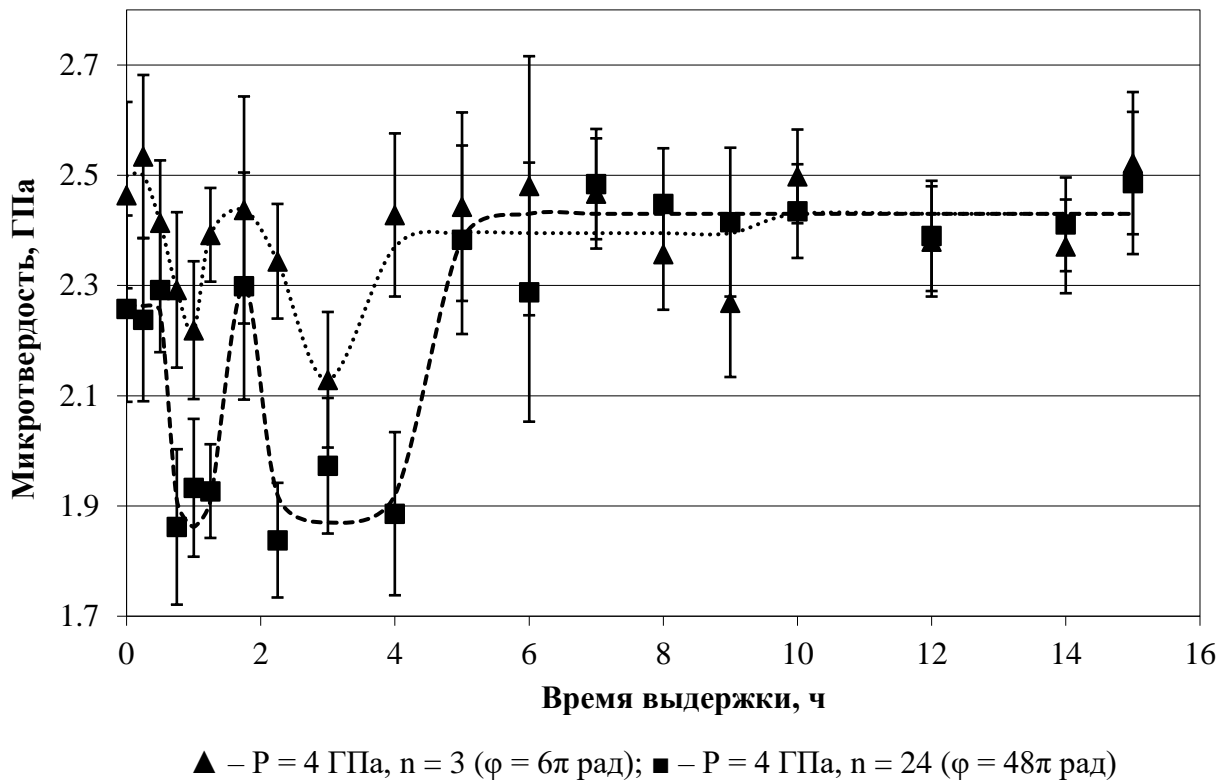


Рисунок 4.12 – Зависимость микротвердости от времени отжига при 150 °С сплава В-1469 после МПД

Из многочисленных статей, в том числе [3], известно, что в стареющих алюминиевых сплавах с обычной МК- структурой падение прочностных характеристик на начальных этапах высокотемпературного старения после состоявшегося низкотемпературного старения вызвано явлением возврата, заключающимся в полном или частичном растворении возникших при низкотемпературном старении зон Гинье-Престона или метастабильных фаз. В соответствии с этим, первый минимум твердости на кривых «микротвердость - время отжига» мы также связали с фазовым возвратом, который в данном сплаве возможен наряду с возвратом деформационных дефектов (или отдыхом). Возврат испытали образцы, подвергнутые МПД, содержащие метастабильные частицы высокой степени дисперсности (δ' - и T_2 -фазы), размер которых меньше критического для данной температуры отжига. Увеличение степени возврата (минимума микротвердости) с ростом МПД (величины угла φ от 6π до 48π рад), по-видимому, может быть связано, как с растворением большей объемной доли дисперсных частиц, так и с релаксацией упругих напряжений при отдыхе (повышение МПД приводит к увеличению роли обоих факторов: релаксации напряжений и растворения метастабильных частиц) [220].

Повышение микротвердости после ее первого снижения вызвано активизацией при продолжении отжига процесса выделения фазы T_2 . Второй минимум твердости после 3 ч отжига (см. рисунок 4.12) может быть связан с реализацией статической рекристаллизации,

сопровождающейся релаксацией и ликвидацией накопленных при МПД дефектов. Аналогичные результаты о снижении прочностных характеристик при отжиге после определенного инкубационного периода, вызванном статической рекристаллизацией, в обычных деформированных сплавах с МК- зеренной структурой и в подвергнутых МПД сплавах с нанозеренной (или ультрамелкозернистой) структурой были получены в работах [3, 79, 218]. В исследуемом нами сплаве при используемых режимах МПД микротвердость достигла второго минимального значения после 3 часов отжига. Более глубокое и продолжительное снижение микротвердости после МПД с углом $\varphi = 48\pi$ рад можно объяснить более интенсивной структурной релаксацией внутренних напряжений, так как в этом состоянии их уровень гораздо выше просто за счет большей МПД, хотя микротвердость и нанотвердость несколько ниже (см. таблица 4.1). Отсюда следует, что в стареющих, в том числе, в деформационно стареющих сплавах изменение микротвердости при отжиге после МПД не характеризует кинетику и интенсивность каждого из реализующихся процессов (старения и возврата при ступенчатом старении, отдыха, полигонизации и рекристаллизации) в отдельности, а является интегральной характеристикой всех упрочняющих и разупрочняющих факторов.

Последующий подъем микротвердости при возрастании длительности отжига, очевидно, вызван развитием процесса старения с увеличением объемной доли частиц фазы T_2 , так как иных структурных превращений на этом этапе отжига не обнаружено. Такое заключение согласуется с результатами, приведенными в [218], где было показано, что при нагреве стареющих алюминиевых сплавов с НК- и ультрамелкозернистой структурами упрочнение за счет старения компенсируется разупрочнением, вызванным рекристаллизацией. Дальнейший, более 5 ч, отжиг сплава не повлиял значительно на его микротвердость вплоть до выдержки 15 ч, которая практически восстановилась до исходных, после МПД, величин.

Проведенные электронно-микроскопические исследования структуры и анализ изотермических кривых “микротвердость – время отжига” позволили объяснить причину стабилизации структуры и твердости сильнодеформированного сплава В-1469 при низкотемпературном отжиге. В отожженном сплаве стабильная фаза T_2 существует преимущественно в виде наночастиц, гетерогенно зародившихся на границах нанозерен. Их выделение после возврата предшествовало первичной рекристаллизации и, следовательно, препятствовало миграции границ в течение этого процесса, что обеспечило стабилизацию преимущественно нанофазной и нанокристаллической структуры в результате конкурирующего барьерного эффекта (взаимного блокирования роста частиц избыточной фазы и нанозерен α -матрицы).

4.5 Механические свойства сплава после мегапластической деформации и изотермического отжига

Из измерений механических свойств (нанотвердости, модуля упругости и показателя жесткости) сплава В-1469 в максимально упрочненном МК- состоянии и их сопоставления с его свойствами после МПД следует, что МПД и отжиг 150 °С, 15 ч привели к существенному росту прочностных характеристик при некотором снижении пластичности (таблица 4.2). Заметим, что алюминий-литиевые сплавы отличаются от других алюминиевых конструкционных сплавов более высоким модулем упругости, что значительно расширяет область их использования [3]. Поэтому представляется особенно важным то, что образование в сплаве В-1469 нанофрагментированной, НК- или смешанной НК- и СМК- структур при использовании МПД и, особенно, МПД с последующим отжигом, способствует дальнейшему повышению этой характеристики.

Таблица 4.2 – Механические свойства сплава В-1469 после МПД и отжига

Обработка	Твердость			Приведенный модуль Е, ГПа	Пластичность	Показатель жесткости, НГГ/Е
	НМ, ГПа	НГГ, ГПа	По Виккерсу, ГПа			
МПД $\varphi = 2\pi$, отжиг 150 °С, 15 ч	2,15±0,01	2,82±0,02	2,61±0,02	85±1	0,77±0,01	0,0333±0,0001
МПД $\varphi = 10\pi$, отжиг 150 °С, 15 ч	2,17±0,03	2,88±0,04	2,67±0,03	80±2	0,76±0,02	0,0359±0,0003
МПД $\varphi = 20\pi$, отжиг 150 °С, 15 ч	2,19±0,04	2,88±0,06	2,67±0,05	86±2	0,77±0,01	0,0336±0,0002
Закалка, старение 160 °С, 30 ч (МК-структура)	1,57±0,06	1,97±0,07	1,82±0,06	72,5±0,9	0,81±0,01	0,0272±0,0008

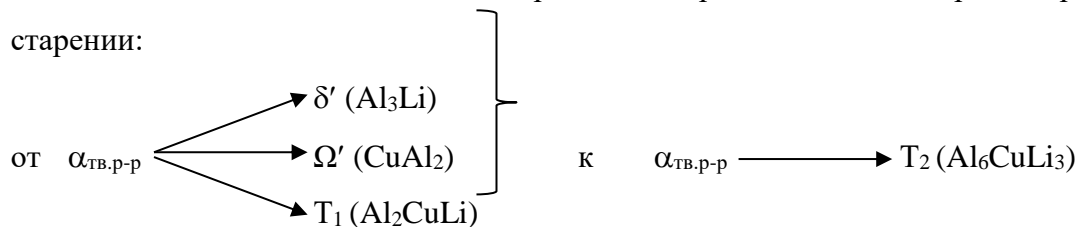
Сохранение в сплаве В-1469 после низкотемпературного отжига характеристик прочности и пластичности на уровне сильнодеформированного состояния, в соответствии с результатами электронно-микроскопического исследования, обусловлено, во-первых, соразмерностью нанофрагментов и нанозерен, возникших при МПД, с нанозернами, которые

эволюционировали при последующем отжиге. Во-вторых, отжиг не вызвал существенных изменений объемной доли стабильной фазы T_2 , ее размеров, формы, локализации и плотности распределения, то есть тех параметров, которые могут оказывать, в том числе, и неблагоприятное влияние на механические свойства.

4.6 Выводы

1. Мегапластическая деформация промышленного многокомпонентного сплава В-1469 оказывает существенное влияние на механизмы и кинетику структурных и фазовых превращений. Так, после 1 оборота кручения под высоким давлением в сплаве образуется преимущественно нанофрагментированная структура, которая в дальнейшем при увеличении числа оборотов до 5 и 10 трансформируется в субмикронанокристаллическую по механизму деформационно-индуцированной динамической рекристаллизации. Степень рекристаллизации зависит от величины мегапластической деформации. Если после 1 оборота кручения под высоким давлением в структуре выявляются лишь отдельные рекристаллизованные нанозерна, то возрастание числа оборотов до 10 приводит к заметному развитию процесса нанорекристаллизации.

2. Эволюция структуры сплава В-1469 от микрокристаллического к субмикронанокристаллическому или нанокристаллическому состоянию приводит к изменению механизма и последовательности распада пересыщенного твердого раствора при старении:



3. Использование мегапластической деформации обеспечивает повышение микротвердости, приведенного модуля упругости и параметра жесткости исследуемого сплава благодаря формированию нанофрагментированной или частично рекристаллизованной нанокристаллической структуры и преимущественно гетерогенному выделению наночастиц фазы T_2 . Повышение этих характеристик сопровождается некоторым снижением пластичности сплава, однако, сохраняющейся на удовлетворительном уровне.

4. Дисперсные деформационно-индуцированные частицы, возникшие в сплаве после мегапластической деформации, при последующем отжиге при $150\text{ }^\circ\text{C}$ частично растворялись, о чем свидетельствовало обнаруженное снижение микротвердости на изотермических кривых «микротвердость – время отжига». Последующее выделение и рост стабильной T_2 -фазы с увеличением времени отжига произошло преимущественно

гетерогенно на многочисленных границах образовавшихся при МПД нанофрагментов и нанозерен в условиях происходившей при этом рекристаллизации, благодаря чему в результате барьерного эффекта подавлялся дальнейший рост нанозерен при продолжении отжига до 15 ч и имело место упрочнение сплава.

5. Низкотемпературный отжиг при 150 °С после мегапластической деформации привел в сплаве В-1469 к формированию в основном нанокристаллической структуры. Увеличение мегапластической деформации привело к некоторому повышению размеров структурных элементов и пространственной однородности, а также к возрастанию равновесности границ нанозерен в результате их спрямления и релаксации упругих напряжений.
6. Отжиг при 150 °С, 15 ч не вызвал значительного изменения механических свойств сплава В-1469, подвергнутого мегапластической деформации. Было обнаружено повышение пластичности и модуля упругости (от 5 до 10 %), сопровождавшееся некоторым снижением твердости (на 5–10 %). Это связано с размерной и фазовой стабилизацией рекристаллизованной ультрамелкозернистой структуры и объемной доли, плотности распределения и размеров частиц «барьерной» фазы T_2 , сохранившихся практически на уровне деформированного состояния после мегапластической деформации.

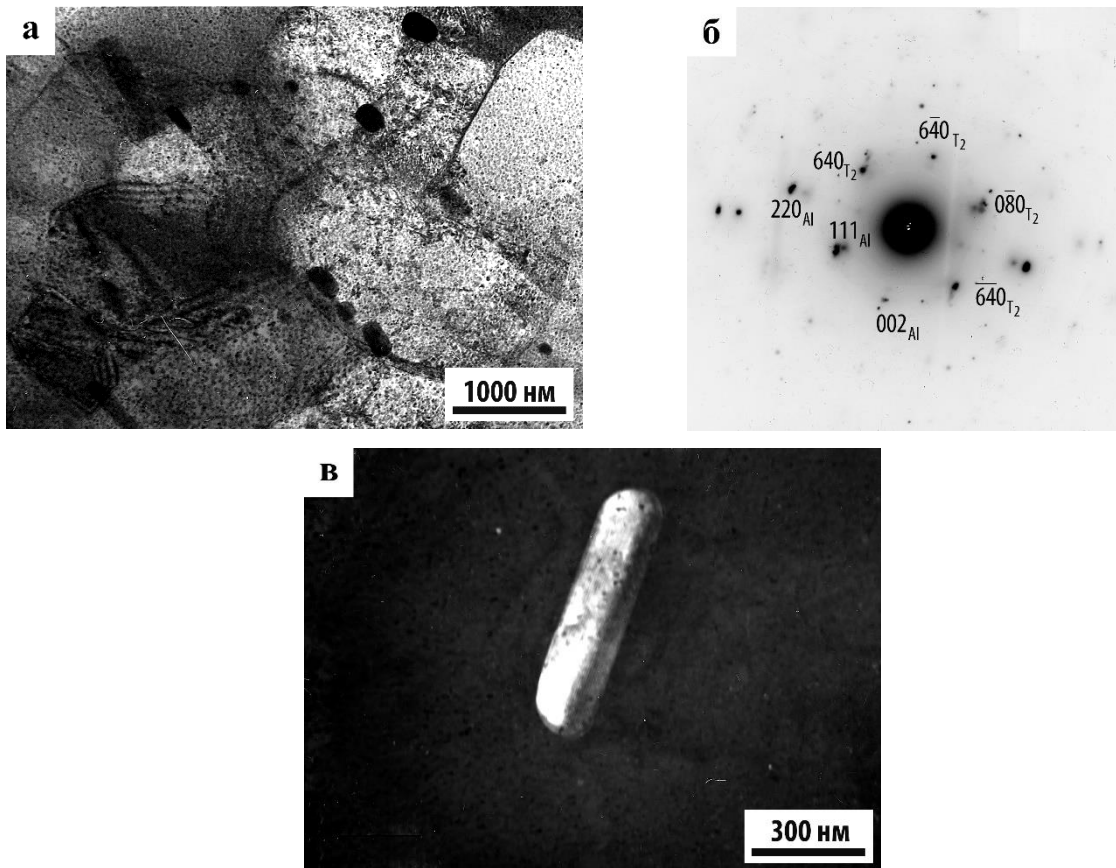
Глава 5 Влияние мегапластической деформации термической обработки на структурные и фазовые превращения в сплаве В-1461

В настоящей главе приводятся результаты исследования влияния МПД и последующей термической обработки на структурные и фазовые превращения сплава В-1461. Также установлена взаимосвязь структурных состояний сплава с его механическими свойствами. По химическому составу сплав В-1461 отличается от сплавов 1450 и В-1469 содержанием основных легирующих компонентов Li и Cu, а также типом малых добавок (см. гл. 2). Результаты данной главы отражены в статьях [229, 230].

5.1 Структура сплава в МК- состоянии

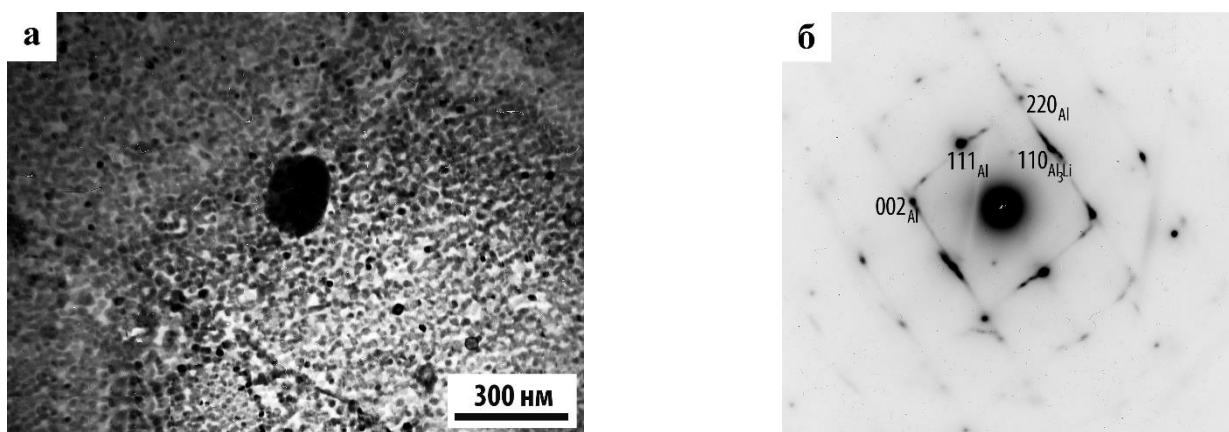
Структура сплава после старения при 160 °С, 32 ч. На электронно-микроскопических изображениях сплава В-1461 после закалки от 530 °С, 15 мин и отжига 160 °С, 32 ч наблюдается развитая зеренно-субзеренная структура с размером субзерен от 2 до 3 мкм (рисунок 5.1 а). На представленном рисунке видно, что в объеме субзерен, а также по их границам присутствуют отдельные крупные интерметаллиды кристаллизационного происхождения равноосной или пластинчатой формы. Средний диаметр равноосных интерметаллидов составляет приблизительно 0,2 мкм, а длина пластин от 0,5 до 0,7 мкм. Интерметаллиды обеих форм, как показал последовательный анализ электронограмм, преимущественно представляют фазу T_2 (Al_5CuLi_3). Помимо матричных отражений, при этом на электронограммах присутствуют интенсивные рефлексы этой фазы (рисунок 5.1 б). Темнопольное изображение одного из таких интерметаллидов демонстрируется на рисунке 5.1 в.

В объеме субзерен выявляются равномерно распределенные дисперсные частицы упрочняющих фаз, выделившиеся при распаде пересыщенного твердого раствора (рисунок 5.2 а). На соответствующих электронограммах наблюдаются сверхструктурные рефлексы типа (001), $(011)_{Al_3Li}$, подтверждающие выделение метастабильной фазы δ' (Al_3Li) с упорядоченной по типу $L1_2$ структурой, и тяжи в направлениях $\langle 111 \rangle_{Al}$ с максимумами интенсивности, центры которых соответствуют, как показал расчет, рефлексам фазы T_1 (Al_2LiCu) (хорошо известно, что фаза T_1 в виде тонких пластин выделяется по плоскостям $\{111\}_{Al}$ [224]) (рисунок 5.2 б). Темнопольные изображения равноосных частиц δ' -фазы диаметром около 5 нм и тонких пластин фазы T_1 длиной от 20 до 30 нм демонстрируются на рисунке 5.2 в, г. Помимо частиц δ' , на рисунке 5.2 в наблюдаются дисперсоиды $Al_3(Zr,Sc)$ диаметром до 10 нм, также имеющие упорядоченную $L1_2$ структуру. Плотность распределения дисперсоидов была незначительной.



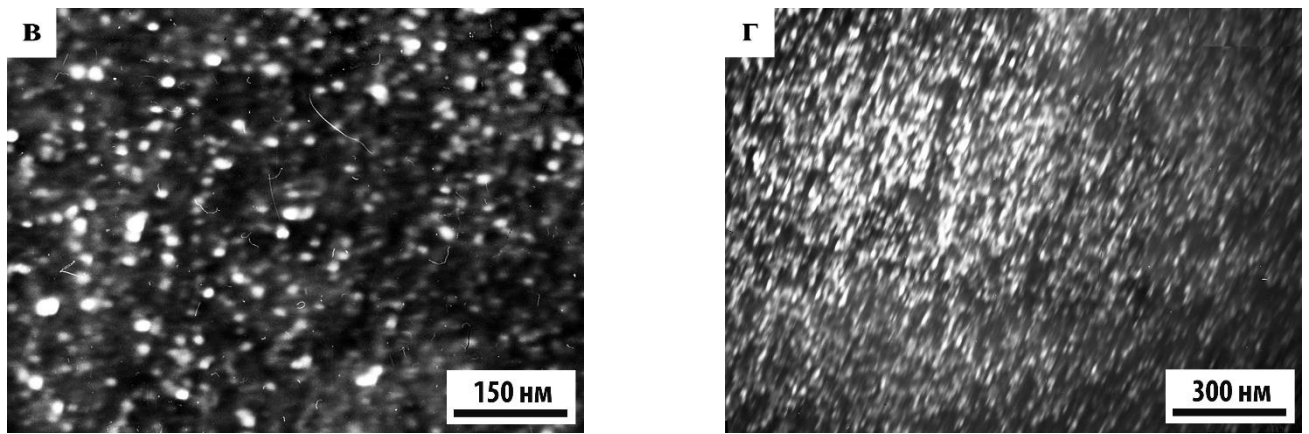
а – светлопольное изображение; б – электронограмма с рефлексами фазы T_2 , ось зоны близкая к $[\bar{1}10]_{Al}$; в – темнопольное изображение в рефлексе $(640)_{T_2}$

Рисунок 5.1 – Микроструктура сплава В-1461 после закалки от 530 °С, 15 мин и искусственного старения при 160 °С, 32 ч



а – светлопольное изображение; б – микроэлектронограмма с рефлексами фаз δ' (сверхструктурными) и T_1 , ось зоны близкая к $[\bar{1}10]_{Al}$

Рисунок 5.2 – Микроструктура сплава В-1461 после закалки от 530 °С, 15 мин и искусственного старения при 160 °С, 32 ч



в, г – темнопольные изображения: в – в сверхструктурном рефлексе $(110)_{\text{Al}_3\text{Li}}$, г – в рефлексе $(112)_{\text{Tl}}$

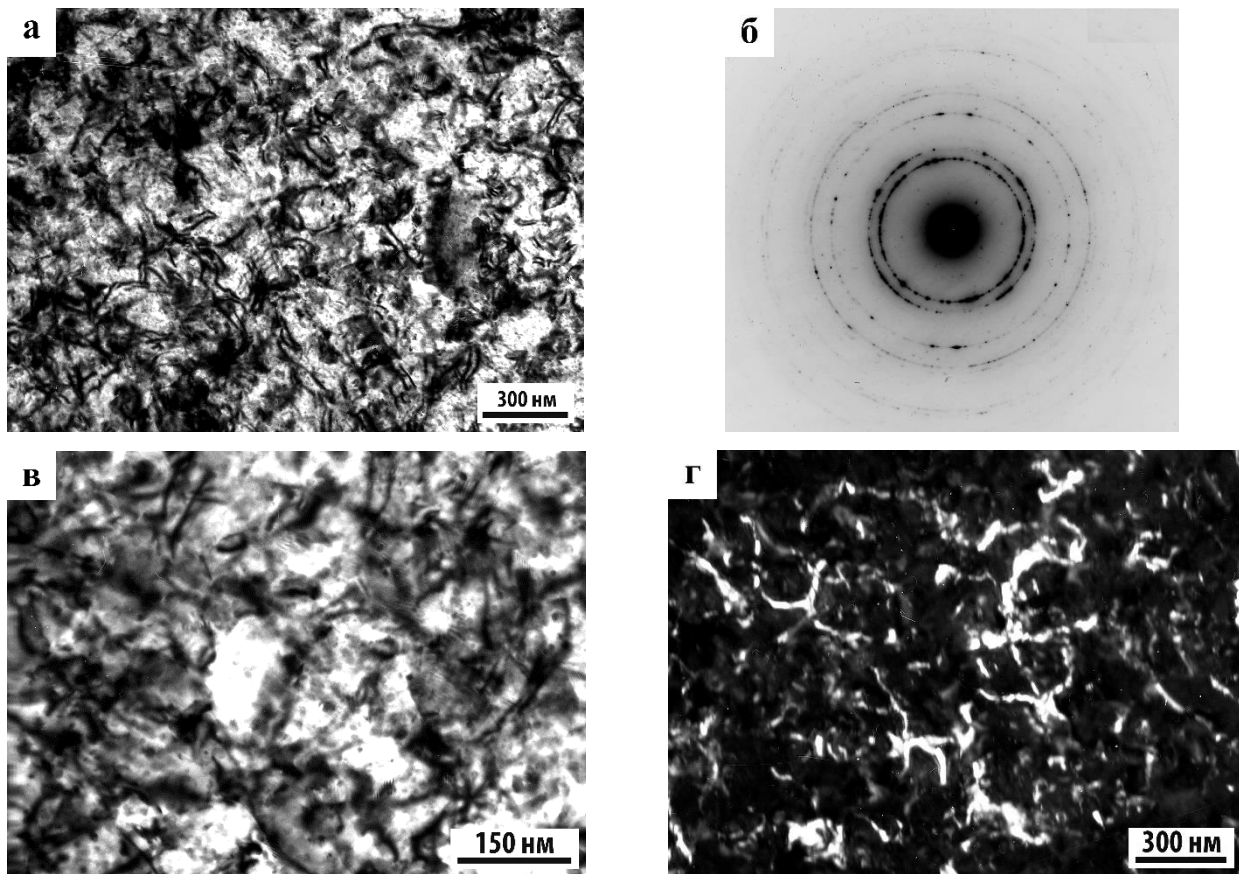
Рисунок 5.2 – Продолжение

Следует отметить, что в состаренном сплаве границы субзерен сохранились свободными от выделений. Образования цинк- и магнийсодержащих фаз после используемого режима старения не обнаружено.

5.2 Структура сплава после мегапластической деформации

Структура сплава после деформации $P = 4$ ГПа, $\phi = 2\pi$ рад. Использование МПД привело к изменению структурного состояния сплава В-1461 и формированию в нем однородной фрагментированной наноструктуры (рисунок 5.3 а). Диаметр нанофрагментов (здесь и далее мы можем называть их первичными) не превышал 50–100 нм. На фоне первичных нанофрагментов выявлялись отдельные нанозерна с хорошо сформированными границами, размеры которых были меньше размеров нанофрагментов. Кольцевой характер электронограмм и анализ темнопольных изображений свидетельствовали о в том числе и большеугловой разориентации нанофрагментов и нанозерен (рисунок 5.3 б).

Скопления первичных нанофрагментов разделялись более крупномасштабными протяженными, так называемыми «дипольными» границами (рисунок 5.3 а, г). Как уже отмечалось, такие границы образуются в металлах и сплавах при больших пластических деформациях и способствуют уменьшению запасенной при МПД энергии [215]. Также дипольные границы наблюдались в подвергнутых МПД алюминий-литиевых сплавах 1450 и В-1469 с нанофрагментированной структурой, что также может свидетельствовать об общности происходящих структурных изменений [213, 220].



а, в – светлопольные изображения; б – электронограмма; г – темнопольное изображение дисперсных частиц T_2 и фрагментов дипольных границ в рефлексах $(442)_{T_2}$ и $(111)_{Al}$
 Рисунок 5.3 – Микроструктура сплава В-1461 после МПД при $P = 4$ ГПа, $\varphi = 2\pi$ рад

На электронно-микроскопических изображениях первичных нанофрагментов (или нанозерен) видно, что они имеют неоднородную структуру: в их объеме выявляются либо равномерно распределенный пятнистый контраст, либо разделенные узкими малококонтрастными границами области толщиной от 10 до 15 нм (рисунок 5.3 в). Обнаруженные эффекты дифракционного контраста позволили предположить, что в первичных нанофрагментах и нанозернах формируются слаборазориентированные вторичные нанофрагменты. Подобное утверждение основывается в том числе на результатах работы [222], где методами электронной микроскопии, в частности ДОРЭ, установили, что аналогичные эффекты контраста на изображениях нанозерен подвергнутого МПД сплава В-1469 связаны с образованием слаборазориентированных областей, которые были названы «вторичными нанофрагментами».

В процессе МПД (или сразу после нее при естественном старении) происходил распад пересыщенного твердого раствора: на электронограммах сильнодеформированного сплава помимо матричных отражений присутствовали рефлексы фазы T_2 (рисунок 5.3 б). Частицы фазы диаметром от 5 до 10 нм выделились преимущественно гетерогенно на границах

нанозерен и дипольных границах (рисунки 5.3 в, г). Заметим, что в сплавах близкого состава с МК- структурой фаза T_2 образуется только при режиме перестаривания.

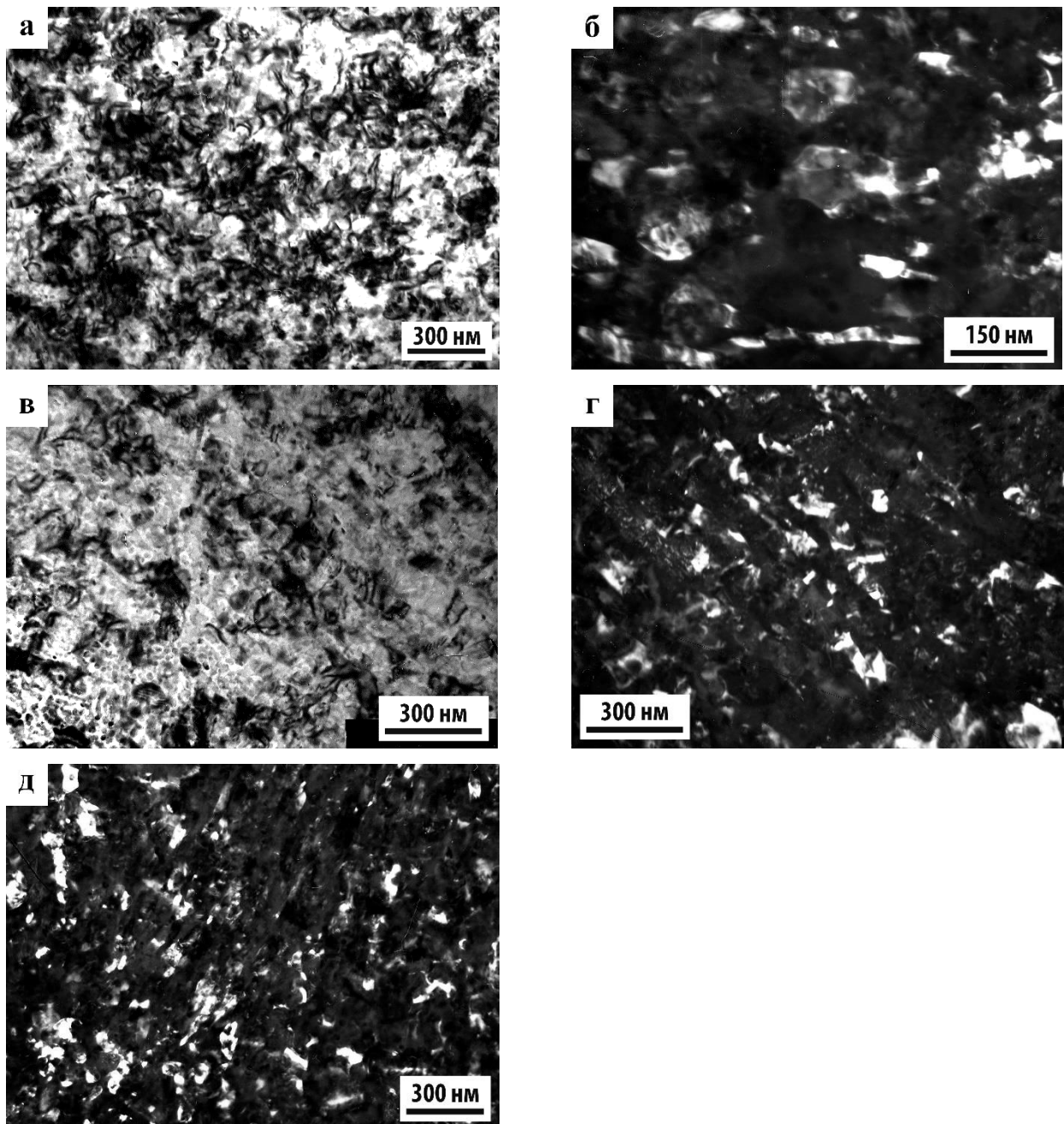
Преимущественно гетерогенный характер зарождения фазы T_2 и размер выделившихся частиц подтверждают, что равномерно распределенный по сечению нанозерен пятнистый контраст был, прежде всего, обусловлен особенностями дефектной структуры, а не выделением избыточных фаз.

Таким образом, что КВД уже на 1 оборот активизировало распад пересыщенного твердого раствора и привело к изменению фазового состава сплава В-1461: если в образцах с МК- структурой при искусственном старении $160\text{ }^\circ\text{C}$, 32 ч выделились фазы δ' и T_1 (см. раздел 5.1), то в нанофрагментированных образцах при комнатной температуре происходило образование высокотемпературной фазы T_2 .

Структура сплава после деформации $P = 4\text{ ГПа}$, $\varphi = 10\pi\text{ рад}$. Увеличение МПД (возрастание при КВД угла поворота φ от 2π до 10π рад) способствовало активизации динамической рекристаллизации, с одной стороны, и увеличению дисперсности структуры, с другой. Это подтверждалось формированием в сильнодеформированном сплаве в основном нанокристаллической структуры (рисунки 5.4 а, б). Нанофрагментированная структура, как видно на рисунке, сохранилась только в некоторых участках образца.

Размер рекристаллизованных нанозерен был соизмерим с размером нанофрагментов и колебался в интервале от 20 до 100 нм. Нанозерна имели равноосную форму и либо спрямленные, либо выпукло-вогнутые границы (рисунок 5.4 б). Вблизи нанозерен с выпукло-вогнутыми границами наблюдался контраст в виде дуг или петель (рисунки 5.4 а, в). Подобный контраст также обнаружен в подвергнутых МПД сплавах 1450 и В-1469, его появление объяснялось возникновением полей упругих напряжений вследствие неуравновешенности поверхностного натяжения таких границ [213, 220].

Активизация динамической рекристаллизации при МПД на $\varphi = 10\pi$ рад привела к уменьшению протяженности дипольных границ по сравнению с обнаруженной после МПД на $\varphi = 2\pi$ рад (рисунок 5.4 а). Это подтверждает, что упругая энергия сильнодеформированного сплава В-1461 снижалась по мере развития динамической рекристаллизации. (Подобная зависимость эволюции дипольных границ от полноты динамической рекристаллизации существует и в сильнодеформированных сплавах 1450 и В-1469 [213, 220]).



а, в – светлопольные изображения; б, г, д – темнопольные изображения: б, г – в рефлексе $(111)_{Al1}$; д – темнопольное изображение дисперсных частиц T_2 и фрагментов дипольных границ в рефлексах $(442)_{T2}$ и $(111)_{Al1}$

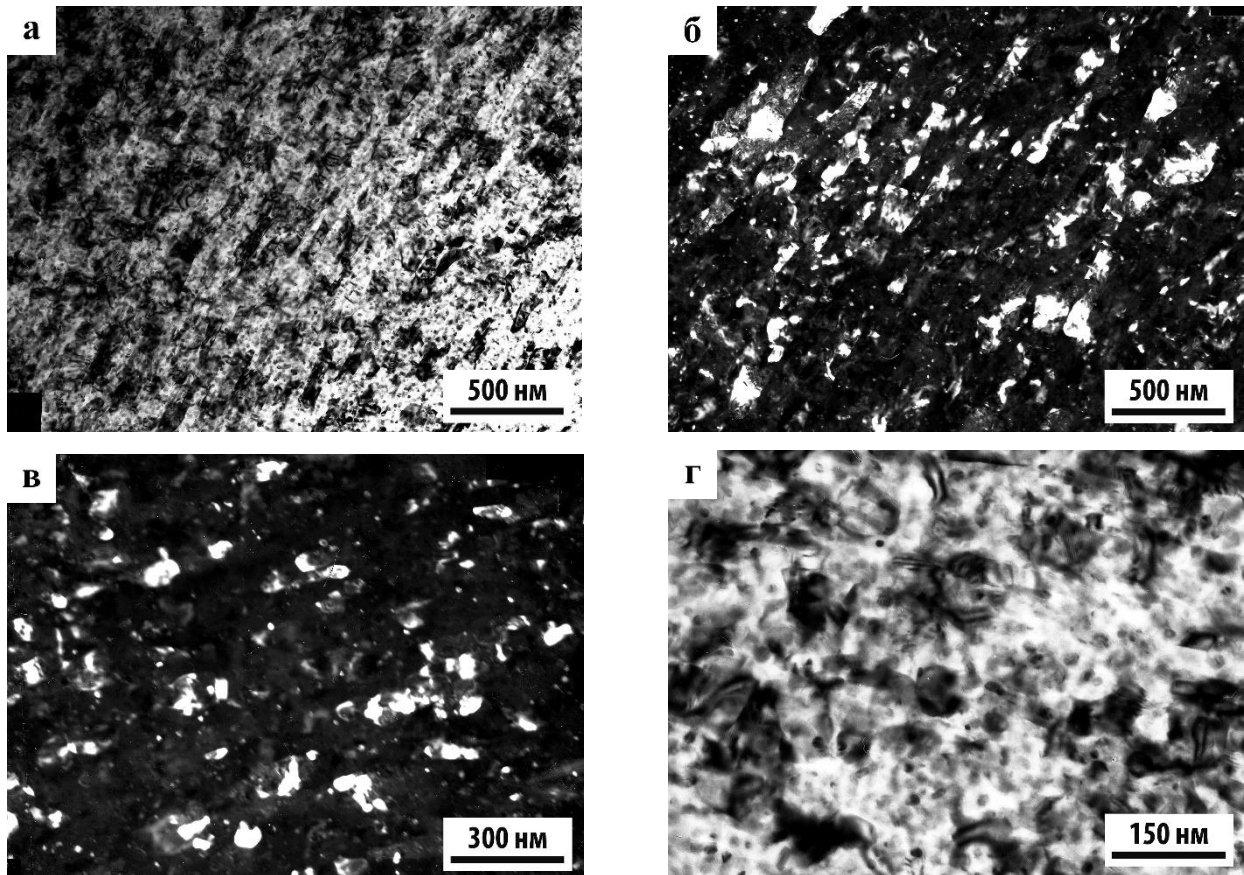
Рисунок 5.4 – Микроструктура сплава В-1461 после МПД при $P = 4$ ГПа, $\varphi = 10 \pi$ рад

В объеме нанозерен так же, как и после МПД на $\varphi = 2\pi$ рад, выявлялись вторичные нанофрагменты в виде однородно распределенного пятнистого контраста, либо в виде сетки узких малоконтрастных границ (рисунки 5.4 б, в). Диаметр нанофрагментов, определенный по ширине контраста, составлял от 10 до 20 нм. Следует отметить, что увеличение угла φ от 2π до 10π рад привело к возрастанию интенсивности данного контраста, что можно объяснить

увеличением разориентации вторичных нанофрагментов. Такая же зависимость их разориентации от деформации прослеживается и в сплаве В-1469 [222].

При увеличении МПД в отдельных участках образца проявилась слабо выраженная полосчатость с характерной шириной полос от 50 до 100 нм (рисунки 5.4 г, д). В соответствии с [231], одной из причин ее возникновения может быть возрастание кривизны кристаллической решетки. Другой причиной может быть сохранение остатков более ранней полосовой субструктуры. После МПД на 5 оборотов в сплаве также обнаружена зародившаяся гетерогенно на границах нанозерен и сохранившихся фрагментах дипольных границ фаза T_2 (рисунок 5.4 д). Изменение режима деформации не оказало заметного влияния на ее объемную долю и характер распределения.

Структура сплава после деформации $P = 4$ ГПа, $\varphi = 20\pi$ рад. Дальнейшее повышение МПД вызвало усиление интенсивности протяженного полосчатого контраста. Деформационные полосы шириной от 50 до 100 нм хорошо выявлялись на светлопольных и, особенно, темнопольных изображениях сплава (рисунки 5.5 а, б). Исследование показало, что увеличение деформации также привело к возрастанию разориентации между полосами.



а, г – светлопольные изображения; б, в – темнопольные изображения в рефлексах $(442)_{T_2}$ и $(111)_{Al}$

Рисунок 5.5 – Микроструктура сплава В-1461 после МПД при $P = 4$ ГПа, $\varphi = 20 \pi$ рад

В процессе МПД на 10 оборотов в сплаве В-1461 в значительной степени реализовалась динамическая рекристаллизация: в объеме полос выявлялись свободные от дислокаций нанозерна диаметром до 50 нм (рисунки 5.5 б, в). Об образовании при МПД рекристаллизованной структуры также свидетельствовало исчезновение крупномасштабных дипольных границ, плотность распределения и протяженность которых, как отмечали выше, зависели от кинетики процесса рекристаллизации (рисунок 5.5 а).

Как известно, в подвергнутых МПД материалах диффузионные процессы ускоряются за счет колоссального пересыщения вакансиями [100], которые играют важную роль в рекристаллизации, прежде всего динамической, являющейся деформационно- и диффузионно-индуцируемым процессом [228].

В образовавшихся нанозернах так же, как после МПД на $\varphi = 2\pi$ и 10π рад, присутствовали вторичные нанофрагменты (рисунки 5.5 в, г). Анализ электронно-микроскопических изображений выявил увеличение их размеров до 15...20 нм и угла разориентации между ними при возрастании φ до 20π рад.

Изменение режима МПД не оказало заметного влияния на размеры (диаметр частиц не превышал 10 нм), объемную долю и характер распределения гомо- и гетерогенно зародившихся частиц фазы T_2 (рисунки 5.5 б–г).

5.3 Механические свойства сплава после мегапластической деформации

Проведенное исследование показало, что использование МПД при $P = 4$ ГПа обеспечило высокопрочное состояние сплава В-1461 (таблица 5.1). Из представленной таблицы видно, что в зависимости режима МПД характеристики твердости (H_m , H_{IT} и H_V) возросли от 20 до 55% по сравнению с МК- состоянием. Максимальное упрочнение сильнодеформированного сплава достигалось при угле кручения $\varphi = 10\pi$ рад. Повышение характеристик твердости сопровождалось возрастанием приведенного модуля упругости E . Изменение этой характеристики также зависело от режима МПД: наибольшее возрастание модуля (на 20 %) реализовалось при $\varphi = 2\pi$ рад, наименьшее (на 7 %) – при $\varphi = 10\pi$ рад (таблица 5.1). Одновременно с повышением прочности и модуля упругости происходило незначительное снижение пластичности: при угле кручения $\varphi = 2\pi$ рад оно составляло 2 %, при $\varphi = 10\pi$ рад снижение составило 14 %, а при $\varphi = 20\pi$ рад уменьшалось до 5 %.

Таблица 5.1 – Механические свойства сплава В-1461 после МПД

Обработка	Твердость			Приведенный модуль упругости E, ГПа	Пластичность	Показатель жесткости, НГ/Е
	Н _М , ГПа	Н _Г , ГПа	По Виккерсу, ГПа			
МПД $\varphi = 2\pi$	1,95±0,02	2,40±0,02	2,27±0,02	90,1±0,9	0,81±0,01	0,0272±0,0001
МПД $\varphi = 10\pi$	2,20±0,07	3,0±0,1	2,8±0,1	68±2	0,71±0,02	0,0443±0,0007
МПД $\varphi = 20\pi$	2,20±0,03	2,87±0,03	2,65±0,03	83±4	0,76±0,02	0,0347±0,0007
Закалки и старение 160 °С, 32 ч (МК-структура)	1,54±0,03	1,96±0,05	1,81±0,04	75±3	0,82±0,02	0,0262±0,0004

Сопоставление результатов электронно-микроскопического анализа микрокристаллической структуры сплава В-1461 после термообработки на максимальную прочность со структурой, образовавшейся при МПД, указало на то, что основными факторами, вызывающими резкое повышение характеристик твердости, были формирование при МПД наноструктурного состояния и выделение упрочняющей ультрадисперсной фазы Т₂.

Исходя из того, что режим МПД не оказал заметного влияния на зарождение и рост Т₂-фазы, немонотонное изменение характеристик прочности, пластичности и модуля упругости в зависимости от приложенной деформации мы связали только с особенностями наноструктурного состояния сплава. Так, наиболее высокими величинами пластичности и модуля упругости, а также пониженной твердостью, обладал сплав с нанофрагментированной структурой ($\varphi = 2\pi$ рад). Максимальное упрочнение обеспечил переход от нанофрагментированной структуры к смешанной (нанофрагментированной + нанокристаллической) в ходе частичной динамической рекристаллизации ($\varphi = 10\pi$ рад). Смешанная субструктура являлась неравновесной и частично сохраняла возросшие с увеличением МПД упругие искажения. Кроме того, дополнительным фактором упрочнения могло быть непосредственное измельчение структурных элементов – нанофрагментов и нанозерен. Наличие неравновесной смешанной субструктуры также вызвало закономерное снижение пластичности и модуля упругости. Возрастание размеров и разориентации образовавшихся в объеме нанозерен вторичных нанофрагментов могло также внести

определенный вклад в повышение прочностных и снижение пластических характеристик сплава.

Образование доминирующей рекристаллизованной (в результате активизации динамической рекристаллизации) нанокристаллической структуры привело к разупрочнению сплава, сопровождавшемуся увеличением пластичности и модуля упругости.

Прочностные характеристики сплава В-1461 оказались ниже, чем сплава В-1469, несмотря на его более низкую степень легированности Li и Mg (см. таблицы 2.4 и 2.7). Это можно объяснить тем, что добавка Ag, входящая в состав сплава В-1469, благодаря высокой связи с вакансиями инициирует структурные и фазовые превращения, обеспечивая увеличение объемной доли упрочняющей фазы T_2 и ускоряя трансформацию нанофрагментированной структуры в нанокристаллическую.

5.4 Структура сплава после мегапластической деформации и изотермического отжига

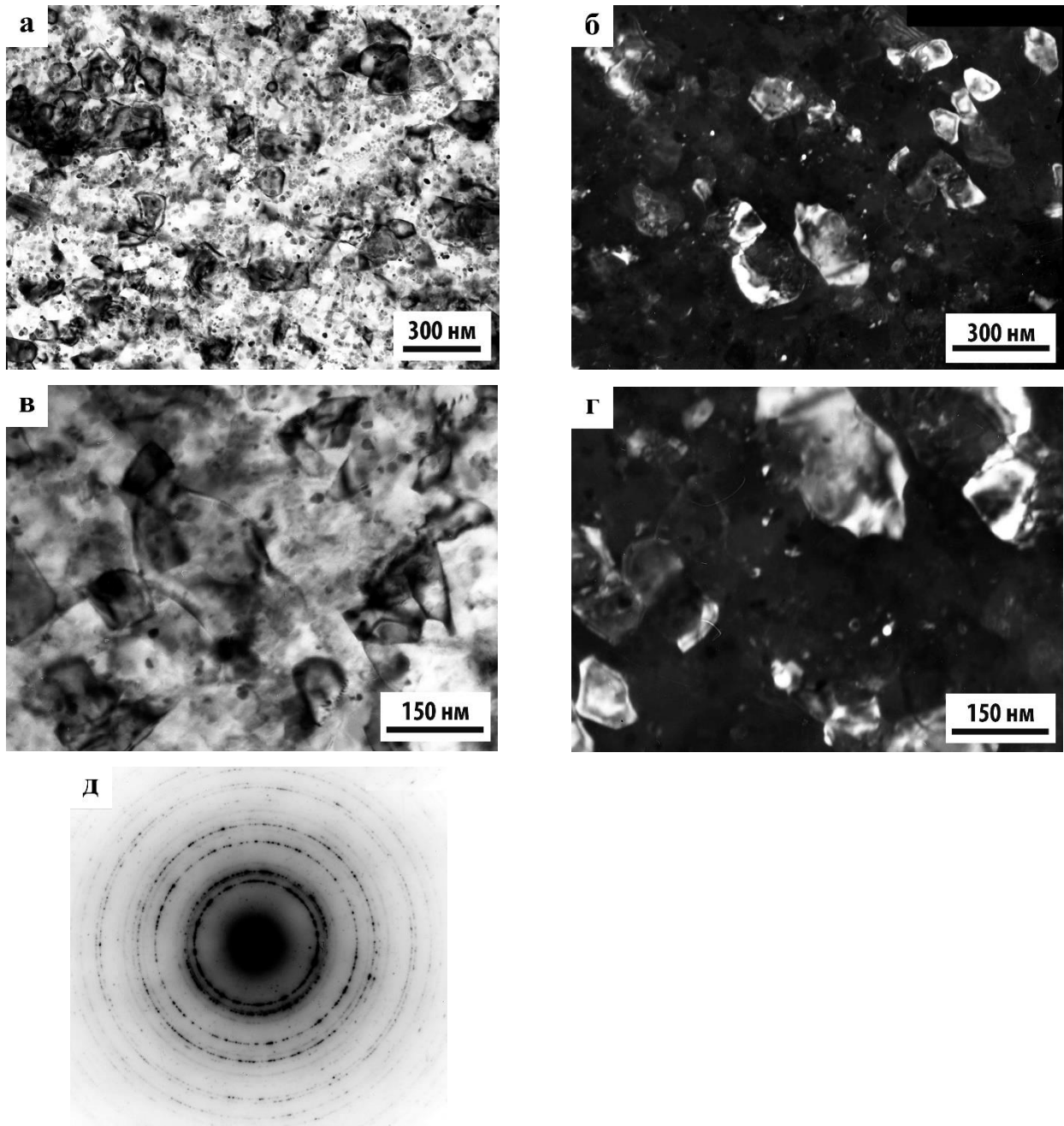
Структура сплава после деформации $P = 4$ ГПа, $\varphi = 2\pi$ рад и отжига 150 °С, 15 ч.

При отжиге в сильнодеформированном сплаве В-1461 прошла статическая рекристаллизация, в результате которой сформировалась смешанная (субмикро- и нанокристаллическая) структура с бимодальным распределением зерен по размерам: на электронно-микроскопических изображениях отожженного сплава обнаружены преимущественно нанозерна диаметром менее 100 нм и отдельные СМК- зерна, диаметр которых превышал 150...200 нм (рисунки 5.6 а, б).

Переход сплава при отжиге в более равновесное (рекристаллизованное) состояние обусловил уменьшение плотности дипольных границ, что видно на изображениях его структуры (рисунок 5.6 а). Подобная эволюция структуры наблюдалась и при отжиге сплавов 1450 и В-1469 после МПД [213, 221].

Для объяснения природы формирования бимодальной структуры сопоставляли структуру отожженного сплава со структурой, образовавшейся после МПД. После МПД с при $P = 4$ ГПа, $\varphi = 2\pi$ рад в сплаве наблюдали нанофрагментированную структуру, на фоне которой выявлялись отдельные редко расположенные нанозерна (см. рисунок 5.3). Качественный анализ показал, что плотность распределения таких нанозерен практически не отличалась от плотности распределения СМК- зерен в отожженном сплаве. На основании этих данных предположили, что наличие бимодальной структуры при отжиге сильнодеформированного сплава обеспечивалось реализацией двух процессов: трансформацией нанофрагментированной структуры в нанокристаллическую и ростом уже существовавших динамически рекристаллизованных нанозерен до СМК- масштаба. Однако нельзя исключать того, что часть субмикроструктур образовалась посредством слияния соседних нанофрагментов с близкой

ориентацией решеток. Такой механизм был более подробно рассмотрен в другой главе, посвященной исследованию структуры сильнодеформированного сплава В-1469 (глава 4) [221]. Исходя из вышеизложенного следует, что структура отожженного сплава во многом определялась его исходными структурными особенностями в сильнодеформированном состоянии (т.е. структурной наследственностью).



а, в – светлопольные изображения; б, г – темнопольные изображения в рефлексах $(442)_{T_2}$ и $(111)_{Al}$; д – микроэлектронограмма

Рисунок 5.6 – Микроструктура сплава В-1461 после МПД при $P = 4$ ГПа, $\varphi = 2\pi$ рад и отжига 150°C , 15 ч

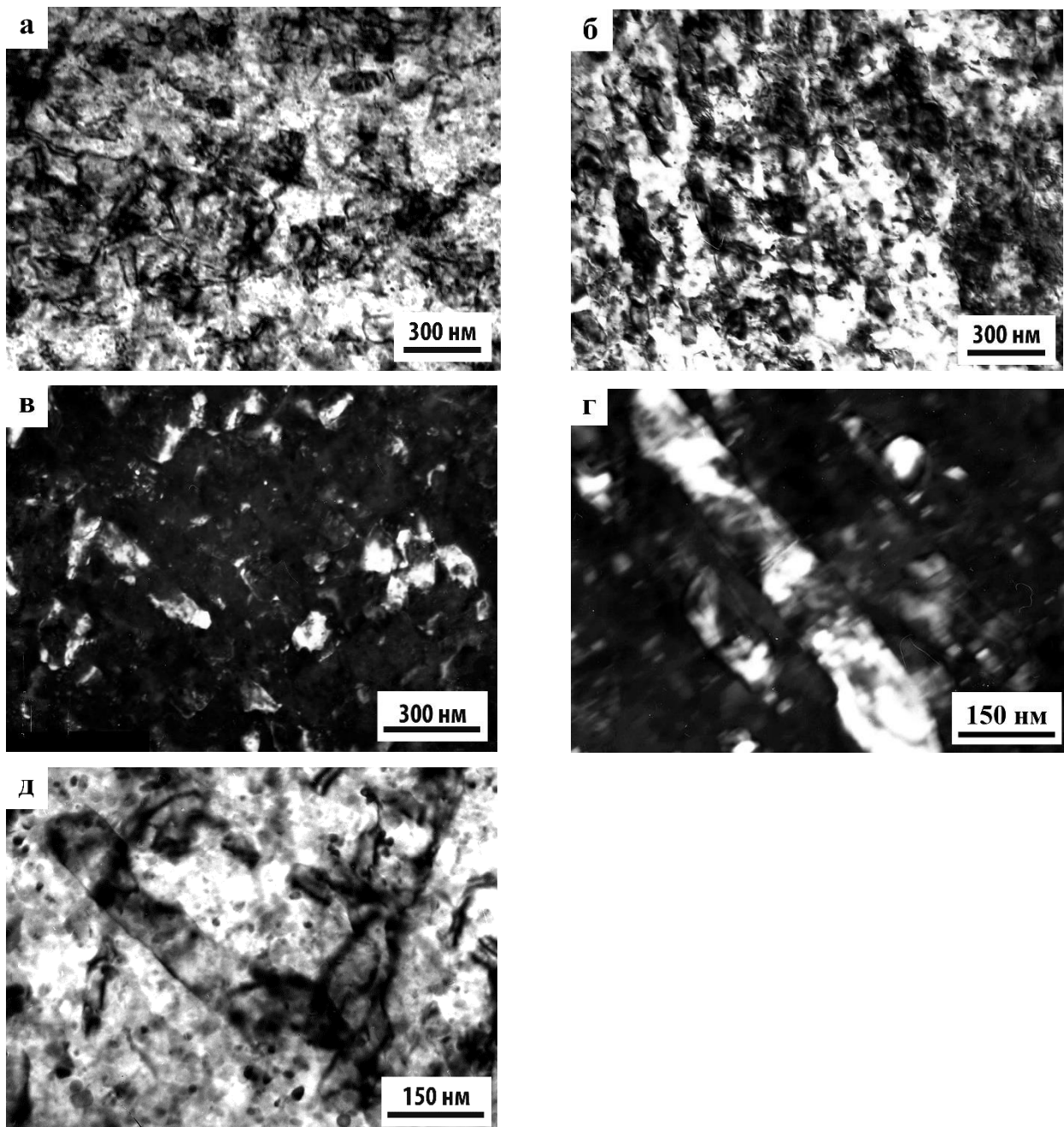
Образовавшиеся при отжиге СМК- и НК- зерна обладали равноосной или близкой к ней формой и имели преимущественно спрямленные границы (рисунки 5.6 в, г). На светлопольных изображениях нанозерен, сохранивших выпукло-вогнутые границы, присутствовал характерный деформационный контраст в виде дуг диаметром около 50 нм (рисунок 5.6 а). Подобный контраст был обнаружен ранее при исследовании структуры после МПД (см. рисунок 5.4).

На электронно-микроскопических изображениях СМК- зерен видно, что они разделены малоcontrastными границами на слабозаориентированные фрагменты диаметром от 40 до 50 нм (рисунки 5.6 в, г). Следует отметить, что при рассматриваемом режиме термомеханической обработки НК- и СМК- зерна распределены однородно по сечению всего образца (рисунок 5.6 а). Отсутствие пространственной неоднородности подтверждается равномерным распределением рефлексов по так называемым дебаевским кольцам на электронограммах (рисунок 5.6 д).

После отжига, как и в деформированном состоянии (см. рисунок 5.3), на границах нано- и СМК- зерен присутствовали частицы фазы T_2 . Сопоставление структур сплава после МПД и отжига указало на то, что отжиг практически не оказал влияния на размеры фазы (в отожженном сплаве диаметр частиц T_2 не превышал 10 нм), но способствовал некоторому возрастанию плотности ее распределения, по-видимому, вследствие более полного процесса распада всё еще пересыщенного твердого раствора.

Структура сплава после деформации $P = 4$ ГПа, $\phi = 10\pi$ рад и отжига 150 °С, 15 ч.

Повышение МПД (увеличение угла поворота ϕ от 2π до 10π рад) вызвало в отожженном сплаве возрастание дисперсности смешанной структуры: диаметр нанозерен составил от 50 до 70 нм, а СМК- зерен – от 150 до 170 нм (рисунки 5.7 а–в). В этом случае, наряду с преимущественно однородным распределением зерен в объеме образца, появились отдельные участки с полосчатой структурой, в которых НК- и СМК- зерна распределены анизотропно вдоль кристаллографических направлений, совпадающих с направлениями деформационных полос, образуя протяженные конгломераты длиной более 200 нм (рисунки 5.7 б–г). (Границы деформационных полос на электронно-микроскопических изображениях практически не выявлялись из-за их малой разориентации.) Подобные участки полосчатой структуры были обнаружены в сплаве сразу после МПД (см. рисунок 5.4). Следовательно, структура отожженного сплава наследует структурные особенности сильнодеформированного состояния. Таким образом, после МПД с $\phi = 10\pi$ рад в отожженном сплаве сосуществуют области с однородным и анизотропным распределением НК- и СМК- зерен с преобладанием первых.



а, б – светлопольные изображения; в, г – темнопольные изображения в рефлексах $(442)_{T_2}$ и $(111)_{Al}$; д – светлопольное изображение

Рисунок 5.7 – Микроструктура сплава В-1461 после МПД при $P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$ рад и отжига 150°C , 15 ч

На представленных рисунках видно, что СМК- зерна имели, в основном, спрямленные границы, а нанозерна – выпукло-вогнутые. Существование в отожженном сплаве нанозерен с неравновесными выпукло-вогнутыми границами привело к появлению вблизи них деформационного контраста в виде дуг (рисунки 5.7 а, б, д). Следует отметить, что количество дуг была заметно ниже в областях с полосчатой структурой, что указывало на образование в них структурных элементов с более равновесными границами. Структура СМК- зерен

неоднородна – они разделены малоугловыми границами на равноосные блоки диаметром около 20 нм (рисунки 5.7 г, д).

Повышение МПД не оказало заметного влияния на плотность распределения и размеры фазы T_2 , зародившейся гетерогенно по границам СМК- и нанозерен и по границам полос.

Структура сплава после деформации $P = 4$ ГПа, $\varphi = 20\pi$ рад и отжига 150 °С, 15 ч.

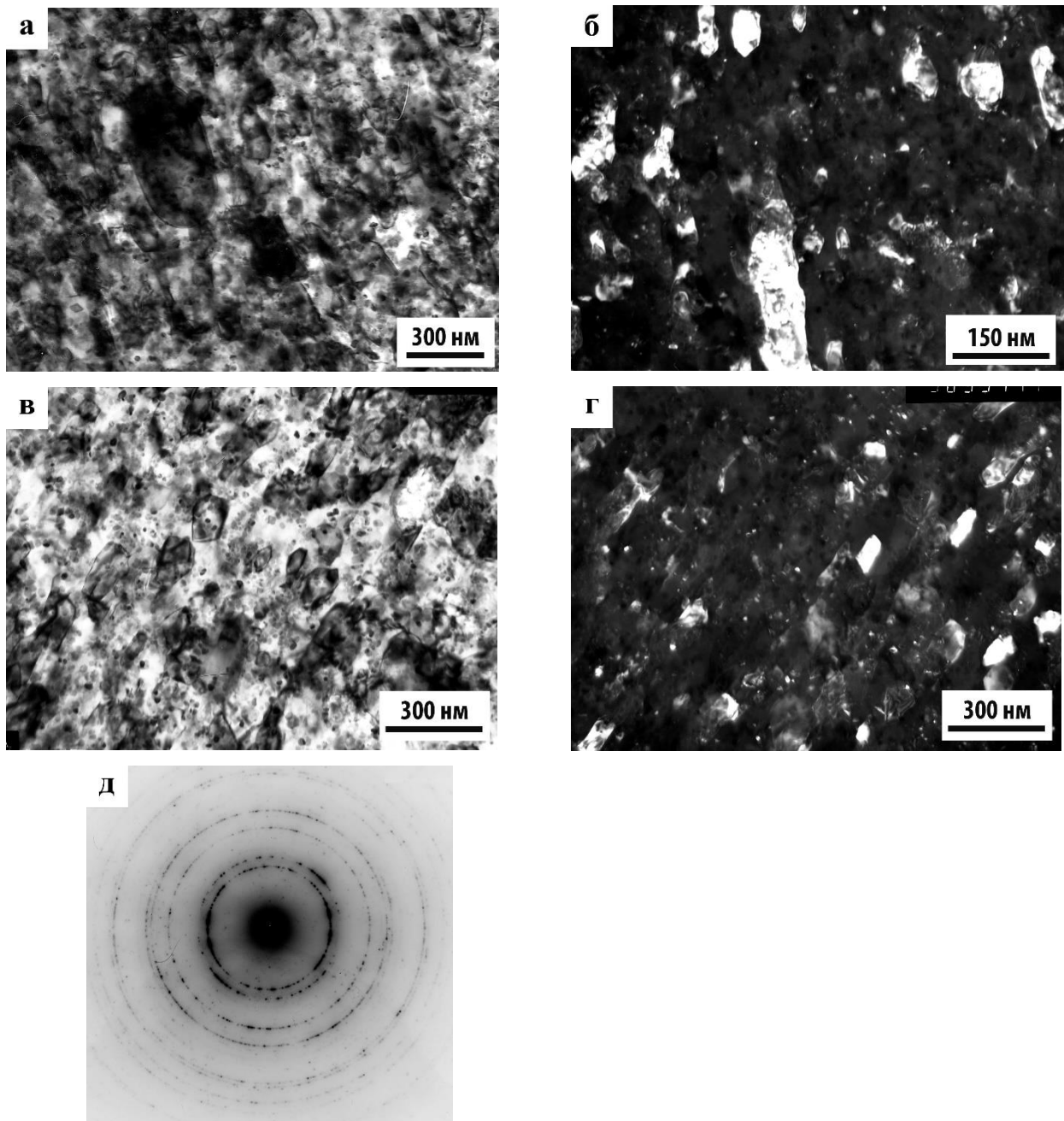
Во всем объеме отожженного образца сохранилась образовавшаяся при МПД с $P = 4$ ГПа, $\varphi = 20\pi$ рад полосчатая структура (см. рисунок 5.5). Последующий отжиг сильнодеформированного сплава вызвал уширение деформационных полос. Так, если после МПД их ширина составляла от 50 до 100 нм, то после отжига – от 100 до 200 нм (рисунки 5.8 а, б).

Наличие полосчатой структуры привело к анизотропному распределению СМК- и НК-зерен вдоль направлений, соответствовавших направлениям полос (рисунки 5.8 в, г). Появление максимумов интенсивности на дебаевских кольцах на электронограммах также подтверждало неоднородность распределения структурных элементов (рисунок 5.8 д).

Размеры нанозерен в пределах полос составляли от 40 до 50 нм, а СМК- зерен – 150 нм. Таким образом, при рассматриваемом режиме термомеханической обработки сохранилось бимодальное распределение структурных элементов по размерам, возрастание же МПД (увеличение угла поворота φ от 10π до 20π рад) привело к дальнейшему повышению дисперсности структуры.

Образование бимодальной структуры стало результатом трансформации нанокристаллической структуры со средним диаметром нанозерен от 40 до 50 нм, которая сформировалась при МПД в ходе динамической рекристаллизации (см. рисунок 5.5). Скорее всего, в процессе отжига реализовался аномальный рост отдельных нанозерен, аналогичный процессу вторичной рекристаллизации в сплавах с МК- структурой [81].

Повышение МПД несколько изменило форму СМК- и нанозерен: они, как и их скопления, стали вытягиваться вдоль кристаллографических направлений, соответствовавших направлениям деформационных полос (рисунки 5.8 б, г). Наиболее заметно эта тенденция проявилась у нанозерен, где отношение ширины к длине составило приблизительно 1 к 2. Их границы были либо спрямленными, либо выпукло-вогнутыми (на электронно-микроскопических изображениях вблизи последних обычно присутствовал контраст деформационного происхождения в виде дуг, что подтверждало предположение об их неравновесном состоянии).



а, в – светлопольные изображения; б, г – темнопольные изображения в рефлексах $(442)_{T_2}$ и $(111)_{Al}$; д – микроэлектроннограмма

Рисунок 5.8 – Микроструктура сплава В-1461 после МПД при $P = 4$ ГПа, $\varphi = 20\pi$ рад и отжига 150°C , 15 ч

Изменение режима МПД не вызвало в отожженном сплаве заметного изменения объемной доли выделений фазы T_2 , зародившихся гетерогенно на границах деформационных полос, СМК- и НК- зерен: диаметр частиц T_2 не превышал 10 нм, а плотность их распределения осталась низкой и практически не отличалась от обнаруженной в деформированном состоянии (рисунки 5.8 б–г).

5.5 Механические свойства сплава после мегапластической деформации и изотермического отжига

После отжига сильнодеформированный сплав сохранил высокопрочное состояние – характеристики твердости претерпели незначительное снижение, сопровождавшееся повышением (или сохранением на прежнем уровне) пластичности и немонотонным изменением модуля упругости и показателя жесткости (таблица 5.2). Наиболее низкими величинами твердости и модуля упругости обладал отожжённый после МПД при $\varphi = 2\pi$ рад. Наиболее высокой твердостью – сплав после МПД при $\varphi = 10\pi$ рад. При этом изменение режима МПД практически не повлияло на пластичность отожженного сплава.

Таблица 5.2 – Механические свойства сплава В-1461 после отжига 150 °С, 15 ч и различных режимов МПД

Обработка	Твердость			Приведенный модуль упругости E, ГПа	Пластичность	Показатель жесткости, H_{IT}/E
	H_M , ГПа	H_{IT} , ГПа	По Виккерсу, HV			
МПД $\varphi = 2\pi$, отжиг 150 °С, 15 ч	1,78± 0,01	2,26± 0,04	2,10±0,03	78±3	0,80±0,02	0,0289± 0,0004
МПД $\varphi = 10\pi$, отжиг 150 °С, 15 ч	2,10± 0,04	2,79± 0,08	2,59±0,07	82±3	0,76±0,03	0,0342± 0,0005
МПД $\varphi = 20\pi$, отжиг 150 °С, 15 ч	2,02± 0,03	2,61± 0,05	2,41±0,05	82±2	0,78±0,01	0,0319± 0,0003
Закалка и старение 160 °С, 32 ч (МК-структура)	1,54± 0,03	1,96± 0,05	1,81±0,04	75±3	0,82±0,02	0,0262± 0,0004

Поскольку электронно-микроскопическое исследование выявило, что отжиг практически не повлиял на объемную долю обнаруженной после МПД фазы T_2 , то изменение уровня свойств мы объяснили релаксацией упругих напряжений в результате трансформации сформировавшейся при МПД (в зависимости от режима) нанофрагментированной, смешанной

или нанокристаллической структуры. Сопоставление структурных изменений в процессе отжига со свойствами показало, что наибольшее изменение последних вызывала трансформация нанофрагментированной структуры, сопровождавшаяся образованием смеси однородной нанокристаллической структуры с отдельными СМК- зернами.

Измельчение НК- и СМК- зерен и появление участков с их анизотропным распределением вследствие образования полосчатости при увеличении угла φ до 10π – 20π рад обеспечили более высокий уровень прочностных характеристик и модуля упругости. При этом не было обнаружено существенной зависимости пластичности от режима МПД. Скорее всего, это обусловлено тем, что при всех режимах обработки произошло формирование бимодальной структуры, которая, согласно существующим представлениям, обеспечивает повышение пластических характеристик сплавов с НК- и СМК- структурой [100]. Некоторое падение характеристик твердости при повышении угла φ от 10π до 20π рад связано с тем, что в последнем случае происходила более полная релаксация упругих напряжений.

5.6 Выводы

1. Обнаружено что, мегапластическая деформация многокомпонентного алюминий-литиевого сплава В-1461 приводит к образованию нанофрагментированной, нанокристаллической или смешанной (нанофрагментированной и нанокристаллической) структуры. Тот или иной вариант структуры определяется полнотой и механизмом динамической рекристаллизации и зависит от режима мегапластической деформации. Так, при мегапластическая деформация при $P = 4$ ГПа на $\varphi = 2\pi$ рад (1 оборот) образуется нанофрагментированная структура, после $\varphi = 10\pi$ рад (5 оборотов) в ходе частичной рекристаллизации формируется смешанная структура, а при $\varphi = 20\pi$ рад в результате доминирующей рекристаллизации *in situ* – преимущественно нанокристаллическая.
2. Установлено, что формирование в сплаве В-1461 наноструктурированного состояния является причиной изменения механизма и кинетики фазовых превращений: если в сплаве с микрокристаллической структурой при искусственном старении 160 °С, 32 ч выделяются гомогенно фазы δ' и T_1 , то после мегапластической деформации при комнатной температуре обнаружено гетерогенное выделение высокодисперсных наночастиц равновесной фазы T_2 , а фаз δ' и T_1 не выявлено.
3. Показано, что образовавшиеся при мегапластической деформации первичные нанофрагменты и нанозерна не однородны: они разделены на вторичные (переориентированные) нанофрагменты со специфическими малоконтрастными

границами. Возрастание деформации приводит к увеличению их размеров и разориентации между ними.

4. Обнаружено, что отжиг 150 °С, 15 ч сплава В-1461, подвергнутого мегапластической деформации, приводит к образованию специфической рекристаллизованной структуры – смеси субмикро- и нанозерен. Возрастание мегапластической деформации повышает дисперсность зеренной структуры и изменяет соотношение объемных долей зерен субмикро- и наномасштабов. Структура отожженного сплава практически наследует структурные особенности сильнодеформированного состояния, что проявляется в сохранении полосчатой структуры: после мегапластической деформации на $\varphi = 10\pi$ рад – в отдельных участках, и на 20π рад – во всем объеме образца. Объемная доля, состав и характер зарождения обнаруженной после отжига упрочняющей фазы T_2 не зависят от режима мегапластической деформации и практически не отличаются от существующих в сильнодеформированном состоянии.
5. Использование мегапластической деформации вызывает сильное упрочнение сплава В-1461, сопровождающееся повышением модуля упругости и незначительным снижением пластичности. Наибольший прирост прочности и снижение пластичности обеспечивает формирование смешанной (нанофрагментированной + нанокристаллической) структуры. После отжига сплав продолжает оставаться в высокопрочном состоянии, что обусловлено сохранением нано- и субмикроразмерного масштаба его составляющих.

Глава 6 Влияние длительного вылеживания на структурные, фазовые превращения в сплавах 1450 и В-1469

Вылеживание при температуре окружающей среды является неизбежным этапом в технологической цепи изготовления, обработки, хранения и эксплуатации алюминиевых сплавов. В соответствии с этим представляло интерес исследование влияния длительного вылеживания на стабильность структуры и свойств на примере промышленных сплавов 1450 и В-1469 системы Al-Li-Cu-Zr после МПД, после МПД и последующего низкотемпературного отжига [225, 232–234].

6.1 Влияние вылеживания на структуру и свойства легированного сплава 1450

Рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования показали, что структурно-фазовые превращения, реализующиеся в исследуемом сплаве после МПД в процессе вылеживания при комнатной температуре, близкой к 20 °С, начали выявляться наиболее активно через 1,5 года. В соответствии с этим, ниже приводятся результаты трансформации структурных и фазовых составляющих сплава после этого периода вылеживания.

Зеренная структура деформированного сплава после 1,5 лет вылеживания. Рентгеноструктурное исследование показало, что при вылеживании сплава после МПД происходила релаксация накопленной при МПД энергии. На это указывало уменьшение ширины (сужение) дифракционных максимумов (в частности, максимумов $(311)_{Al}$ и $(420)_{Al}$) относительно деформированного состояния (таблица 6.1).

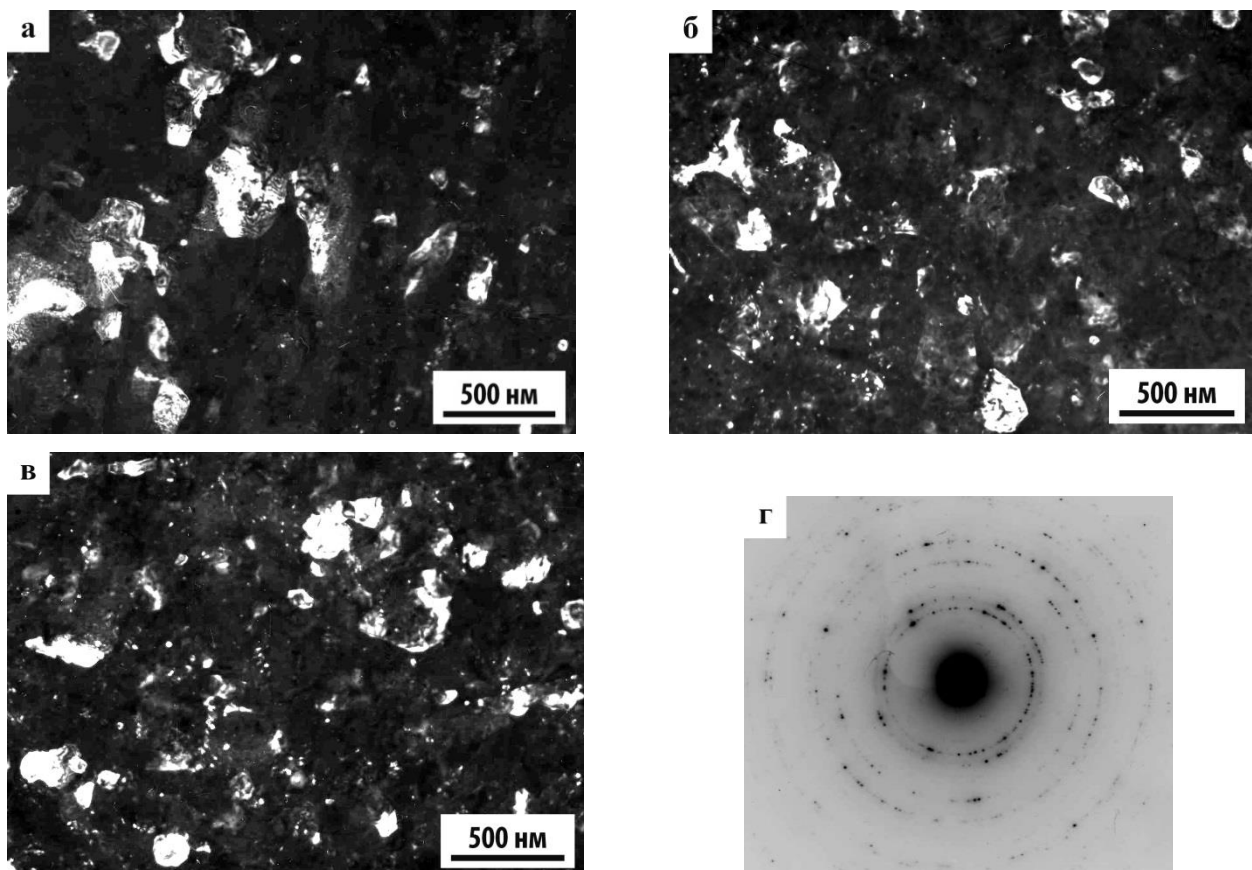
Таблица 6.1 – Уменьшение ширины дифракционных максимумов ($\Delta\theta/\theta$) после вылеживания сплава 1450 в течение 1,5 лет, %

Угол поворота φ , π рад (давление $P = 4$ ГПа)	$(311)_{Al}$	$(420)_{Al}$
π	6,0	9,0
2π	4,0	4,0
10π	7,0	6,0

Обнаруженное уменьшение ширины максимумов могло быть вызвано совокупностью нескольких факторов: релаксацией накопленных при деформации напряжений, изменением концентрации и перераспределением дефектов деформационного происхождения (вакансий, дислокаций, их скоплений) структурными и фазовыми превращениями, реализовавшимися при

естественном старении сплава. Приведенные ниже результаты электронно-микроскопического исследования позволили более уверенно выявить, какой из этих факторов превалировал при вылеживании образцов деформированного сплава.

Электронно-микроскопический анализ показал, что после длительного вылеживания в сплаве произошло существенное изменение структуры. На темнопольных ПЭМ изображениях образцов после вылеживания были обнаружены хорошо сформировавшиеся НК- и СМК- зерна наподобие образовавшихся при отжиге. Следует отметить, что исходная разориентированная ячеистая субструктура после КВД на $\varphi = 0,5\pi$ также превращалась в смешанную НК + СМК структуру. При этом характеристики образовавшейся при вылеживании структуры определялись в значительной степени режимом МПД (рисунок 6.1). Так, после КВД при давлении 4 ГПа дисперсность и однородность зеренной структуры возрастали с увеличением угла поворота φ от $0,5\pi$ до 10π (см. таблицу 6.2). После КВД при повышенном давлении до 8 ГПа и угле $\varphi = 20\pi$, напротив, увеличилась разнорзернистость, что сопровождалось бимодальным распределением зерен по размерам.



а – $P = 4$ ГПа, $\varphi = \pi$; б – $P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$

в – $P = 8$ ГПа, $\varphi = 20\pi$; г – $P = 4$ ГПа, $\varphi = \pi$

Рисунок 6.1 – Темнопольные изображения рекристаллизованных зерен в рефлексе $(220)_{Al}$ и кольцевая электронограмма сплава 1450 после МПД и вылеживания при 20°C , 1,5 года

Таблица 6.2 – Влияние режима деформации на средний размер зерен $\langle d \rangle$, образовавшихся при вылеживании при 20 °С, 1,5 года деформированного сплава 1450

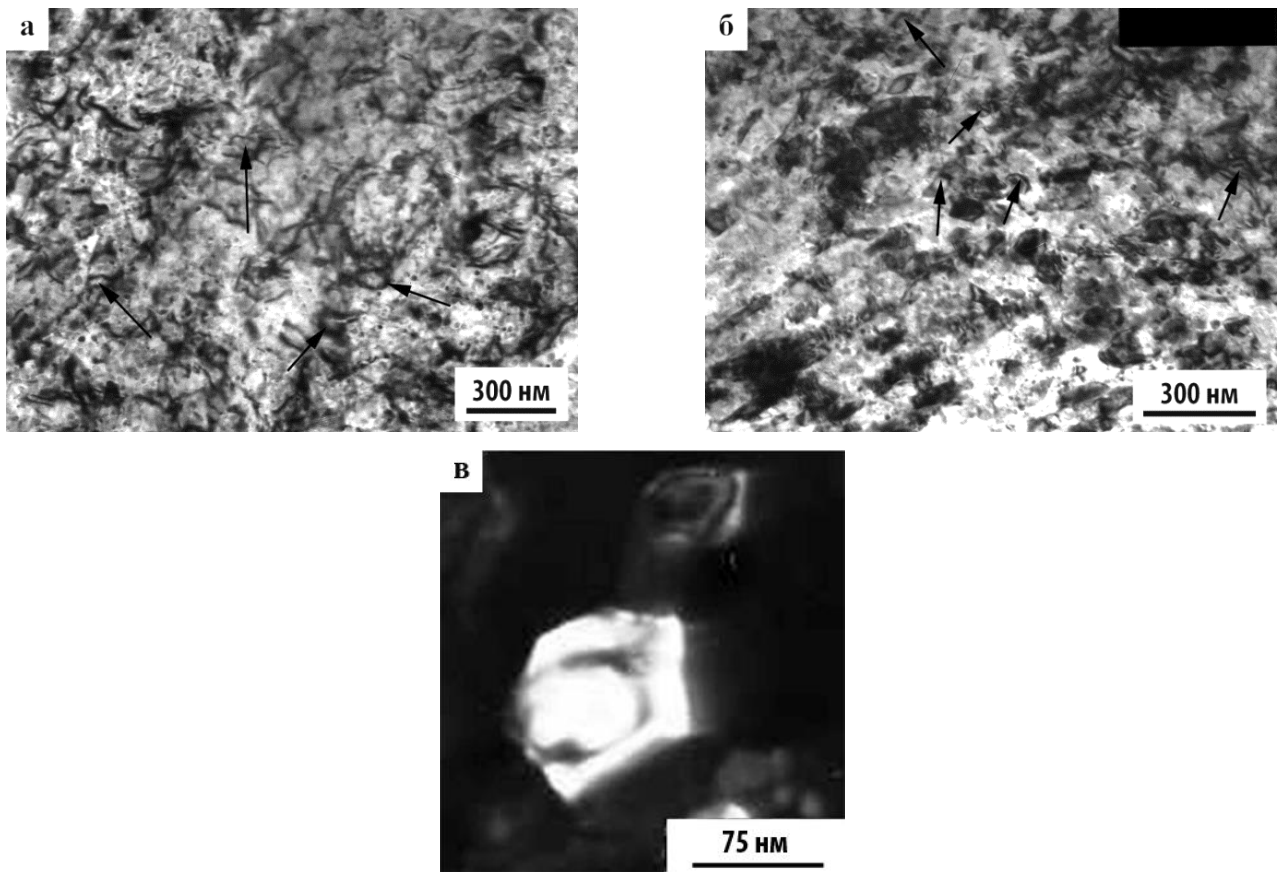
Режимы деформации	Тип исходной структуры	Средний размер $\langle d \rangle$, нм	Тип конечной структуры
$P = 4$ ГПа, $\varphi = 0,5\pi$ рад	Фр + Яч	100	НК + СМК
$P = 4$ ГПа, $\varphi = \pi$ рад	Фр	75	НК + СМК
$P = 4$ ГПа, $\varphi = 2\pi$ рад	Фр	65	НК + СМК
$P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$ рад	Фр + НК	60	НК + СМК
$P = 8$ ГПа, $\varphi = 20\pi$ рад	Фр + НК + СМК	75	НК + СМК

Яч – ячеистая структура, Фр – фрагментированная структура

Вместе с тем, в отличие от отожженного сплава, в сплаве после МПД и вылеживания большинство образовавшихся зерен имели преимущественно неравновесные выпукло-вогнутые границы, и только незначительная часть – более плоские сравнительно равновесные. Доля последних несколько возрастала с повышением деформации (см. рисунок 6.1). Можно полагать, что нанозерна с выпуклыми границами трансформировались из нанофрагментов уже в ходе статической *in situ* рекристаллизации, а с более плоскими границами – путем дальнейшего развития статической рекристаллизации за счет спрямления границ зерен, ранее появившихся при МПД в процессе динамической рекристаллизации.

Неравновесное состояние выпукло-вогнутых границ нанозерен после вылеживания, как и после отжига, подтверждалось на светлопольных ПЭМ изображениях присутствием вблизи них эффектов дифракционного контраста в виде одиночных и двойных петель (рисунки 6.2 а, б). Природа такого деформационного контраста обсуждалась ранее для отожженного состояния. (Темнопольное изображение такой петли демонстрируется на рисунке 6.2 в).

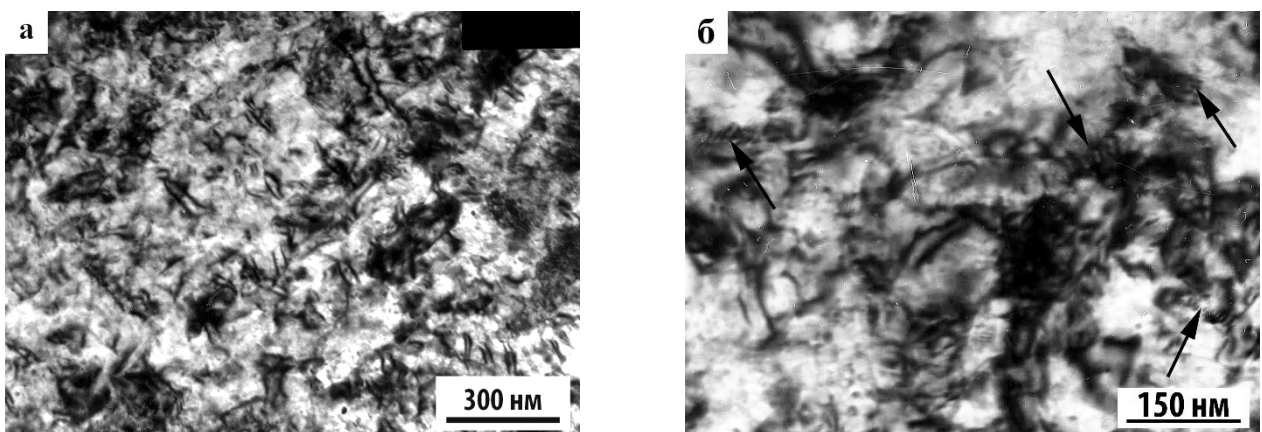
При изменении наклона образцов в ПЭМ на границах отдельных нанозерен выявлялись зернограницные дислокации (см. рисунок 6.3). Они могли образовывать стенки или короткие диполи, что отличало их при визуальном рассмотрении от более протяженных и изогнутых по межфазным поверхностям одиночных или дипольных границ. Образование зернограницных дислокаций в виде плоских стенок или диполей оправдано, так как в высоко неравновесных нанокристаллических материалах они являются наиболее стабильными конфигурациями дислокаций [216, 235]. Так, аномально высокая плотность диполей наблюдалась в нанокристаллическом Pd при прямом разрешении решетки [236]. В [216] отмечалось, что на поверхностях раздела (границах нанозерен) в нанокристаллических материалах зернограницные дислокации появляются, в частности, при старении, то есть на стадии перехода в более равновесное состояние.



а, б – светлопольные изображения (стрелками отмечены дислокационные петли генерируемые источниками дислокаций);

в – темнопольные изображение деформационного контраста нанозерна в рефлексе $(311)_{Al1}$

Рисунок 6.2 – Микроструктура легированного сплава 1450 после МПД $P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$ рад и вылеживания при 20 °С, 1,5 года

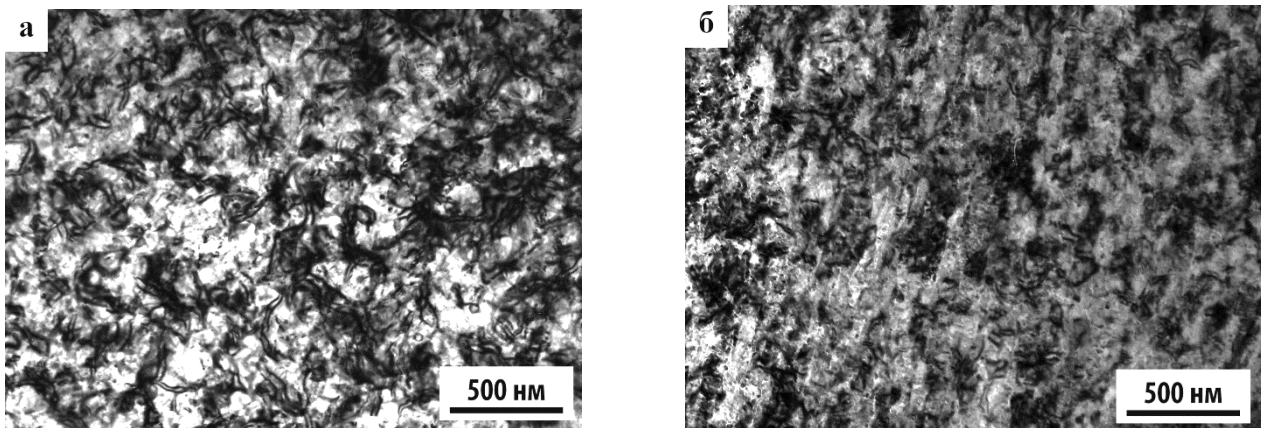


а – $P = 4$ ГПа, $\varphi = 2\pi$ рад;

б – $P = 8$ ГПа, $\varphi = 20\pi$ рад; стрелками отмечены зернограничные дислокации

Рисунок 6.3 – Светлопольные изображения микроструктуры легированного сплава 1450 после МПД и вылеживания при 20 °С, 1,5 года

Неравновесность границ СМК- и НК- зерен и сохранение вдоль поверхностей раздела коротких фрагментов дипольных границ, образовавшихся ранее в процессе МПД (ср. рисунки 6.4) является важным наблюдением, полученным на светлопольных ПЭМ изображениях, и указывает на отсутствие полной релаксации запасенной энергии в процессе вылеживания исследуемого сплава после МПД. После вылеживания протяженность данных границ в сплаве уменьшилась. На рисунке 6.4 б видно, что они присутствовали в виде фрагментов только вдоль отдельных поверхностей раздела. Качественный анализ показал, что после вылеживания в образцах сплава, подвергнутых МПД под давлением $P = 4$ ГПа, плотность таких фрагментов последовательно уменьшалась с возрастанием угла поворота φ от π до 10π рад, а в образцах после МПД под давлением $P = 8$ ГПа и $\varphi = 20\pi$ рад они практически полностью исчезли. Так как образование дипольных границ в легированном сплаве 1450 мы связываем с тем, что они способствуют релаксации запасенной при МПД энергии, их сохранение после вылеживания подтверждает, что полной релаксации энергии в течение 1,5 лет вылеживания не произошло. Переход деформированного сплава в сравнительно равновесное состояние при МПД в результате динамической рекристаллизации и при низкотемпературном отжиге в результате статической рекристаллизации вызывал практически полное исчезновение таких границ.

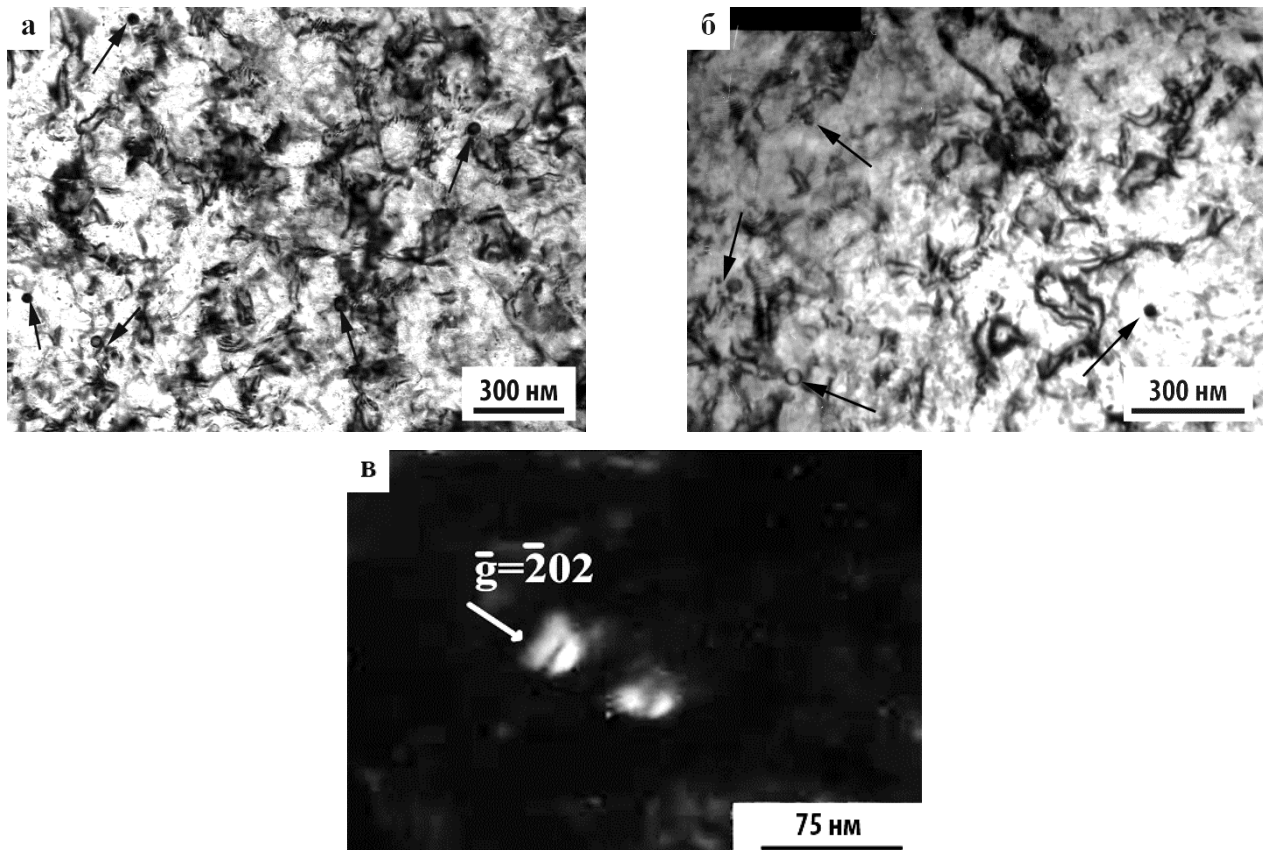


а – без вылеживания, б – после вылеживания при 20 °С, 1,5 года

Рисунок 6.4 – Светлопольные изображения микроструктуры легированного сплава 1450 после МПД при $P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$ рад

Еще одной особенностью структуры деформированного сплава после его вылеживания в течение 1,5 лет стало резкое возрастание количества (относительно наблюдаемого в деформированном состоянии) дислокационных петель. О присутствии таких петель свидетельствовало наличие на электронно-микроскопических изображениях сплава контраста в виде 2х сегментов или дужек (рисунки 6.5 а–в). Известно, что появление такого контраста может быть обусловлено как образованием дислокационных вакансионных петель, так и существованием полей упру-

гих напряжений вблизи когерентных или частично когерентных выделений. Так как в процессе вылеживания сплава после МПД выделяются стабильные высодисперсные частицы (см. далее), возникновение данного контраста может быть связано как с образованием петель вакансионного происхождения, так и с высокодисперсными выделениями. Анализ черно-белых деталей контраста на аномально широких темнопольных изображениях типа двух дужек, выполненный по методике [237], подтвердил что данный вид контраста характеризует вакансионные петли. Изображение одной из них приведено на рисунке 6.5 в.



а, б – светлопольные изображения, стрелками отмечены дислокационные петли;

в – темнопольное изображение петли вакансионного типа в рефлексе $(202)_{Al1}$

Рисунок 6.5 – Микроструктура легированного сплава 1450 после МПД $P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$ и вылеживания при 20°C , 1,5 года

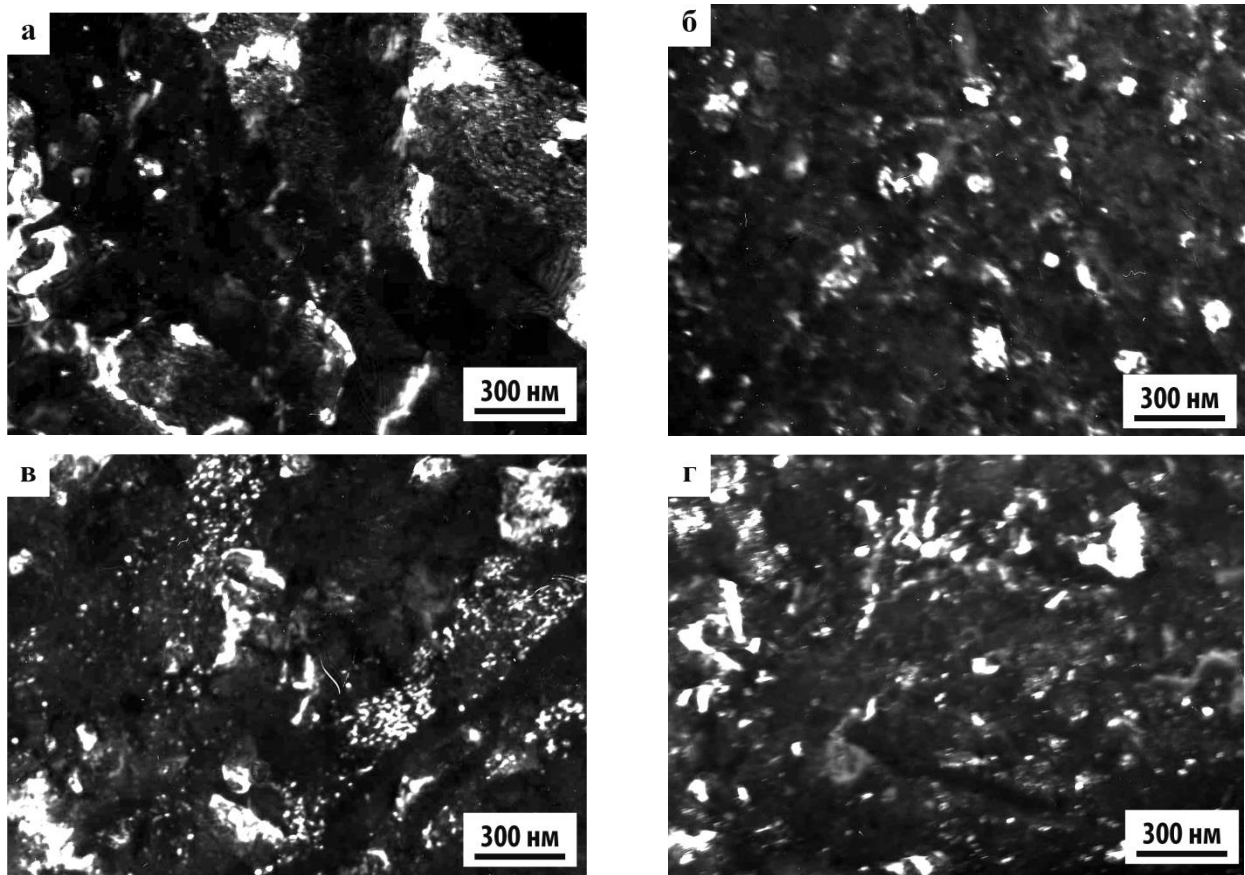
Увеличение количества дислокационных петель косвенно свидетельствует о том, что вылеживание исследуемого сплава привело к возрастанию концентрации избыточных вакансий. Согласно [216], это явление может быть вызвано рекристаллизацией фрагментированной структуры. В условиях большого пересыщения, как хорошо известно, вакансии образуют плоские скопления, «захлопывание» которых вызывает появление дислокационных петель вакансионного типа [235]. Обнаруженные петли расположены как в объеме нанозерен, так и вблизи границ (рисунки 6.5 а, б). Их средний диаметр достигает 30 нм.

Таким образом, проведенное исследование показало, что вылеживание оказывает существенное влияние на структурные составляющие подвергнутого МПД легированного сплава 1450, способствуя развитию процесса рекристаллизации и образованию более стабильной наноструктуры. В то же время, очевидно что, полной релаксации накопленных при МПД упругих напряжений в процессе вылеживания не происходит.

Процессы распада в деформированном сплаве при естественном старении после 1,5 вылеживания. В настоящем разделе изучены фазовые превращения, реализующиеся при естественном старении деформированного сплава 1450 в процессе вылеживания. Так как продукты распада пересыщенного твердого раствора были обнаружены уже на начальных стадиях старения, изучали их состав, характер зарождения и морфологию через 1 месяц и через 1,5 года старения.

При вылеживании сильнодеформированного сплава в течение 1 месяца произошел процесс естественного старения. Электронно-микроскопический анализ структуры сплава показал, что его фазовый состав зависит от режима МПД. Так, после МПД при $P = 4$ ГПа, $\varphi = 0,5\pi$ рад он практически не отличался от существующего в искусственно состаренном сплаве с обычной микрокристаллической структурой [62]: внутри дислокационных ячеек присутствуют равноосные частицы фаз β' (Al_3Zr) и $Al_3(Zr_x,Sc_{1-x})$ (так называемые дисперсоиды) диаметром от 10 до 20 нм, равномерно распределенные в объеме зерен частицы метастабильных фаз θ' и δ' диаметром менее 1 нм, а также незначительное количество композитных частиц β'/δ' и $Al_3(Zr_x,Sc_{1-x})/\delta'$.

Вылеживание образцов после более высоких деформаций (КВД при углах поворота φ до $1-10 \pi$ рад при давлении 4 ГПа и до 20π рад при давлении 8 ГПа) привело к изменению их фазового состава. После МПД при давлении 4 ГПа и угле поворота φ до $1...10\pi$ были обнаружены стабильные фазы T_2 (Al_6CuLi_3) и S_1 (Al_2LiMg) (см. рисунки 6.1, 6.6). На электронограммах сплава помимо матричных отражений появились два типа дополнительных рефлексов. К одному из них относятся острые интенсивные рефлексы фазы T_2 , к другому – слабые диффузные рефлексы фазы S_1 . На этой стадии старения частицы обеих фаз выделялись не только гетерогенно на границах нанозерен и сохранившихся дипольных границах в форме плоских дисков, диаметр которых составлял 10 нм (рисунок 6.6 а). Одновременно с этим, на изображениях многих отдельных НК- и СМК- зерен выявился более слабый контраст типа «ряби», что свидетельствовало о гомогенном зарождении этих фаз в объеме нанозерен. Изменение режима МПД в указанных пределах не оказало заметного влияния на характер зарождения и роста выделившихся фаз.



а – темнопольное изображение в рефлексах $(530)_{T_2}$ и $(660)_{S_1}$, $P = 4$ ГПа $\varphi = 10\pi$, 1 мес;

б – темнопольное изображение в рефлексе $(521)_{T_2}$, $P = 4$ ГПа $\varphi = \pi$, 1,5 года

в – темнопольное изображение в рефлексе $(311)_{S_1}$, $P = 4$ ГПа $\varphi = 10\pi$, 1,5 года

г – темнопольное изображение в рефлексах $(530)_{T_2}$ и $(660)_{S_1}$, $P = 8$ ГПа $\varphi = 20\pi$, 1,5 года

Рисунок 6.6 – Микроструктура легированного сплава 1450 после МПД, вылеживания при 20 °С

Интенсивное гетерогенное выделение избыточных фаз на границах нанозерен на начальной стадии естественного старения исследуемого сплава после МПД в соответствии с представлениями, развиваемыми в [217, 83], можно объяснить следующим: во-первых, границы НК- и СМК- зерен являются предпочтительными местами зарождения равновесных фаз, во-вторых, концентрация растворенного вещества на границах и в приграничных областях может быть заметно выше, чем в их центральной части. Так, в обзоре [217] приведены экспериментальные данные о наличии в нанокристаллических материалах градиента концентраций, последовательно уменьшающегося от границ нанозерен к центру. Вместе с тем в многокомпонентном сплаве 1450 после МПД пересыщенный твердый раствор существовал и в объеме зерен. Было обнаружено, что уже при естественном старении реализовалось не только гетерогенное, но и гомогенное внутрезеренное выделение в особых случаях стабильных фаз T_2 и S_1 .

Увеличение продолжительности естественного старения до 1,5 лет привело к некоторому возрастанию объемной доли фаз T_2 и S_1 . Это косвенно подтверждалось увеличением интен-

сивности их рефлексов на электронограммах и полуколичественным анализом плотности и размеров фаз. На этой стадии старения они выделялись как гетерогенно на границах нанозерен, дислокациях и фрагментах дипольных границ, так и гомогенно в матрице в форме плоских дисков (рисунки 6.6 б, в). Возрастание предшествующей МПД способствовало уменьшению плотности и увеличению размеров выделений, зародившихся на границах и в объеме нанозерен. Так, если после МПД при $P = 4$ ГПа и $\varphi = \pi$ диаметр частиц T_2 -фазы не превышал 10 нм, а S_1 -фазы – 5 нм, то увеличение P до 8 ГПа и угла φ до 20π привело к увеличению диаметра частиц каждой из фаз в 2 раза (рисунок 6.6 г).

Стоит заметить, что в исследуемом сплаве с МК- структурой фазы S_1 и T_2 выделяются гомогенно в виде протяженных пластин только при высокотемпературных отжигах, т. е. МПД изменяет морфологию, механизм и кинетику их образования. Согласно данным, опубликованным в обзоре [81], влияние МПД на характер фазовых превращений при естественном старении легированного сплава 1450 вызвано изменением термодинамических условий фазового равновесия вследствие высокой плотности высокоэнергетических поверхностей раздела (границ нанофрагментов и нанозерен) и возрастанием количества дефектов кристаллической решетки. Наличие этих факторов способствует образованию фаз, не существующих в сплаве с обычным МК- состоянием, кроме того, высокотемпературные стабильные фазы выделяется при комнатной температуре, изменяются их морфология и степень дисперсности.

Механические свойства сплава после мегапластической деформации и вылеживания. Результаты измерения механических свойств показали, что вылеживание в течение 1,5 лет после МПД позволило получить уникальное сочетание свойств прочности (микротвердости), упругости и пластичности сплава.

Таблица 6.3 – Механические свойства легированного сплава 1450 после МПД и вылеживания в течение 1,5 лет

Нагрузка, мН	Угол поворота при кручении φ , π рад	Твердость, ГПа	Приведенный модуль, ГПа	Пластичность, %
150	π	$2,78 \pm 0,07$	106 ± 2	83 ± 1
	2π	$2,56 \pm 0,06$	109 ± 2	83 ± 1
	10π	$3,0 \pm 0,1$	127 ± 2	83 ± 1
500	π	$2,59 \pm 0,06$	111 ± 2	83 ± 1
	2π	$2,55 \pm 0,06$	98 ± 2	82 ± 1
	10π	$2,8 \pm 0,1$	127 ± 2	83 ± 1

Пластичность сплава в этом случае была сопоставима со значениями, присущими отожженному после МПД сплаву, и только на 10 % ниже пластичности сплава с МК-структурой. В то же время, микротвердость сплава после вылеживания сохранилась на высоком уровне и превышала микротвердость сплава с МК-структурой более чем в 2,5...2,8 раза (в зависимости от режима МПД).

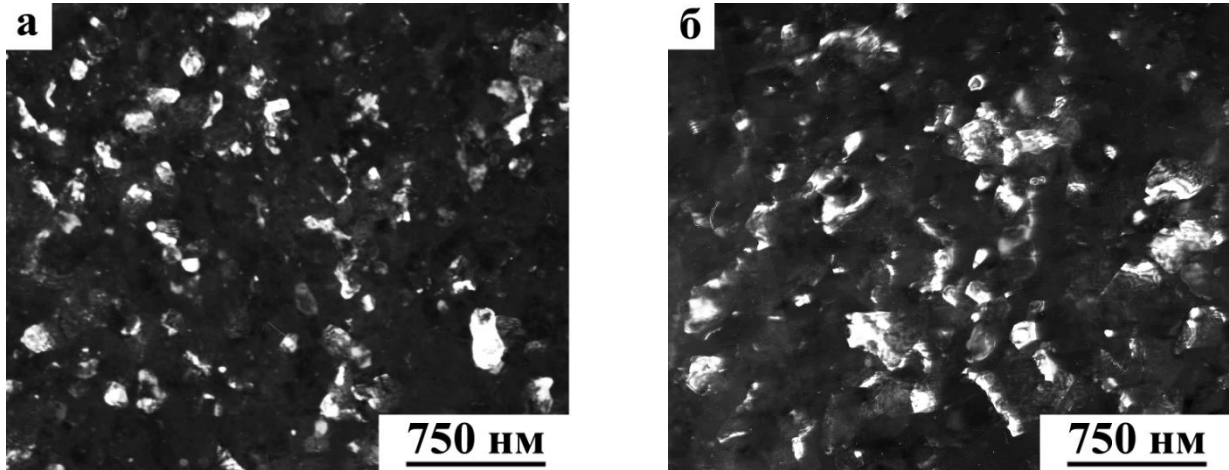
Электронно-микроскопический анализ структуры позволил объяснить обнаруженное изменение свойств одновременной реализацией процессов, оказывающих на них противоположное влияние: рекристаллизации, традиционно сопровождающейся снижением прочностных и повышением пластических характеристик, и распада пересыщенного твердого раствора при естественном старении, приводящего, напротив, к повышению прочности и снижению пластичности. Снижение микротвердости сильнодеформированного сплава после вылеживания указывает на то, что в данном случае преобладающее влияние на ее изменение оказывают процессы рекристаллизации и возврата. Выделение упрочняющих фаз S_1 и T_2 не компенсирует ее падение. Заметим, что аналогичные процессы реализуются и при отжиге сплава после МПД.

Из приведенной таблицы видно, что величина микротвердости несколько повышается при увеличении угла поворота φ от 2π до 10π рад. Согласно структурному исследованию, это связано как с увеличением плотности поверхностей раздела в результате возрастания дисперсности рекристаллизованных НК- и СМК- зерен (рисунок 6.1), так и с активизацией выделения частиц упрочняющих фаз T_2 и S_1 (рисунки 6.6 б, в).

Незначительное повышение пластичности при вылеживании сплава после МПД связано с трансформацией нанофрагментированной структуры в более равновесную нанокристаллическую. Отсутствие же зависимости пластичности от режима МПД обусловлено следующим: при рекристаллизации в случае МПД при $\varphi = 10\pi$ рад происходит более сильная, чем при $\varphi = 2\pi$ рад релаксация упругих напряжений, которая должна привести к повышению пластичности. Однако, в этом случае активнее реализуются процессы, вызывающие снижение этой характеристики: формируется более дисперсная структура и происходит более интенсивное выделение упрочняющих фаз T_2 и S_1 .

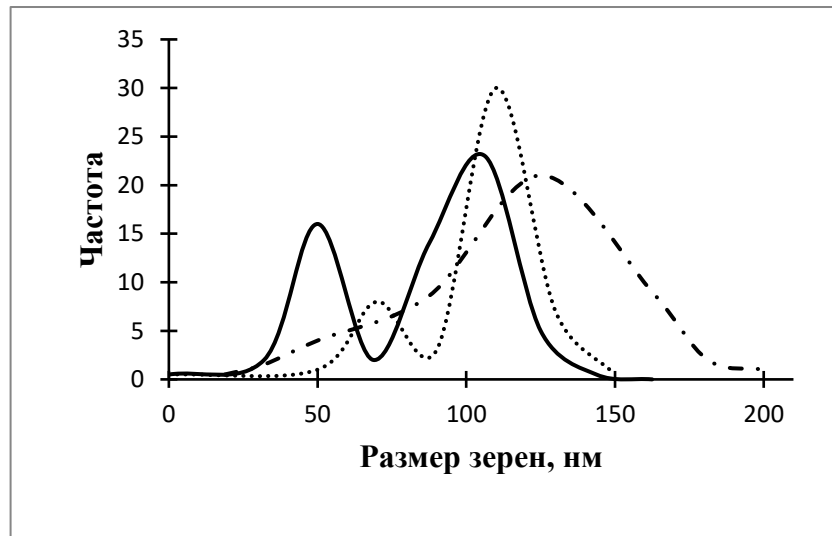
Структура сильнодеформированного сплава после низкотемпературного отжига и вылеживания. Зеренная структура и дефекты кристаллической решетки. Ранее было показано, что отжиг деформированного сплава инициировал процесс статической рекристаллизации: образовавшиеся зерна имели преимущественно равноосную форму и хорошо сформированные границы. Их диаметр и размерная однородность определялись режимами МПД. Наиболее дисперсная зеренная структура образовалась после МПД при $P = 8$ ГПа, $\varphi = 20\pi$ (преобладавший диаметр зерен составлял от 50 до 100 нм), а наиболее однородная (с преобладавшим диаметром зерен около 100...110 нм) – после МПД при $P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$.

Длительное вылеживание в течение 1,5 лет практически не влияло на диаметр и размерную однородность рекристаллизованных СМК- и НК- зерен, что подтверждалось сопоставлением темнопольных изображений зеренной структуры до и после вылеживания (рисунок 6.7) и анализа кривых частоты распределения зерен по размерам (рисунок 6.8).



а – без вылеживания, б – с вылеживанием при 20 °С, 1,5 года

Рисунок 6.7 – Микроструктура легированного сплава 1450 после МПД ($P = 8$ ГПа, $\varphi = 20\pi$) и отжига при 150 °С, 15 ч, темнопольные изображения в рефлексе $(220)_{Al}$



— · — · — · — $P = 4$ ГПа, $\varphi = 2\pi$; ······ $P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$; ——— $P = 8$ ГПа, $\varphi = 20\pi$

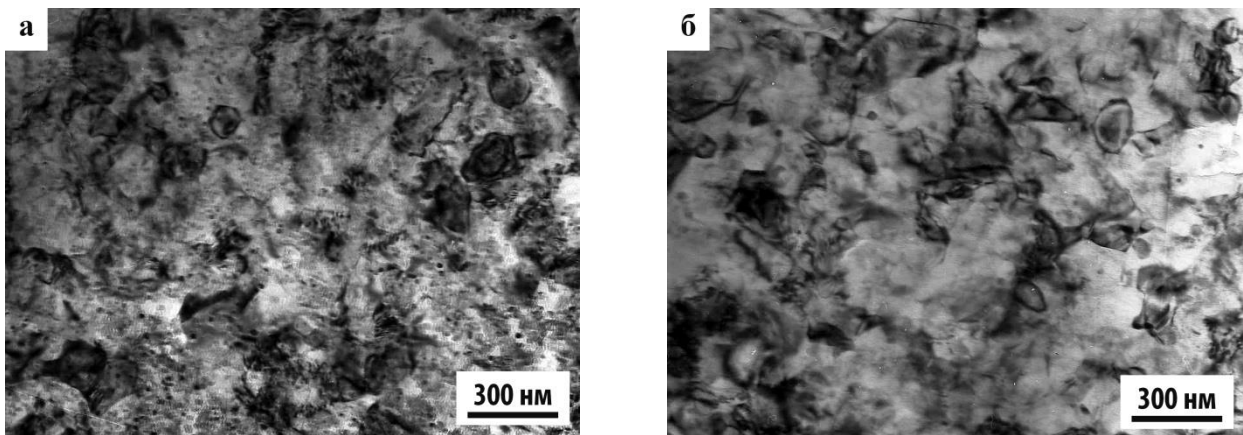
Рисунок 6.8 – Кривые частоты распределения зерен по размерам в легированном сплаве 1450 после МПД, отжига при 150 °С, 15 ч и вылеживания в течение 1,5 лет

Рекристаллизация способствовала релаксации накопленной энергии, следствием чего было отсутствие после низкотемпературного отжига в сплаве 1450 дипольных границ,

образовавшихся в процессе МПД. Соответственно, они не были обнаружены и после вылеживания отожженного сплава.

Также было рассмотрено влияние вылеживания на дислокационную структуру отожженного сплава. Как отмечалось ранее, на изображениях границ рекристаллизованных зерен практически не наблюдался контраст от зернограничных дислокаций в виде дислокационных диполей и стенок. После вылеживания подобных дислокационных конфигураций также не было замечено.

После вылеживания в сплаве сохранились сформировавшиеся при отжиге неравновесные границы нанозерен: на электронно-микроскопических изображениях вблизи отдельных нанозерен выявляются эффекты дифракционного контраста в виде петель и дуг диаметром 100–150 нм (рисунок 6.9). Причиной возникновения такого контраста, как заключалось ранее, являлось наличие в отожженном сплаве после вылеживания нанозерен с неравновесными границами. Этот факт также подтверждался выпуклой формой границ, что демонстрируют приведенные рисунки. Сохранение в сплаве неравновесных границ и наноразмерных зерен свидетельствует о том, что при отжиге происходила преимущественно первичная рекристаллизация, а дальнейшее вылеживание не привело к переходу к следующей стадии – собирательной рекристаллизации.

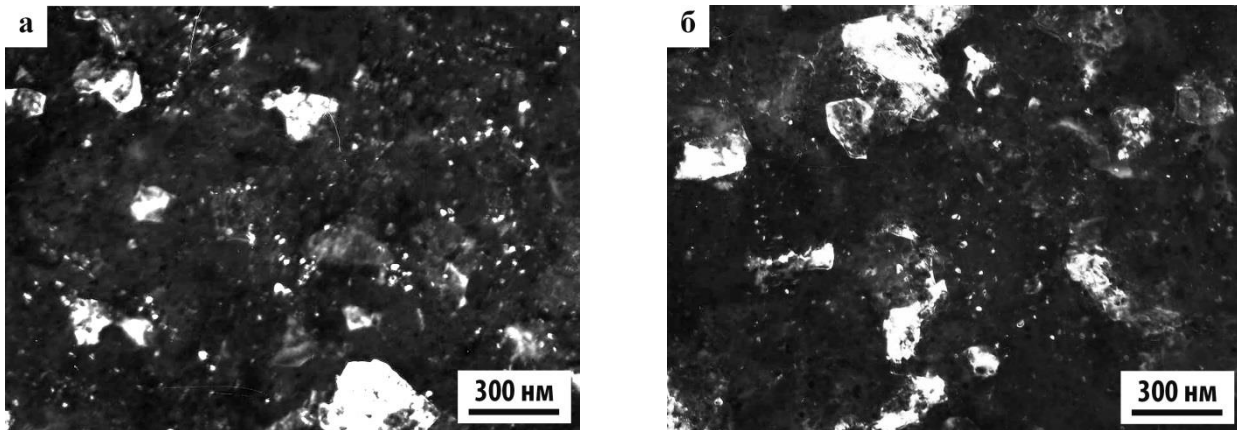


а – без вылеживания, б – с вылеживанием при 20 °С, 1,5 года

Рисунок 6.9 – Микроструктура легированного сплава 1450 после МПД ($P = 8$ ГПа, $\varphi = 20\pi$) и отжига при 150 °С, 15 ч

Распад пересыщенного твердого раствора. В процессе низкотемпературного отжига 150 °С, 15 ч при искусственном старении в деформированном сплаве (независимо от режима МПД) выделились стабильные фазы T_2 и S_1 . Эти фазы равномерно распределены в объеме зерен и по их границам. Последующее вылеживание практически не повлияло на характер их

распределения и объемную долю. Это следует из сопоставления темнопольных изображений структуры отожженного сплава до и после вылеживания (рисунок 6.10).



а – без вылеживания, б – с вылеживанием при 20 °С, 1,5 года

Рисунок 6.10 – Микроструктура легированного сплава 1450 после МПД ($P = 4$ ГПа, $\varphi = 2\pi$) и отжига при 150 °С, 15 ч; темнопольные изображения в рефлексах фаз $(530)_{T_2}$ и $(660)_{S_1}$

Таким образом, низкотемпературный отжиг при 150 °С, 15 ч, используемый после МПД, обеспечил достаточно стабильное наноструктурированное и нанофазное состояние легированного сплава 1450. Можно заметить, что как и при вылеживании, при низкотемпературном отжиге имеет место барьерный эффект мелкодисперсных стабильных фаз T_2 и S_1 , препятствующих росту нанозерен в сплаве после МПД.

Свойства сильнодеформированного сплава после низкотемпературного отжига и вылеживания. Измерение механических свойств отожженного сплава после вылеживания показало, что они сохранили свою стабильность в течение длительной (не менее 1,5 лет) выдержки при комнатной температуре. Исследование структуры сплава после длительного вылеживания указало на то, что это обусловлено размерной стабильностью рекристаллизованной нанокристаллической структуры, а также сохранением степени дисперсности, характера и плотности распределения упрочняющих фаз, выделившихся в процессе отжига при искусственном старении.

6.2 Влияние вылеживания на структуру и свойства деформированного сплава В-1469

Так как ранее нами было обнаружено изменение механизма и ускорение кинетики структурно-фазовых превращений в сильнодеформированных образцах сплава В-1469 по сравнению с образцами сплава 1450, то поэтому первоначально исследовали сплав уже после 1 недели вылеживания.

Структура сплава после деформации $P = 4$ ГПа, $\varphi = 2\pi$ рад и вылеживания в течение 7 дней. Было установлено, что уже при вылеживании в течение одной недели деформированного на 1 оборот образца произошла частичная трансформация его сильнофрагментированной структуры. Так, если после МПД в сплаве преобладала фрагментированная структура, на фоне которой выявлялись лишь отдельные рекристаллизованные нанозерна, вылеживание в течение 7 дней привело к возрастанию доли рекристаллизованных нанозерен со средним размером от 30 до 70 нм (ср. рисунок 6.11 а, б). Вместе с тем, сохранение большого количества фрагментов дипольных границ свидетельствовало, что полной рекристаллизации еще не произошло. Характер зарождения и объемная доля фазы T_2 , обнаруженной после МПД, в процессе вылеживания практически не изменились. (В сплаве В-1469 после МПД дисперсные частицы фазы T_2 преимущественно выделялись гетерогенно по границам фрагментов и рекристаллизованных зерен (см. главу 6).) Обращает на себя внимание появление дифракционного контраста типа ряби, типичного для внутризеренного механизма образования δ' -фазы в данных сплавах (рисунок 6.11 б). Однако, на микроэлектроннограммах сверхструктурные рефлекссы δ' -фазы не были обнаружены, а структурные рефлекссы совпадали с рефлекссами α -матрицы.

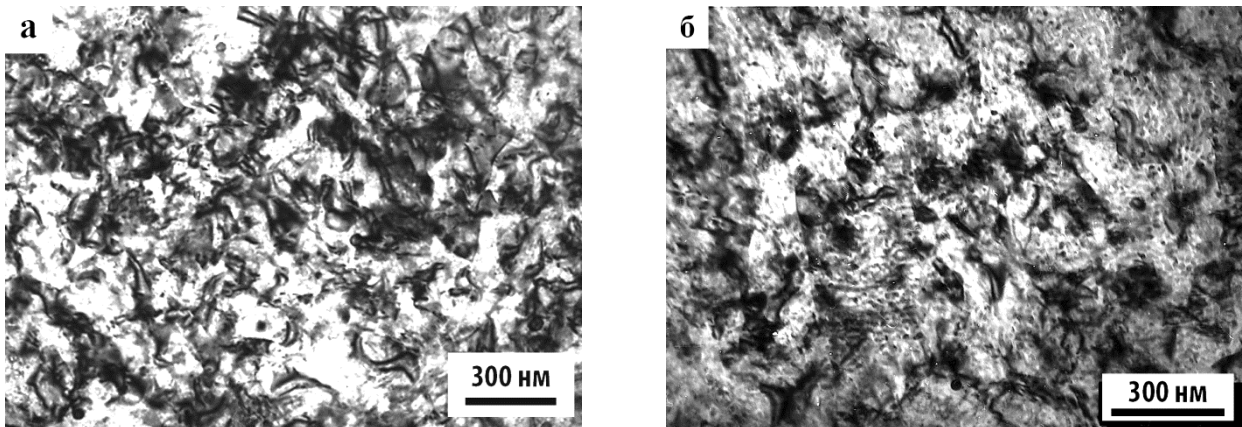
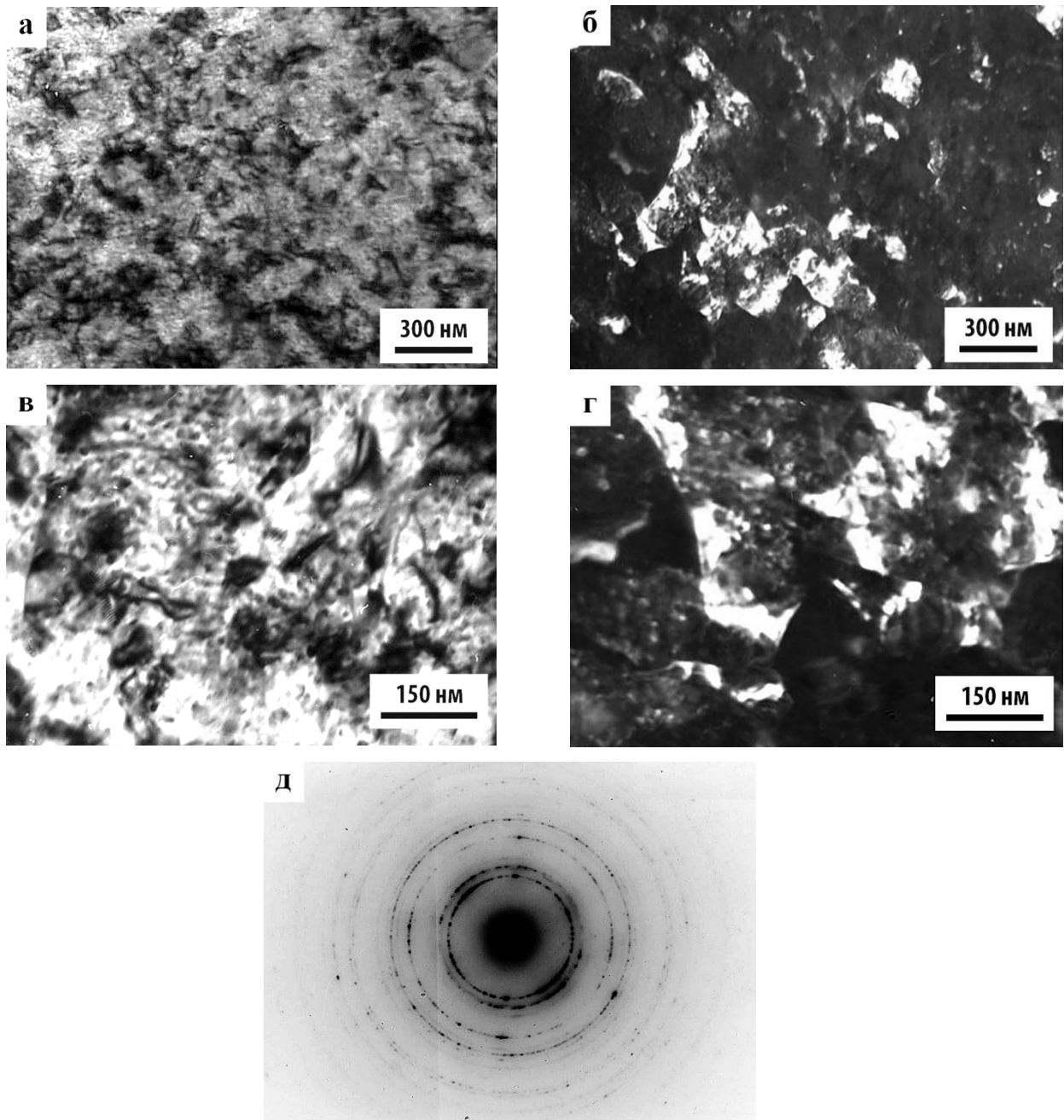


Рисунок 6.11 – Светлопольные изображения микроструктуры сплава В-1469 после МПД ($P = 4$ ГПа, $\varphi = 2\pi$ рад) (а) и вылеживания в течение 7 дней (б)

Структура сплава после деформации $P = 4$ ГПа, $\varphi = 2\pi$ рад и вылеживания в течение 2 лет. Увеличение продолжительности вылеживания при комнатной температуре до 2 лет привело к заметному развитию процесса статической рекристаллизации, в результате которого фрагментированная зеренно-субзеренная структура трансформировалась в рекристаллизованную НК и СМК (рисунок 6.12). Изображения структуры сплава характеризовались «полосчатым» неоднородным контрастом, толщина полос составляла около 150 нм. Элементы структуры сплава имели бимодальное распределение по размерам: присутствовали равноосные зерна и субзерна диаметром от 30 до 70 нм (рисунки 6.12 в, г) и более крупные вытянутые с размерами

от 100 до 150 нм (рисунки 6.12 а, б). Элементы структуры обладали различной разориентацией, в том числе высокоугловой, что подтверждалось кольцевым характером электроннограмм (рисунок 6.12 д).



а, в – светлопольные изображения; б, г – темнопольные изображения в близких рефлексах $(530)_{\text{Ti}_2}$, $(111)_{\text{Al}}$, $(200)_{\text{Al}}$; д – кольцевая микроэлектроннограмма

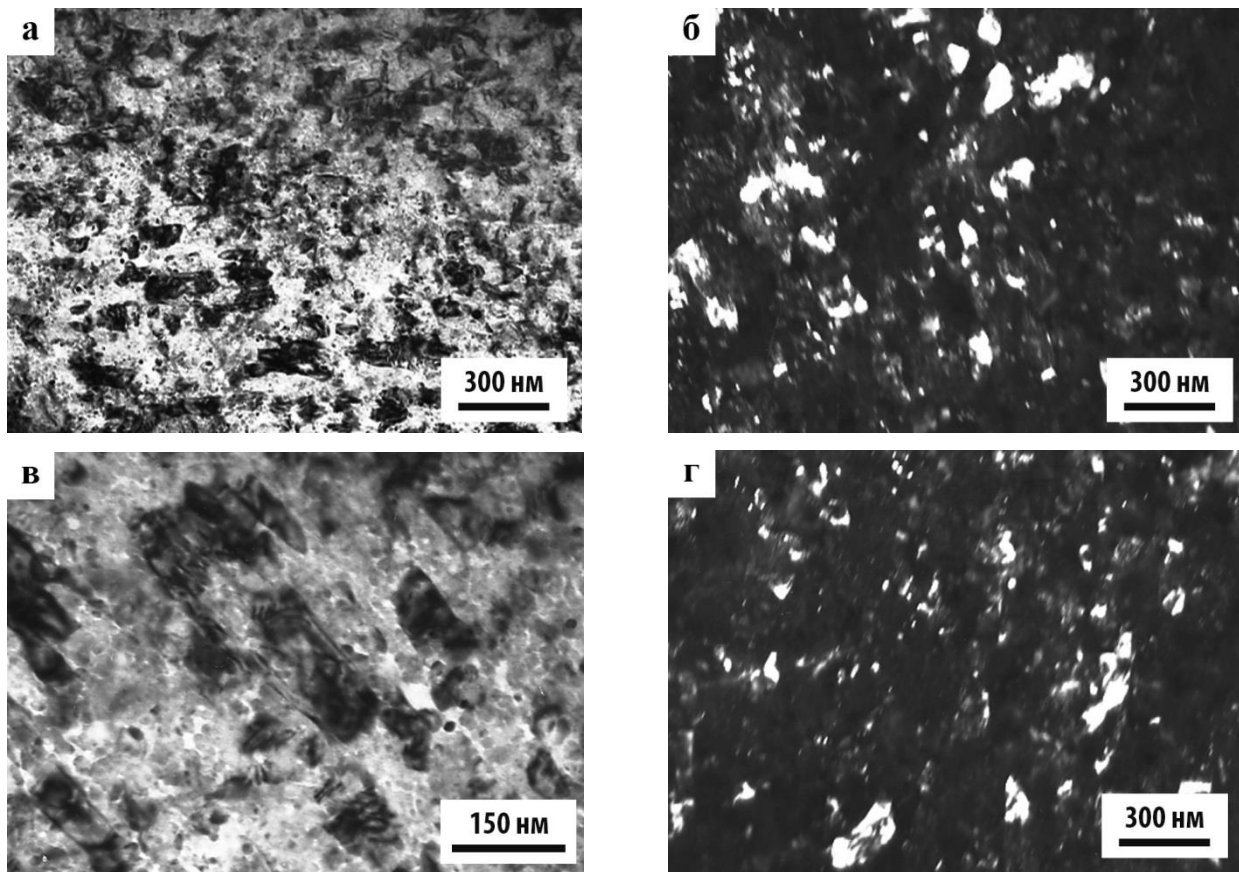
Рисунок 6.12 – Микроструктура сплава В-1469 после МПД ($P = 4$ ГПа, $\varphi = 2\pi$ рад) и вылеживания в течение 2 лет

При вылеживании происходило образование НК- зерен, разориентированных относительно друг друга на большие углы, сопровождаемое спрямлением границ отдельных

нанозерен. На светло- и на темнопольных снимках видны области НК- зерен, чередующиеся с более крупными, как правило, вытянутыми в одном из общих направлений СМК- зернами, образующими полосы (см. рисунки 6.12 а–г). Можно предположить, что анизотропия их формы обусловлена особым механизмом рекристаллизации путем «слияния» исходных нанофрагментов с малоугловой разориентацией (коалисценцией субзерен), расположенных вдоль первичных полос деформации. Также это привело к уплотнению распределения некоторых рефлексов по так называемым дебаевским кольцам (рисунок 6.12 д).

Увеличение продолжительности вылеживания сопровождалось гомогенным выделением фазы T_2 , плотность же гетерогенно зародившихся частиц в процессе вылеживания практически не изменилась. На всех изображениях микроструктуры обнаруживался дифракционный контраст типа ряби, типичный для внутризеренного механизма образования T_2 и δ' -фазы в сплавах данного класса (рисунки 6.12 а–г).

Структура сплава после деформации $P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$ рад и вылеживания в течение 7 дней. При вылеживании в более сильнодеформированном (на 5 оборотов) сплаве в основном образовалась рекристаллизованная структура. Анализ светлопольных и темнопольных изображений выявил образование хорошо сформированных нанозерен размером от 50 до 100 нм (рисунок 6.13). О переходе от деформированной нанофрагментированной структуры к рекристаллизованной свидетельствует исчезновение дипольных границ в сплаве. В то же время, границы образовавшихся при вылеживании нанозерен остаются неравновесными, на что указывает округлая без четкой огранки форма некоторых кристаллитов (рисунок 6.13 в). В структуре образца обнаружили особенности, характерные для образца, подвергнутого деформации на 1 оборот и выдержке в течение 2 лет. А именно, на снимках микроструктуры были видны области «полосчатой» неоднородной структуры, в которых нанозерна чередовались с более крупными вытянутыми зернами (рисунки 6.13 б, в). Это указывает на то, что увеличение деформации привело к ускорению кинетики рекристаллизации. С другой стороны, увеличение деформации привело к измельчению структуры, толщина «полос» уменьшилась до 100 нм. Характер зарождения и объемная доля фазы T_2 в процессе вылеживания после МПД практически не изменились (рисунки 6.13 б, г). На светлопольных снимках также виден контраст типа ряби, типичный при появлении частиц избыточной δ' -фазы (рисунки 6.13 а, в).

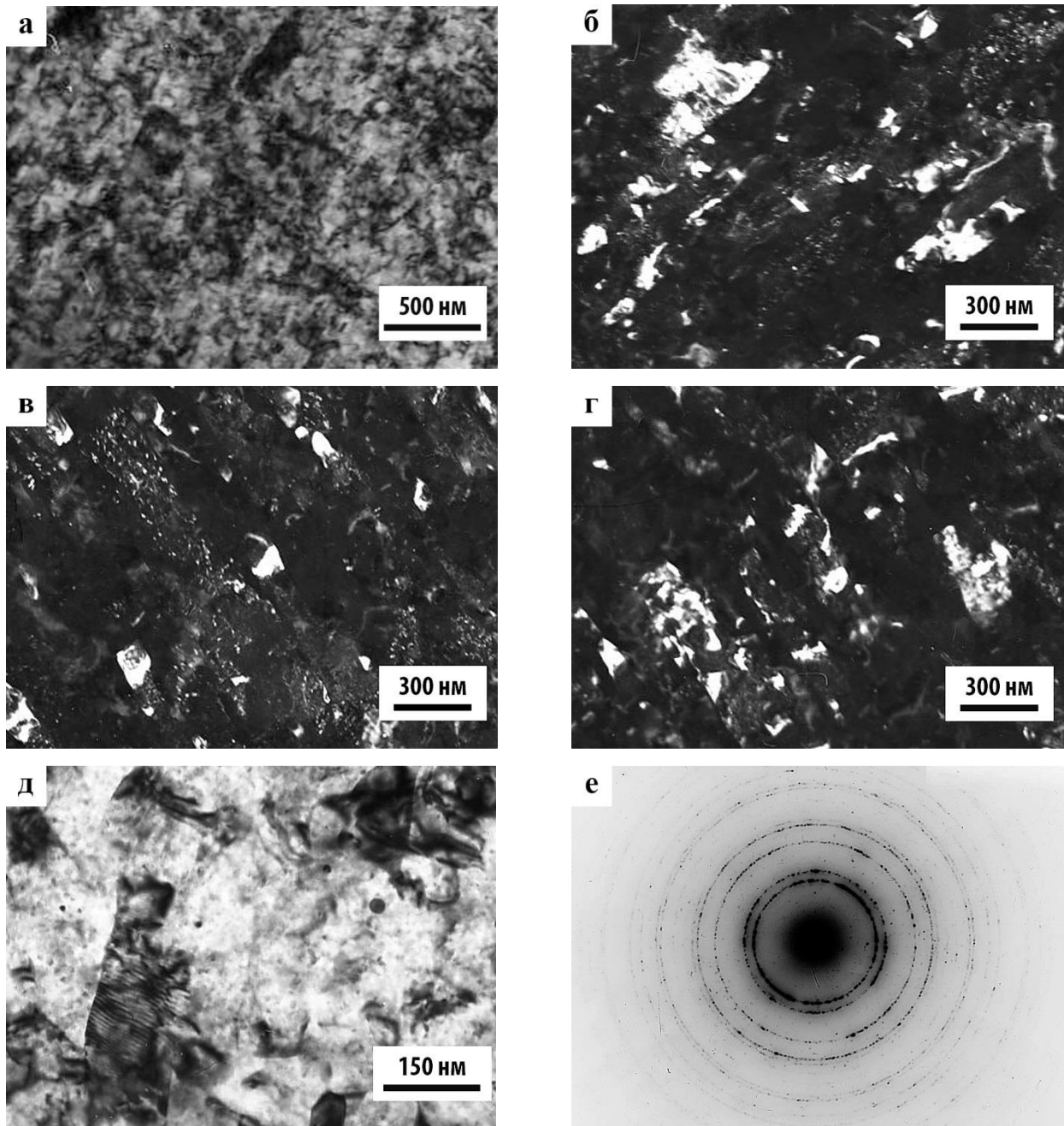


а, в – светлопольные изображения; б, г – темнопольные изображения в близких рефлексах $(530)_{T_2}$, $(111)_{Al}$, $(200)_{Al}$

Рисунок 6.13 – Микроструктура сплава В-1469 после МПД ($P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$ рад) и вылеживания в течение 7 дней

Структура сплава после деформации $P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$ рад и вылеживания в течение 2 лет. Увеличение продолжительности вылеживания при комнатной температуре до 2 лет привело к развитию процесса статической рекристаллизации и образованию более стабильной структуры. Так, «полосы» стали более четкими и их границы «декорировались» дисперсными наночастицами. Все зерна стали характеризоваться более четкой огранкой (рисунки 6.14 а–д) и наличием большеугловой разориентации, что также подтверждалось кольцевым характером электронограмм и анализом темнопольных изображений (рисунки 6.14 е). При этом длительная выдержка не привела к заметному изменению размеров фаз: большинство зерен α -матрицы осталось в диапазоне от 50 до 100 нм, а частицы избыточной T_2 -фазы приблизительно 10 нм. Размерную стабильность образовавшейся при МПД УМЗ-структуры можно объяснить интенсивным зарождением частиц на границах в процессе деформации и при вылеживании. Можно сделать вывод, что данные частицы оказывают сильное барьерное действие, блокируя рост α -зерен в процессе вылеживания сплава. Кроме того, вылеживание привело к активизации гомогенного зарождения частиц избыточных фаз.

Качественный анализ показывает увеличение объемной доли внутрезеренных выделений, это же косвенно подтверждает усиление интенсивности рефлексов фаз (рисунок 6.14 е).

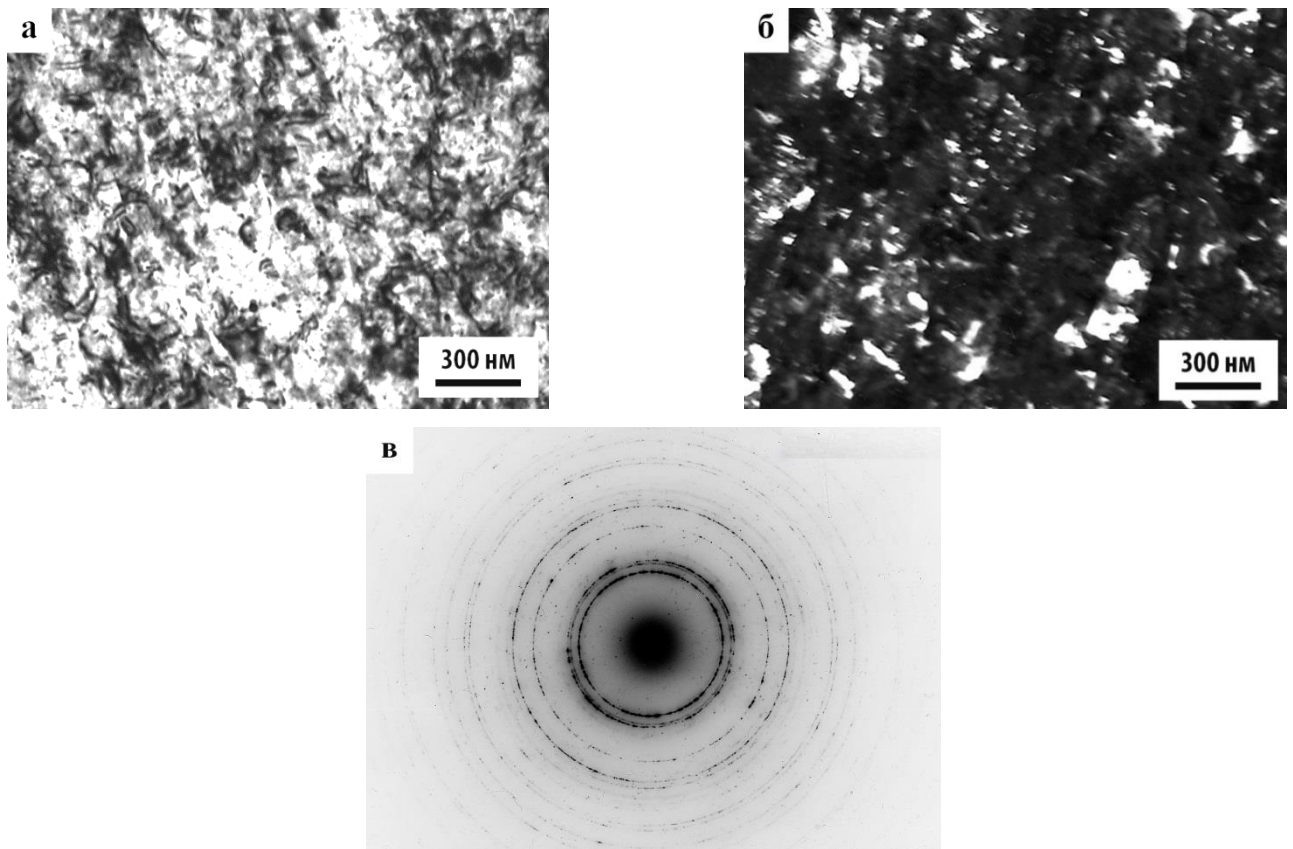


а, д – светлопольные изображения; б – г – темнопольные изображения в близких рефлексах $(530)_{T_2}$, $(111)_{Al}$, $(200)_{Al}$; е – кольцевая микроэлектроннограмма

Рисунок 6.14 – Микроструктура сплава В-1469 после МПД ($P = 4$ ГПа, $\varphi = 10\pi$ рад) и вылеживания в течение 2 лет

Структура сплава после деформации $P = 4$ ГПа, $\varphi = 20\pi$ рад и вылеживания в течение 7 дней. Ранее было показано (см. главу 5), что при МПД с $\varphi = 20\pi$ рад в сплаве образовалась в основном рекристаллизованная структура с двумя типами зерен: равноосными

НК- зернами диаметром до 50 нм и более крупными вытянутыми СМК- зернами размерами до 200 нм. Вылеживание не оказало заметного влияния на ее состояние: размеры зерен сохранились в тех же пределах (рисунки 6.15 а, б). Размерная стабильность смешанной структуры также может быть объяснена сильным барьерным действием дисперсных частиц фазы T_2 . После вылеживания структура продолжала оставаться неравновесной, что подтверждается сохранением вблизи границ нанозерен дифракционных эффектов типа петель и дуг (см. рисунок 6.15 а). Плотность гетерогенно зародившихся частиц фазы T_2 в процессе вылеживания практически не изменилась, при этом стало происходить гомогенное выделение T_2 -фазы. Размер частиц составлял от 5 до 10 нм.

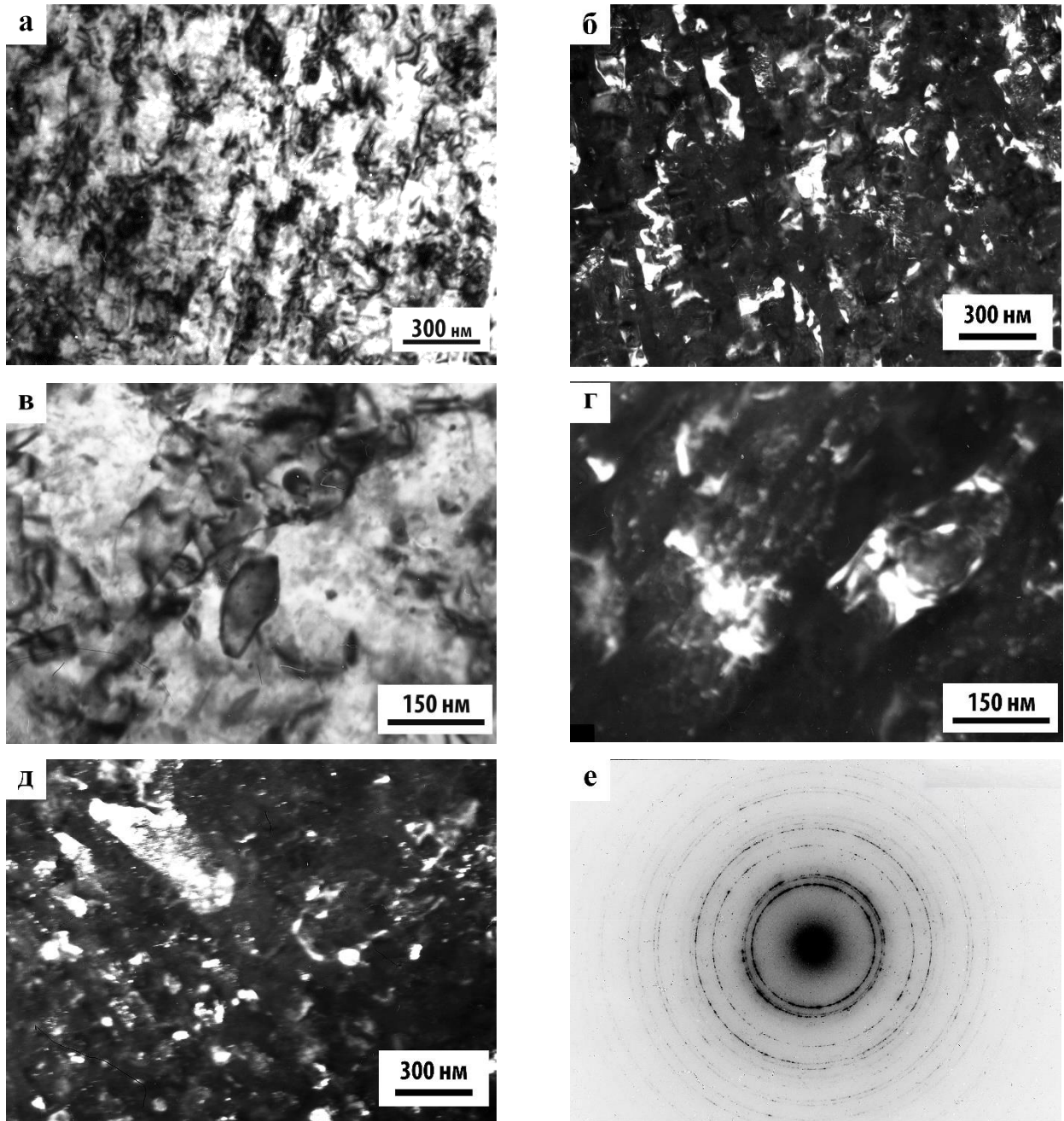


а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в близких рефлексах $(530)_{T_2}$, $(111)_{Al}$, $(200)_{Al}$; в – кольцевая микроэлектроннограмма

Рисунок 6.15 – Микроструктура сплава В-1469 после МПД ($P = 4$ ГПа, $\varphi = 20\pi$ рад) и вылеживания в течение 7 дней

Структура сплава после деформации $P = 4$ ГПа, $\varphi = 20\pi$ рад и вылеживания в течение 2 лет. Дальнейшее увеличение продолжительности вылеживания при комнатной температуре до 2 лет не оказало заметного влияния на состояние структуры: размер НК- и СМК- зерен сохранился на том же уровне. Характер зарождения и объемная доля избыточных

фаз, обнаруженных после МПД и недельной выдержки, в процессе 2-летнего вылеживания практически не изменились. Типичные изображения структуры сплава приведены на рисунке 6.16. На основании их анализа можно сделать вывод о стабилизации данного смешанного НК + СМК состояния.



а, в – светлопольные изображения; б, г, д – темнопольные изображения в близких рефлексах $(530)_{\text{Ti}_2}$, $(111)_{\text{Al}}$, $(200)_{\text{Al}}$; е – микроэлектроннограмма

Рисунок 6.16 – Микроструктура сплава В-1469 после МПД ($P = 4$ ГПа, $\varphi = 20\pi$) рад и вылеживания в течение 2 лет

6.3 Выводы

1. Нано- и субмикрофрагментированная структура деформационного происхождения, образовавшаяся в сплаве 1450 с добавкой Sc и Mg при МПД, нестабильна и при вылеживании трансформируется в смешанную нанокристаллическую и субмикрокристаллическую рекристаллизованную зеренную структуру с пониженной дефектностью, что сопровождается распадом пересыщенного твердого раствора с выделением высокодисперсных равновесных фаз.
2. Рекристаллизованная нанокристаллическая и субмикрокристаллическая структура, образующаяся в легированном сплаве 1450 при низкотемпературном отжиге, сохраняет свою размерно-морфологическую и фазовую стабильность в процессе длительного вылеживания до 1,5 лет. Объемная доля, характер распределения и состав выделившихся при отжиге фаз в течение вылеживания практически не изменяются.
3. Трансформация фрагментированной структуры в смешанную нанокристаллическую и субмикрокристаллическую в процессе статической низкотемпературной рекристаллизации при длительном вылеживании приводит к снижению микротвердости до уровня, свойственного отожженному сплаву 1450 с нанокристаллической структурой при незначительном повышении его пластичности. Свойства же сплава с исходной рекристаллизованной ультрамелкозернистой структурой при вылеживании остаются неизменными.
4. Фрагментированная структура, образовавшаяся в сплаве В-1469 при мегапластической деформации, при вылеживании также трансформируется посредством статической рекристаллизации в нано-субмикрокристаллическую зеренную структуру с пониженной дефектностью. Увеличение предварительной мегапластической деформации от $\varphi = 2\pi$ до $\varphi = 20\pi$ приводит к ускорению кинетики структурно-фазовых превращений при вылеживании сплава.
5. Вылеживание сильнодеформированного сплава В-1469 инициирует наряду с основным гетерогенным механизмом гомогенный внутризеренный механизм зарождения и роста стабильной фазы T_2 .
6. Высокая фазовая и размерная стабильность смешанной нано-субмикрокристаллической рекристаллизованной структуры сплавов 1450 и В-1469 при длительном вылеживании обусловлена барьерным эффектом образующихся ультрамелкодисперсных стабильных фаз.

Заключение

1. Выполнены сравнительные исследования сплавов 1450, В-1469 и В-1461 в исходном высокопрочном состоянии, предшествующем мегапластической деформации. Установлено, что в сплавах близкого состава 1450 и В-1461 при искусственном старении на максимальную прочность происходит распад пересыщенного твердого раствора с образованием метастабильных δ' , β' и равновесной T_1 фаз. Дополнительное легирование сплава В-1469 серебром приводит к ускорению процессов распада и образованию частиц стабильных фаз δ' , β' , T_1 и Ω с преобладанием фазы T_1 .
2. Обнаружено, что мегапластическая деформация кручением под высоким давлением в многокомпонентных промышленных алюминий-литиевых сплавах 1450, В-1469 и В-1461 последнего поколения приводит к образованию нанофрагментированной, нанокристаллической, субмикрокристаллической или смешанной ультрамелкозернистой структуры. Конкретный вариант и разнообразие структуры определяется полнотой и механизмом динамической рекристаллизации, степень развития которой зависит от состава сплава и величины мегапластической деформации. Процессы деформационной нанофрагментации и динамической рекристаллизации сопровождаются деформационно-индуцированным распадом твердого раствора с образованием высокодисперсных равновесных фаз.
3. Обнаружено, что формирующаяся в сплавах при мегапластической деформации фрагментированная структура нестабильна и при дальнейшем низкотемпературном отжиге (150 °С, 15 ч) или длительном вылеживании при комнатной температуре испытывает трансформацию в рекристаллизованную ультрамелкозернистую структуру в результате статической рекристаллизации. При вылеживании полнота рекристаллизации увеличивается с возрастанием деформации и времени последующей выдержки при комнатной температуре, а характер формирующейся в процессе отжига ультрамелкозернистой структуры определяется процессами рекристаллизации и распада пересыщенного твердого раствора.
4. Показано, что переход в исследованных стареющих алюминий-литиевых сплавах от микрокристаллического к субмикрокристаллическому или нанокристаллическому состоянию приводит к изменению схемы и механизма распада пересыщенного твердого раствора при искусственном и естественном старении: в сплаве 1450 вместо метастабильных δ' , β' и равновесной T_1 фаз начинают выделяться дисперсные равновесные фазы S_1 и T_2 ; в сплаве В-1469 вместо фаз δ' , β' , T_1 и Ω – T_2 -фаза; а в сплаве В-1461 вместо фаз δ' , β' и T_1 – T_2 -фаза.

5. Показано, что использование мегапластической деформации обеспечивает повышение твердости (на 25–210 %), приведенного модуля упругости (12–20 %), и параметра жесткости (40–250 %) исследуемых сплавов. Повышение этих характеристик сопровождается некоторым снижением пластичности сплавов (до 13%). Отжиг при 150 °С, 15 ч или длительное вылеживание не вызывают заметного изменения механических свойств: снижение твердости на 4–25 % сопровождается повышением пластичности на 1–7 %.
6. Установлено, что размерно-морфологическая стабильность рекристаллизованной нанокристаллической структуры и сохранение постоянными объемной доли, характера распределения и локализации, химического состава и типа выделившихся наноразмерных фаз обеспечивают стабильность механических свойств сплавов в процессе длительного (до 2 лет) вылеживания. Сделан вывод, что высокая фазовая и размерная стабильность структуры и, соответственно, свойств сплавов при длительном вылеживании обусловлена барьерным эффектом образующихся мелкодисперсных равновесных фаз.

Список литературы

1. Колачев Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. Учебник для вузов / Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов – 3-е изд., перераб. и доп. М: «МИСИС», 1999. – 416 с.
2. Polmear I.J. Aluminium alloys: a century of age hardening // *Materials forum*. – 2004. – V. 28. – P. 1–14.
3. Машиностроение. Энциклопедия. Том II-3. Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы / И. Н. Фридляндер, О. Г. Сенаторова, О. Е. Осинцев; под общ. ред. И. Н. Фридляндера. – М.: Машиностроение, 2001. – 880 с.
4. Промышленные деформируемые, спеченные и литейные алюминиевые сплавы: справ. рук-во / М.Б. Альтман, С.М. Амбарцумян, Н.А. Аристова; под общ. ред. Ф. И. Квасова, И. Н. Фридляндера – М.: «Металлургия», 1972. – 552 с.
5. Guinier A. Heterogeneities in solid solutions // *Solid State Physics*. – 1959. – V. 9. – P. 15–20.
6. Ringer S. P. Microstructural Evolution and Age Hardening in Aluminium Alloys: Atom Probe Field-Ion Microscopy and Transmission Electron Microscopy Studies / S. P. Ringer, K. Hono // *Materials Characterization*. – 2000. – V. 44, Is. 1–2. – P. 101–131.
7. Bonnet R. Disorientation between any two lattices // *Acta Crystallographica*. – 1980 – V. 36A, Is. 1. – P. 116–122.
8. Silcock J. M. Structural Ageing Characteristics of Binary Aluminum-Copper Alloys / J. M. Silcock, T. J. Heal, H. K. Hardy // *Journal of the Institute of Metals*. – 1954. – V. 82. – P. 239–248.
9. Wang S.C. Review of precipitation in Al-Cu-Mg(-Li) alloys / S.C. Wang, M.J. Starink // *International Materials Reviews*. – 2005. – V. 50. – P.193–215.
10. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо. – М.: Metallurgia, 1979. – 639 с.
11. A study of multi-layer G.P. zones in an Al-1.7 at. %Cu alloy by atom-probe fim / K. Hono, T. Hashizume, Y. Hasegawa, K. Hirano, T. Sakurai // *Scripta Metallurgica*. – 1986. – V. 20, Is. 4. – P. 487–492.
12. Gerold V. On the structures of Guinier-Preston zones in Al-Cu alloys introductory paper / V. Gerold // *Scripta Metallurgica*. – 1988. – V. 22, Is. 7. – P. 927–932
13. Konno T. J. Guinier-Preston (GP) zone revisited: atomic level observation by HAADF-TEM technique / T. J. Konno, K. Hiraga, M. Kawasaki // *Scripta Materialia*. – 2001. – V. 44, Is. 8. – P. 2303–2307.

14. HREM, FIM and tomographic atom probe investigation of Guinier-Preston zones in an Al-1.54 at% Cu alloy / M. Karlik, A. Bigot, B. Jouffrey, P. Auger, S. Belliot // *Ultramicroscopy*. – 2004. – V. 98, Is. 2–4. – P. 219–230.
15. Takeda M. A New Approach to the Study of the GP (I) Zone Stability in Al-Cu Alloy by Means of Extended Hiickel Molecular Orbital Calculations / M. Takeda, H. Oka, I. Onaka // *Physica Status Solidi (a) – Applications and Materials Science*. – 1992 – V. 132, Is. 2 – P. 305–322.
16. Guinier A. Le mecanisme de la precipitation dans un cristal de solution solide metallique. Cas des systemes aluminum-cuivre et aluminum-argent / A. Guinier // *Journal de Physique et le Radium*. – 1942. – V. 3, Is.7. – P. 124–136.
17. Gerold V. Uber die Struktur der bei der Aushärtung einer Aluminium-Kupfer-Legierung auftretenden Zustände / V. Gerold // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 1954. – V. 45. – P. 599–607.
18. Багаряцкий Ю. А. О природе естественного старения алюминиевых сплавов / Ю. А. Багаряцкий // *Доклады Академии наук СССР*. – 1952. – Т. 87, No 4. – С. 559–562.
19. Silcock J. M. The structural ageing characteristics of Al-Cu-Mg alloys with copper: magnesium weight ratios 7:1 and 2.2:1 / J. M. Silcock // *Institute of Metals – Journal*. – 1960 – V. 89 – P. 203–210.
20. Perlitz H. The Crystal Structure of Al₂CuMg / H. Perlitz, A. Westgren // *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi* – 1943 – V. B16, № 13. P 1–5.
21. Precipitation hardening of an Al–4.2 wt% Mg–0.6 wt% Cu alloy / P. Ratchev, B. Verlinden, P. De Smet, P. Van Houtte // *Acta Materialia*. – 1998. – V. 46, Is. 10. – P. 3523– 3533.
22. Щеголева Т. В., Буйнов Н. Н. Кристаллография. – 1967. – Т. 12. – С. 635–638.
23. Wang S. C. The assessment of GPB₂/S" structures in Al-Cu-Mg alloys / S. C. Wang, M. J. Starink // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – V. 386, Is 1–2. P. 156–163.
24. Coexistence of clusters, GPB zones, S"-, S'- and S-phases in an Al–0.9% Cu–1.4% Mg alloy / A. Charai, T. Walther, C. Alfonso, A. M. Zahra, C. Y .Zahra // *Acta Materialia*. – 2000. – V. 48, Is. 10. – P. 2751–2764.
25. Ringer S. P. Origins of hardening in aged Al-Cu-Mg-(Ag) alloys / S. P. Ringer, T. Sakurai, I. J. Polmear // *Acta Materialia*. – 1997. – V. 45, Is. 9. – P. 3731–3744.
26. Кишкина С.И. Авиационные материалы. Справочник Том. 4. Часть 1 / С.И. Кишкина, И.Н. Фридляндер под общ. ред. Р.Е. Шалина. – М.: ОНТИ, 1982. – 625 с.
27. Арчакова, З.Н. Структура и свойства полуфабрикатов из алюминиевых сплавов / З.Н. Арчакова, Г.А. Балахонцев, И.Г. Басова. – М.: Металлургия, 1984. – 408 с.

28. Фридляндер И.Н. Современные алюминиевые, магниевые сплавы и композиционные материалы на их основе / И.Н. Фридляндер // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2002. – №7 – С. 24–29.
29. Eswara Prasad N. Aluminum Lithium Alloys. Processing, Properties, and Applications / N. Eswara Prasad, Amol A. Gokhale, R.J.H. Wanhill. – Elsevier Inc., 2014. – 643 p.
30. Rioja R. J. The evolution of Al-Li base products for aerospace and space applications/ R. J. Rioja, J. Liu // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science.* – 2012 – V. 43, № 9. – P. 3325–3337.
31. Rioja R.J. Fabrication methods to manufacture isotropic Al-Li alloys and products for space and aerospace applications / R.J. Rioja // *Materials Science and Engineering: A.* – 1998. – V. 257. – P. 100–107.
32. Высокопрочный конструкционный Al-Cu-Li-Mg-сплав пониженной плотности, легированный серебром / И.Н. Фридляндер, О.Е. Грушко, В.Ф. Шамрай, Г.Г. Ключков // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2007. – № 6. – С. 3–7.
33. Промышленное освоение высокопрочного сплава В-1469 системы Al-Cu-Li-Mg / Г.Г. Ключков, О.Е. Грушко, Ю.Ю. Ключкова, В.А. Романенко // *Труды ВИАМ.* 2014. – № 7. – С. 1.
34. Структура и свойства массивных пресованных полуфабрикатов из высокопрочного алюминийлитиевого сплава В-1469 / Ю.Ю. Ключкова, Г.Г. Ключков, В.А. Романенко, И.П. Бурляева // *Труды ВИАМ.* – 2015. – № 9. – С. 4.
35. Хохлатова Л.Б. Формирование зеренной структуры и ее влияние на свойства листов из сплавов систем Al-Mg-Li-Zn и Al-Cu-Li-Zn / Л.Б. Хохлатова, Н.И. Колобнев // *Цветные металлы.* – 2007. – № 2. – С. 96–99.
36. Высокопрочные сплавы системы Al-Cu-Li с повышенной вязкостью разрушения для самолетных конструкций / Н.И. Колобнев, Л.Б. Хохлатова, М.С. Оглодков, Ю.Ю. Ключкова // *Цветные металлы.* – 2013. – № 9. – С. 66–71.
37. Алюминийлитиевые сплавы для самолетостроения / Л.Б. Хохлатова, Н.И. Колобнев, М.С. Оглодков, Е.Д. Михайлов // *Металлург.* – 2012. – № 5. – С. 31–35.
38. Pickens J.R. Ultra-high-strength, forgeable Al-Cu-Li-Ag-Mg alloy / J.R. Pickens, F.H. Heubaum, L.S. Kramer // *Scripta Materialia.* – 1990 – V. 24, Is. – P. 457–462.
39. Williams J. C. Progress in structural materials for aerospace systems / J. C. Williams, Jr. E. A. Starke // *Acta Materialia.* – 2003. – V. 51, Is. 19. – P. 5775–5799.
40. Martin J. W. Aluminium-lithium alloys / J. W. Martin // *Annual Review of Materials Research.* – 1988. – V.18. – P. 101–119.

41. Кристиан Дж. Теория превращения в металлах и сплавах / Дж. Кристиан. – М.: Мир, 1978. – 806с.
42. Noble B. Precipitation characteristic of aluminium-lithium alloys / B. Noble, G. E. Thomson // *Metal Science Journal*. – 1971. – V. 5, Is. 1. – P. 114–120.
43. Williams D. B. The precipitation of Al₃Li in dilute aluminium-lithium alloys / D. B. Williams, J. W. Edington // *Metal Science Journal*. – 1975. – V. 9, Is. 1. – P. 529–532.
44. Sato T. Ordered structure in early stage of decomposition in an Al - 7,9 mol. % Li alloy / T. Sato, A. Kamio // *Materials Transactions*. – 1990. – V. 31, № 1. – P. 25–30.
45. Чуистов К. В. Старение металлических сплавов / К. В. Чуистов. – Киев: Наук. думка, 1985. – 230 с.
46. Ceresara S. Annealing of vacancies and ageing in Al-Li alloys / S. Ceresara, A. Giarda, A. Sanchez // *Philosophical Magazine*. – 1977. – V. 35, Is. 1. – P. 97–110.
47. Papazian J. M. New evidence for G. P. zones in binary Al - Li alloys / J. M. Papazian, C. Sigli, Z. M. Sanchez // *Scripta Metallurgica*. – 1986. – V. 20. – P. 201–206.
48. Silcock J. M. The structural ageing characteristics of aluminium-copper-lithium alloys / J. M. Silcock // *Institute of Metals – Journal*. – 1959/60. – V. 88. – P. 357–364.
49. Khachaturyan A. G. Theoretical investigation of precipitation of δ' in Al-Li / A. G. Khachaturyan, T. F. Lindsey, J. W. Morris // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1988. – V. 19 – P. 249–258.
50. Radmilovic V. Spinodal decomposition of Al-rich Al- Li alloy / V. Radmilovic, A. G. Fox, G. Thomas // *Acta Metallurgica*. – 1989. – V. 37, № 9. – P. 2385–2394.
51. Williams D. B. The discontinuous precipitation reaction in dilute Al-Li alloys / D. B. Williams, J. W. Edington // *Acta Metallurgica*. – 1976. – V. 24. – P. 323–332.
52. Щеголева Т. В. К вопросу о механизме старения сплавов Al-Li / Т. В. Щеголева, О. Ф. Рыбалко // *Физика Металлов и Металловедение*. – 1976. – Т. 42, № 3. – С. 546–556.
53. Мартин Дж. Микромеханизмы дисперсного твердения сплавов / Дж. Мартин. – М.: Металлургия, 1983. – 162 с.
54. Furukawa M. Strengthening mechanisms in Al-Li alloys containing coherent ordered particles / M. Furukawa, Y. Miura, M. Nemoto // *Materials Transactions*. – 1985. – V. 26. – P. 230–235.
55. Furukawa M. Arrangement of deformation induced dislocations in aged Al-Li alloys / M. Furukawa, Y. Miura, M. Nemoto // *Materials Transactions*. – 1985. – V. 26. – P. 225–229.
56. Hardly H. K. The phase section at 500 °C and 350 °C of aluminium-rich aluminium-copper-lithium alloy / H. K. Hardly, S. M. Silcock // *Institute of Metals – Journal*. – 1955/56. – V. 84. – P. 423–428.

57. Sankaran K. K. Structure-property relations in Al-Cu-Li alloys / K. K. Sankaran, J. E. O'Neal // Aluminium-lithium alloys. II. Proc. 2nd Int. Aluminium-lithium conf. – 1984. – P. 393–404.
58. Особенности естественного старения сплава Al-Li с высоким содержанием меди / Л. И. Кайгородова, Р. Р. Романова, Я. В. Жингель, А. М. Дриц, В. А. Рассохин // Физика Металлов и Металловедение. – 1991. – Т. 71, № 1. – С. 171–177.
59. Кайгородова Л. И. Влияние условий закалки на микроструктуру, механические свойства и стойкость к коррозии под напряжением сплава системы Al-Li-Cu-Zr / Л. И. Кайгородова, Е. И. Сельнихина, А. М. Дриц // Физика Металлов и Металловедение. – 1997. – Т. 84, № 3. – С. 109–120.
60. Lee E.W. The effect of stretch on the microstructure and mechanical properties of 2091 Al-Li / E.W. Lee, W. E. Frazier // Scripta Metallurgica. – 1988. – V. 22. – P. 53–57.
61. Huang J. C. Strengthening mechanisms associated with T1 particles in two Al-Li-Cu alloys / J. C. Huang, A. J. Ardell // Journal de Physique. – 1987. – V. 48, № 9. – P. C3-373–C3-383.
62. Влияние малых добавок Sc и Mg на структуру и свойства сплава Al-Li-Cu-Zr при искусственном старении / Л. И. Кайгородова, А. М. Дриц, Я. В. Жингель, Т. В. Крымова, И. Н. Фриндлярдер // Физика Металлов и Металловедение. – 1992. – Т. 73, № 3. – С. 100–106.
63. Влияние малой деформации на структуру и свойства легированного сплава Al-Li-Cu-Zr при искусственном старении / Л. И. Кайгородова, Я. В. Жингель, А. М. Дриц, Т. В. Крымова // Физика Металлов и Металловедение. – 1993. – Т. 75, № 6. – С. 125–132.
64. Dubost B. Experimental study and termodinamic calculations of the Al-Li-Mg equilibrium phase diagram / B. Dubost, P. Vompard, I. Ansara // Journal de Physique. – 1987. – V. 48, № 9. – P. C3-437–C3-479.
65. Фриндлярдер И. Н. Исследование старения сплавов системы алюминий-литий- магний / И. Н. Фриндлярдер, В. С. Сандлер, Т. И. Никольская // Физика Металлов и Металловедение. – 1971. – Т. 32, № 4. – С. 767–774.
66. Atomic study of metastable phases in an Al – 3 wt. % Li – 0,12 wt. % Zr alloy / T. Sakurai, A. Kobayashi, Y. Hagesawa A. Sakai, H.W. Pickering // Scripta Metallurgica. – 1986. – V. 20, № 8. – P. 1131–1136.
67. Riddle Y.W. Highly Recrystallization Resistant Al-Mn-Mg Alloys Using Sc and Zr / Y.W. Riddle, H. Hallem, N. Ryum // Materials Science Forum. – 2002. – V. 396–402. – P. 563–568.
68. Flower H. M. Solid state phase transformation in aluminium alloys containing litium / H. M. Flower, P. J. Gregson // Materials Science and Technology. – 1987. – V. 3, № 2. – P. 81–90.

69. Фридляндер И.Н. Аллюминиевые деформируемые конструкционные сплавы / И.Н. Фридляндер. – М.: Металлургия, 1979. – 208 с.
70. Влияние Sc на структуру и свойства литых сплавов Al-3% Li / А.Л. Березина, В.А. Волков, Б.П. Домашников, Л.Н. Трофимова, К.В. Чуистов // Металлофизика. – 1986 – Т. 8. – С. 116–118.
71. Hornbogen E. Combined Reactions / E. Hornbogen // Metallurgical Transactions A – 1979. – V. 10A. – P. 947–972.
72. Суховаров В.Ф. / Прерывистое выделение фаз в сплавах / В.Ф. Суховаров. – Новосибирск: Наука, 1983. – 176 с.
73. Петров В.А. Комплексные реакции рекристаллизации и распада в высокохромистом Ni-Cr-Al сплаве / В.А. Петров, Р.Д. Строкатов, В.Ф. Суховаров // Физика Металлов и Металловедение. – 1984. – Т.57, №1. – С.127-130.
74. Воронова Л.М. Старение и рекристаллизация сильнодеформированной стали 4X14H14B2M / Л.М. Воронова, В.И. Левит, Н.А. Смирнова // Физика Металлов и Металловедение. – 1990. – №4. – С. 109-116.
75. Cook J. D. The effect of plastic deformation on the transformation during the ageing of alloy Al-4 % Cu alloy at 160 °C / J. D. Cook, J. Nutting // The mechanism of phase transformation. London: Inst. Metals. – 1969. – № 33. – P. 54–59.
76. Гинье А. Неотнородные металлические твердые растворы / А. Гинье. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 52 с.
77. Kim N. J. Effect of composite Al₃(Li, Zr) precipitate on the mechanical behavior of rapidly solidified Al-3,7 % Li-0,5 % Zr alloy / N. J. Kim, S. K. Das // Scripta Metallurgica. – 1986. – V. 20, № 8. – P. 1107–1110.
78. Кайгородова Л. И. Старение сплава Al-Li-Cu-Zr после закалки и деформации в широком диапазоне температур / Л. И. Кайгородова, А. М. Дриц, Я. В. Жингель // Физика Металлов и Металловедение. – 1994. – 77. Вып. 5. – С. 113–121.
79. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов / И. И. Новиков. – М.: Металлургия, 1978. – 392 с.
80. Samuel F. H. Ageing characteristics of Al-2,5 % Li rapidly solidified alloy / F. H. Samuel, G. Champier // Journal of Materials Science. – 1987. – V. 22, № 11. – P. 3851–3863.
81. Gleiter H. Nanocrystalline Materials / H. Gleiter // Progress in Materials Science. – 1989. – V. 33. № 4. – P. 223–315.
82. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. – М.: Физматлит, 2000. – 224 с.

83. Валиев Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
84. Носкова Н.И. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы / Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков. – Екатеринбург: Уральское отд-е РАН, 2003. – 279 с.
85. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Academia, 2005. – 192 с.
86. Siegel R.W. Nanostructured materials -mind over matter- / R.W. Siegel // Nanostructured Materials. – 1993. – V. 3, № 1–6. – P. 1–18.
87. Морохов И.Д. Физические явления в ультрадисперсных средах / И.Д. Морохов, Л.Д. Трусов, В.И. Лаповок. – М.: Наука, 1984. – 472 с.
88. Flagan R.C. Nanoparticles and Nanostructures: Aerosol Synthesis and Characterization // NanoStructured Materials: Science & Technology in NATO ASI Series. – 1998. – V. 50. – P. 15–30.
89. Chow G.M. Chemical Synthesis and Processing of Nanostructured Particles and Coatings // NanoStructured Materials: Science & Technology in NATO ASI Series. – 1998. – V. 50. – P. 31–46.
90. Koch C.C. Nanocrystals by high energy ball milling / C.C. Koch, Y.S. Cho // NanoStructured Materials. – 1992. – V. 1, № 3. – P. 207–212.
91. Котов Ю.А. Нанопорошки, получаемые с использованием импульсных методов нагрева мишени / Ю.А. Котов // Перспективные материалы. – 2003. – № 4. – С. 79–82.
92. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов, 2-е изд., переработанное и дополненное / Е.Г. Авакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 306 с.
93. Механохимический синтез в неорганической химии / под ред. Е. Г. Авакумова. – Новосибирск: Наука, 1991. – 203 с.
94. Shingu P.H. Mechanical Alloying / ed. by P.H. Shingu. – Switzerland: Trans. Tech. Publications, 1992. – 840 p.
95. Gaffet E. Formation of Nanostructural Materials Induced by Mechanical Processing / E. Gaffet, M. Abdellaoui, N. Malhouroux-Gaffet // Materials Transactions. – 1995. – V. 36, № 2. – P. 198–209.
96. Yavari A.R. Mechanically driven alloying of immiscible elements / A.R. Yavari, P.J. Desre, T. Benameur // Physical Review Letters. – 1992. – V. 68, № 14. – P. 2235–2238.
97. Fecht H. – J. Nanostructure formation by mechanical attrition / H. – J. Fecht // NanoStructured Materials. – 1995. – V. 6. № 1–4. – P. 33–42.

98. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling / C.Suryanarayana // *Progress in Materials Science*. – 2001. – V.46, N 1-2. – P.1–184.
99. Григорьева, Т.Ф. Механохимический синтез в металлических системах / Т.Ф. Григорьева, А.П. Баринаова, Н.З. Ляхов. – Новосибирск: Параллель, 2008. – 311 с.
100. Глезер А. М. О природе сверхвысокой пластической (мегапластической) деформации / А. М. Глезер // *Известия РАН. Серия физическая*. 2007. – Т. 71, № 12. – С. 1764–1772.
101. Langford G. Strain Hardening of Iron by Severe Plastic Deformation / G. Langford, M. Cohen // *Transactions ASM*. – 1969. – V. 62. – P. 623–638.
102. Формирование субмикрозернистой структуры в меди и никеле с использованием интенсивного сдвигового деформирования / Н.А. Ахмадеев, Р.З. Валиев, В.И. Копылов, Р.Р. Мулюков // *Известия РАН. Металлы*. – 1992. – № 5. – С. 96–102.
103. Lowe T. C. Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation / T. C. Lowe, R. Z. Valiev // *NATO Sci. Series – Kluwer Academic Publ.*, 2000. – V. 80. – 394 p.
104. Ultrafine Grained Materials II / ed. by Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.S. Mishra, S.L. Setniatin, M.J. Saran, T.C. Lowe. – Warrendale, Pennsylvania: The Minerals, Metals and Materials Society, 2002. – 685 p.
105. Колобов Ю.Р. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / под. общ. ред. Ю.Р. Колобова, Р.З. Валиев. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.
106. Valiev R.Z. Ultrafine-grained materials prepared by severe plastic deformation / ed. by R.Z. Valiev // *Annales de Chimie. Science des Materiaux*. – 1996. – V. 21, № 6–7. P. 369–480.
107. Жорин В. А. Дробление кристаллов в процессе пластического течения при высоком давлении / В. А. Жорин, Д. П. Шашкин, Н. С. Еникопоян // *Доклады Академии наук СССР*. – 1984. – Т. 278. – С. 144–147.
108. Пластическая деформация твердых тел под давлением. Оборудование и методика: Учеб. пос. / Р.И. Кузнецов, В.И. Быков, В.П. Чернышев, В.П. Пилюгин, Н.А. Ефремов, А.В. Поляев. – Свердловск: ИФМ УНЦ РАН, 1982. – Препринт 4/85.
109. Особенности низкотемпературной рекристаллизации никеля и меди / Н.А. Смирнова, В.И. Левит, В.П. Пилюгин, Р.И. Кузнецов, М.В. Дегтярев // *Физика металлов и металловедение*. – 1986. – Т. 62, № 3. – С. 566–570.
110. Эволюция структуры ГЦК монокристаллов при больших пластических деформациях / Н.А. Смирнова, В.И. Левит, В.П. Пилюгин, Р.И. Кузнецов, Л.С. Давыдова, В.А. Сазонова // *Физика металлов и металловедение*. – 1986. – Т. 61, № 6. – С. 1170–1177.
111. Бриджмен П. В. Исследование больших пластических деформаций и разрыва / П. В. Бриджмен. – М.: Иностранная литература, 1955. – 444 с.

112. Пластическая обработка металлов простым сдвигом / В.М. Сегал, В.И. Резников, А.Е. Дробышевский, В.И. Копылов // Известия Академии наук СССР. Металлы. – 1981. – № 1. – С. 115–123.
113. Процессы пластического структурообразования металлов / В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев. – Минск: Наука и техника, 1994. – 232 с.
114. Valiev R. Z Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation / R. Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov // Materials Science and Engineering: A. – 1993. – V. 168, № 2. – P. 141–148.
115. Richert J. A new method for unlimited deformation of metals and alloys / J. Richert, M. Richert // Aluminium. – 1986. – V. 62, № 8. – P. 604–607.
116. A New Route to Bulk Nanostructured Metals / Y. Zhu, H. Jiang, J. Huang, T. A. Lowe // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2001 – V. 32. – P. 1559–1562.
117. Ultra-fine grained bulk aluminum produced by accumulative roll-bonding (ARB) process / Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, R.G. Hong // Scripta Materialia. – 1998. – V. 39. № 9. – P. 1221–1227.
118. Novel ultra-high straining process for bulk materials – development of the accumulative roll-bonding (ARB) process / Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai // Acta Materialia. – 1999. –V. 47, № 2. – P. 579–583.
119. Microstructures and dislocation configurations in nanostructured Cu processed by repetitive corrugation and straightening / J.Y. Huang, Y.T. Zhu, H. Jiang, T.C. Lowe // Acta Materialia. – 2001. – V. 49, № 9. – P. 1497–1505.
120. A comparison of repetitive corrugation and straightening and high-pressure torsion using an Al-Mg-Sc alloy / P. M. Bhovi, D. C. Patil, S.A. Kori , K. Venkateswarlu, Y. Huang, T. G. Langdon // Journal of Materials Research and Technology. – 2016. – V. 5, № 4. – P. 353–359.
121. Plastic flow, structure and mechanical properties in pure Al deformed by twist extrusion / D. Orlov, Y. Beygelzimer, S. Synkov, V. Varyukhin, N. Tsuji, Z. Horita // Materials Science and Engineering: A. – 2009. – V. 519. – P. 105–111.
122. Kaibyshev O. A. Grain Refinement in Commercial Alloys Due to High Plastic Deformations and Phase Transformations/ O. A. Kaibyshev // Journal of Materials Research and Technology. – 2001. – V. 117, № 3. – P. 300–306.
123. Салищев Г.А. Формирование субмикроструктурной структуры в титане и его сплавах / Г.А. Салищев, Р.М. Галеев, О.Р. Валиахметов // Сб. науч. тр. V Всерос. конф. «Физикохимия ультрадисперсных систем» Часть II. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2001. – С. 189–194.

124. Эволюция структуры ГЦК монокристаллов при больших пластических деформациях / Н. А. Смирнова, В. И. Левит, В. П. Пилюгин, Р. И. Кузнецов, Л. С. Давыдова, В. А. Сазонова // *Физика Металлов и Metallovedenie*. – 1986. – Т. 61, № 6. – С. 1170–1177.
125. Influence of the relaxation processes on the structure formation in pure metals and alloys under high-pressure torsion / M.V. Degtyarev, T.I. Chashchukhina, L.M. Voronova, A.M. Patselov, V.P. Pilyugin // *Acta Materialia*. – 2007. – V. 55, № 18. – P. 6039–6050.
126. Alexandrov I.V. Nanostructure formation in copper subjected to high pressure torsion / I.V. Alexandrov, A.A. Dubravina, H.S. Kim // *Defect and Diffusion Forum*. – 2002. – V. 208–209. – P. 229–232.
127. Александров И.В. Исследование процессов текстурообразования, протекающих в меди под действием интенсивной пластической деформации / И.В. Александров, А.А. Дубравина, М.В. Жилина // *Металлы*. – 2005. – № 6. – С. 3–13.
128. Microstructure and texture development of copper single crystals deformed by equal-channel angular pressing / H. Miyamoto, U. Erb, T. Koyama, T. Mimaki, A. Vinogradov, S. Hashimoto // *Philosophical Magazine Letters*. – 2004. – V. 84, № 4. – P. 235–243.
129. Полухин П.И. Физические основы пластической деформации / П.И. Полухин, С.С. Горелик, В.К. Воронцов. – М.: *Металлургия*, 1982. – 584 с.
130. The Role of Hydrostatic Pressure in Severe Plastic Deformation / M.J. Zehetbauer, H.P. Stüwe, A. Vorhauer, E. Schafner, J. Kohout // *Advanced Engineering Materials*. – 2003. – V. 5, № 5. – P. 330–337.
131. Sauvage X. Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu–Fe composite/ X. Sauvage, F. Wetscher, P. Pareige // *Acta Materialia*. – 2005. – V. 53, № 7. – P. 2127–2135.
132. X-ray analysis of SPD nanostructured materials / I.V. Alexandrov, A.R. Kil'mametov, N.A. Enikeev, A.A. Dubravina, R.Z. Valiev // *Ultrafine Grained Materials II*, TMS (The Minerals, Metals and Materials Society). – 2002. – P. 623–632.
133. Microstructure and properties of copper and aluminum alloy 3003 heavily worked by equal channel angular extrusion / S. Ferrase, K.T. Hartwig, R.E. Goforth, V. M. Segal // *Metallurgical and Materials Transactions A* – 1997. – V. 28A, № 4. – P. 1047–1057.
134. Grain boundary distribution and texture in ultrafine-grained copper produced by severe plastic deformation / O.V. Mishin, V. Yu. Gertsman, R.Z. Valiev, G. Gottstein // *Scripta Materialia*. – 1996. – V. 35, № 7. – P. 873–878.
135. Morris D.G. Mechanical behavior of nanostructured materials / D.G. Morris. – Switzerland: *Trans. Tech. Publication LTD*, 1998. – P. 85.

136. Mulyukov Kh. Ya. Grain Boundaries and Saturation Magnetization in Submicron Grained Nickel / Kh. Ya. Mulyukov, S. B. Khaphizov, R. Z. Valiev // *Physica Status Solidi (a) – Applications and Materials Science*. – 1992. – V. 133, № 2. – P. 447–454.
137. Structure and deformation behaviour of Armco iron subjected to severe plastic deformation / R. Z. Valiev, Yu. V. Ivanisenko, E. F. Rauch, B. Baudalet // *Acta Materialia*. – 1996. – V. 44, № 12. – P. 4705–4712.
138. Формирование структуры и свойств технически чистого титана с нанокристаллической структурой после деформации и последующего нагрева / А. А. Попов, Р. З. Валиев, И. Ю. Пышминцев, С. Л. Демаков, А. Г. Илларионов // *Физика Металлов и Металловедение*. – 1997. – Т. 83, № 5. – С. 127–133.
139. Valiev R.Z. The effect of annealing on tensile deformation behavior of nanostructured SPD titanium / R.Z. Valiev, A.V. Sergueeva, A. K. Mukherjee // *Scripta Materialia*. – 2003. – V. 48, № 7. – P. 669–674.
140. Нанокристаллические Pd и PdH_{0,7}, полученные сильной пластической деформацией под давлением / В. А. Теплов, В. П. Пилюгин, В. С. Гавико, Н. Н. Щеголева, И. В. Гервасьева, А. М. Пацелов // *Физика Металлов и Металловедение*. – 1997. – Т. 84, № 5. – С. 96–104.
141. Высокопрочное состояние ультрамелкозернистых алюминиевых сплавов / Р. К. Исламгалиев, Д. А. Салимоненко, Л. О. Шестакова, Р. З. Валиев // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 1997. – № 6. – С. 52–57.
142. Factors influencing the equilibrium grain size in equal-channel angular pressing: Role of Mg additions to aluminum / Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1998. – V. 29, № 10. – P. 2503–2510.
143. Microstructural characteristics and superplastic ductility in a Zn-22% Al alloy with submicrometer grain size / M. Furukawa, Y. Ma, Z. Horita, M. Nemoto, R. Z. Valiev, T. G. Langdon // *Materials Science and Engineering: A*. – 1998. – V. 241, № 1–2. – P. 122–128.
144. Influence of severe plastic deformation on structure and phase composition of carbon steel / A. V. Korznikov, Yu. V. Ivanisenko, D. V. Laptionok, I. M. Safarov, V. P. Pilyugin, R. Z. Valiev // *NanoStructured Materials*. – 1994. – V. 4, № 2. – P. 159–167.
145. Microstructure of Aluminum-Iron Alloys Subjected to Severe Plastic Deformation / O. N. Senkov, F. H. Froes, V. V. Stolyarov, R. Z. Valiev, J. Liu // *Scripta Materialia*. – 1998. – V. 38, № 10. – P. 1511–1516.
146. Механическое легирование сплавов системы Al-Fe путем интенсивной деформации под давлением / А.В. Добромыслов, Н.И. Талуц, В.П. Пилюгин, Т.П. Толмачев // *Физика Металлов и Металловедение*. – 2015. – Т. 116, № 9. – С. 992–1000.

147. Non-equilibrium solid solution and nanocrystal structure of Fe–Cu alloy after plastic deformation under pressure / V. A. Teplov, V. P. Pilugin, V. S. Gaviko, E. G. Chernyshov // *Philosophical Magazine B.* – 1993. – V. 68, № 6. – P. 877–881.
148. Образование неравновесных твердых растворов Fe-Cu и Fe-Vi при сильной пластической деформации и последующем нагреве / В. А. Теплов, В. П. Пилюгин, Е. Г. Чернышев, В. С. Гавико, Н. М. Клейнерман, В. В. Сериков // *Физика Металлов и Metalловедение.* – 1997. – Т. 84, № 3. – С. 82–94.
149. Aging behavior of ultrafine grained Al–2 wt%Cu alloy severely deformed by accumulative roll bonding / N. Tsuji, T. Iwata, M. Sato, S. Fujimoto, Y. Minamino // *Science and Technology of Advanced Materials.* – 2004. – V. 5, № 1–2. – P. 173–180.
150. Мусалимов Р.Ш. Дилатометрические исследования алюминиевого сплава с субмикрoзернистой структурой / Р.Ш. Мусалимов, Р. З. Валиев // *Физика Металлов и Metalловедение.* – 1992. – Т. 74, № 9. – С. 95–100.
151. К вопросу о наноструктурировании алюминиевого сплава Д16 с использованием криогенной деформации / С.В. Крымский, Е.В. Автократова, М.В. Маркушев, О.Ш. Ситдииков // *Перспективные материалы.* – 2011. – № 12. – С. 262–266.
152. Optimizing the strength and ductility of fine structured 2024 Al alloy by nano-precipitation / S. Cheng, Y.H. Zhao, Y.T. Zhu, E. Ma // *Acta Materialia.* – 2007. – V. 55, № 17. – P. 5822–5832.
153. Петрова А.Н. Влияние мегапластической деформации на структуру и твердость Al-Cu-Mg сплава после старения / А.Н. Петрова, Х. Радзишевска, Л. Качмарек, М. Клих, И.Г. Бродова, М. Стеглински // *Физика металлов и metalловедение.* – 2016. – Т. 117, № 12. – С. 1288–1295.
154. Enhancement of strength and superplasticity in a 6061 Al alloy processed by equal-channel-angular-pressing / W.J. Kim, J.K. Kim, T.Y. Park, S.I. Hong, D.I. Kim, Y.S. Kim, J.D. Lee // *Metallurgical and Materials Transactions A.* – 2002. – V. 33, № 10. – P. 3155–3164.
155. Rezaei M.R. Effects of ARB and ageing processes on mechanical properties and microstructure of 6061 aluminum alloy / M.R. Rezaei, M.R. Toroghinejad, F. Ashrafizadeh // *Journal of Materials Processing Technology.* – 2011. – V. 211, № 6. – P. 1184–1190.
156. Experimental and computational studies of competitive precipitation behavior observed in an Al-Mg-Si alloy with high dislocation density and ultrafine-grained microstructures / T. Masuda, S. Hirosawa, Z. Horita, K. Matsuda // *Journal of the Japan Institute of Metals.* – 2011. – V. 75, № 5. – P. 283–290.
157. Methods for Designing Concurrently Strengthened Severely Deformed Age-Hardenable Aluminum Alloys by Ultrafine-Grained and Precipitation Hardenings / S. Hirosawa, T.

- Hamaoka, Z. Horita, S. Lee, K. Matsuda, D. Terada // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2013. – V. 44A, № 8. – P. 3921–3933.
158. Nanostructural Hierarchy Increases the Strength of Aluminium Alloys // P. V. Liddicoat, X-Z. Liao, Y. Zhao, Y. Zhu, M. Y. Murashkin, E. J. Lavernia, R. Z. Valiev, S. P. Ringer // *Nature Commun.* – 2010. – V. 1. – Paper 67. – P. 1–7.
159. Horita Z. Ultrafine structures controlled by giant straining process / Z. Horita // *Journal of Japan Institute Light Metals*. – 2010. – V. 60, № 3. – P. 134 – 141.
160. Бродова И.Г. Эволюция структуры алюминиевого сплава В95 при сдвиге под высоким давлением / И.Г. Бродова, И.Г. Ширинкина, А.Н. Петрова, О.В. Антонова, В.П. Пилюгин // *Физика металлов и металловедение*. – 2011. – Т. 111, № 6. – С. 659–667.
161. Precipitation kinetics in a severely plastically deformed 7075 aluminium alloy / A. Deschamps, F. De Geuser, Z. Horita, S. Lee, G. Renou // *Acta Materialia*. – 2014. – V. 66. – P. 105–117.
162. High Strength AA7050 Al alloy processed by ECAP: Microstructure and mechanical properties / K.R. Cardoso, D.N. Travessa, W.J. Botta, A.M. Jorge Jr. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2011. – V. 528, № 18. – P. 5804–5811.
163. Age-hardening of an Al-Li-Cu-Mg alloy (2091) processed by high-pressure torsion / S. Lee, Z. Horita, S. Hirose, K. Matsuda // *Materials Science and Engineering: A*. – 2012. – V. 546. – P. 82–89.
164. High Strain Rate Superplasticity in an Al-Li-Mg Alloy Subjected to Equal-Channel Angular Extrusion / F. Musin, R. Kaibyshev, Y. Motohashi, T. Sakuma, G. Itoh // *Materials Transactions*. – 2002. – V. 43, № 10. – P. 2370–2377.
165. Rabinovich M.Kh. Effect of initial structure on grain refinement to submicron size in al-mg-li alloy processed by severe plastic deformation / M.Kh. Rabinovich, M.V. Markushev, M.Yu. Murashkin // *Materials Science Forum*. – 1997. – V. 243-245. – P. 591–596.
166. Мазилкин А.А. Структура и фазовый состав сплава Al-Mg-Li-Zr в условиях высокоскоростной сверхпластичности / А.А. Мазилкин, М.М. Камалов, М.М. Мышляев // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т.46, № 8. – С. 1416–1421.
167. Abdulov R.Z., Formation of Submicrometre-Grained in Magnesium Alloy to High Plastic Strains / R.Z. Abdulov, R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov // *Journal of Materials Science Letters*. – 1990. – № 9. – P. 1445–1447.
168. Kumpmann A. Thermal stability of ultrafine-grained metals and alloys / A. Kumpmann, B. Guenther, H.-D. Kunze // *Materials Science and Engineering: A*. – 1993. – V. 168, № 2. – P. 165–169.
169. Lian J. On the enhanced grain growth in ultrafine grained metals / J. Lian, R. Z. Valiev, B. Baudelet // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1995. V. 43, № 11. – P. 4165–4170.

170. Microstructures and hardness of ultrafine-grained Ni₃Al / J.Languillaume, F. Chmelik, G. Kapelski, F. Bordeaux, A. A. Nazarov, G. Canova, C. Esling, R. Z. Valiev, B. Baudelet // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1993. – V. 41, № 10. – P. 2953–2962.
171. Islamgaliev R. K., Thermal structure changes in copper and nickel processed by severe plastic deformation / R. K. Islamgaliev, F. Chmelik, R. Kuzel // *Materials Science and Engineering: A*. – 1997. – V. 234–236. – P. 335–338.
172. О термической стабильности наноструктуры кобальта, полученной интенсивной пластической деформацией / Х.Я. Мулюков, Я.А. Абзгильдин, И.З. Шарипов, Р.Р. Мулюков, В.А. Попов // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55, № 12. – С. 2479–2483.
173. Аномальное поведение микротвердости и электросопротивления нанокристаллического никеля при отжиге / И.М. Сафаров, Р.Х. Хисамов, Р.Р. Мулюков, И.И. Мусабилов // *Письма о материалах*. – 2012. – Т. 2, № 4 (8). – С. 218–221.
174. Самигуллина А.А. Релаксация структуры никеля, полученного кручением под квазигидростатическим давлением, путем ультразвуковой обработки / А.А. Самигуллина, Р.Х. Хисамов, Р.Р. Мулюков // *Письма о материалах*. – 2012. – Т. 2, № 3 (7). – С. 134–138.
175. Термическая стабильность структуры никеля, полученной кручением под высоким давлением в жидком азоте / В.В. Попов, Е.Н. Попова, Д.Д. Кузнецов, А.В. Столбовский, В.П. Пилюгин // *Физика Металлов и Metallovedenie*. – 2014. – Т. 115, № 7. – С. 727–736.
176. Дегтярев М.В. Низкотемпературная рекристаллизация чистого железа, деформированного сдвигом под давлением / М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Т.И. Чащухина // *Физика Металлов и Metallovedenie*. – 2004. – Т. 97, № 1. – С. 78–88.
177. Воронова Л.М. Рекристаллизация ультрадисперсной структуры чистого железа, сформированной на разных стадиях деформационного наклепа / Л.М. Воронова, М.В. Дегтярев, Т.И. Чащухина // *Физика Металлов и Metallovedenie*. – 2007. – Т. 104, № 3. – С. 275–286.
178. Термическая стабильность нанокристаллического ниобия, полученного интенсивной пластической деформацией / Е.Н. Попова, В.В. Попов, Е.П. Романов, В.П. Пилюгин // *Физика Металлов и Metallovedenie*. – 2006. – Т. 101, № 1. – С. 58–64.
179. Влияние степени деформации на структуру и термическую стабильность нанокристаллического ниобия, полученного сдвигом под давлением / Е.Н. Попова, В.В. Попов, Е.П. Романов, В.П. Пилюгин // *Физика Металлов и Metallovedenie*. – 2007. – Т. 103, № 4. – С. 426–432.

180. Suwas S. Ultra-fine Grain Materials by Severe Plastic Deformation: Application to Steels / S. Suwas, A. Bhowmik, S. Biswas // *Microstructure and Texture in Steels*. – Springer, 2009. – P. 325–344.
181. Дегтярев М.В. Особенности формирования и рекристаллизации субмикроструктурной структуры закаленной стали 20Г2Р. II. Низкотемпературная рекристаллизация / М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Т.И. Чащухина // *Физика Металлов и Metallovedenie*. – 2005. – Т. 99, № 4. – С. 83–89.
182. Косицына И.И. Фазовые превращения и механические свойства нержавеющей стали в наноструктурном состоянии / И.И. Косицына, В.В. Сагарадзе // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2007. – Т. 71, № 2. – С. 293–296.
183. Korznikov A. Thermal Evolution of The Structure of Ultra-Fine Grained Materials Produced by Severe Plastic-Deformation / A. Korznikov, O. Dimitrov, G. Korznikova // *Annales de chimie*. – 1996. – V. 21, № 6–7 – P. 443–460.
184. Особенности магнитного состояния сильнодеформированного поликристаллического супермелкозернистого никеля / А. В. Королев, А. Н. Дерягин, В. И. Завалишин, Р. И. Кузнецов // *Физика Металлов и Metallovedenie*. – 1989. – Т. 68, № 4. – С. 672–678.
185. Эволюция структуры нанокристаллического Ni при нагреве / А. В. Корзников, Г. Ф. Корзникова, М. М. Мышляев, Р. З. Валиев, Д. Салимоненко, О. Димитров // *Физика Металлов и Metallovedenie*. – 1997. – Т. 84, № 4. – С. 133–139.
186. Бернштейн М. Л. Введение в теорию дислокаций / М. Л. Бернштейн, В. А. Займовский. – М.: Металлургия, 1968. – 188 с.
187. The effect of heat treatment on the elastic and dissipative properties of copper with the submicrocrystalline structure / N. H. Ahmadeev, N. P. Kobelev, R. R. Mulyukov, Ya. M. Soifer, R. Z. Valiev // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1993. – V. 41, № 4. – P. 1041–1046.
188. Islamgaliev R. K. Thermal stability of submicron grained copper and nickel / R. K. Islamgaliev, F.Chmelik, R. Kuzel // *Materials Science and Engineering: A*. – 1997. – V. 237, № 1. – P. 43–51.
189. Кайбышев О. А. Границы зерен и свойства металлов / О. А. Кайбышев, Р. З. Валиев. – М.: Металлургия, 1987. – 214 с.
190. Kaur I. Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data, Volume 1 / I. Kaur, W. Gust, L. Kozma. – Stuttgart: Ziegler Press, 1989. – 380 p.
191. Мусалимов Р. III. Дилатометрические исследования алюминиевого сплава с субмикроструктурной структурой / Р. III. Мусалимов, Р. З. Валиев // *Физика Металлов и Metallovedenie*. – 1992. – Т. 74, № 9. – С. 95–100.

192. The Hall-Petch relation in submicro-grained Al-1.5% Mg alloy / R. Z. Valiev, F. Chemelik, F. Bordeaux, G. Kapelski, B. Baudelet // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1992. – V. 27, № 7. – P. 855–860.
193. Особенности старения сплава Al-Li-Cu-Zr с ультрадисперсной кристаллической структурой / Л. И. Кайгородова, Е. И. Владимирова, О. Р. Иванова, В. П. Пилюгин // *Физика Металлов и Металловедение*. – 2003. – Т. 95, № 1 – С. 63–70.
194. Пушин В.Г. Нанокристаллические структуры в состаренных алюминиевых сплавах / В.Г. Пушин, Т.Г. Королева, А.Н. Уксусников // Сб. “Структура и свойства нанокристаллических материалов”, Екатеринбург, УрО РАН. – 1999 – С. 214–220.
195. Lavernia E.I. Review strength, deformation, fracture behavior and ductility of aluminum-lithium alloy / E.I. Lavernia, T. S. Strivatsan, F.A. Mohamed // *Journal of Materials Science*. – 1990. – V. 25, № 2. – P. 1137–1158.
196. Елагин В.И. Перспективы легирования алюминиевых сплавов скандием / В.И. Елагин, В.В. Захаров, Т.Д. Ростова // *Цветные металлы*. – 1982. – № 12. – С. 96–99.
197. Алюминийлитиевые сплавы / И.Н. Фридляндер, О.Е. Грушко, В.В. Антипов, Н.И. Колобнев, Л.Б. Хохлатова // В сб. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: Юбилейный науч.-техн. сб. М.: ВИАМ. – 2007. – С. 163–171.
198. Polmear I.J. Abnormal age hardening in an Al-Cu-Mg alloy containing silver and lithium / I.J. Polmear, R.J. Chester // *Scripta Metallurgica*. – 1989. – V. 23, № 7. – P. 1213–1217.
199. After Concorde: Evaluation of creep resistant Al-Cu-Mg-Ag Alloys / I.J. Polmear, G. Pons, Y. Barbaux, H. Octor, C. Sanchez, A.J. Morton, W.E. Borbidge, S. Rogers // *Materials Science and Technology*. – 1999. – V. 15, № 8. – P. 861– 868.
200. Кайгородова Л.И. Влияние малых добавок серебра на структуру и свойства сплава алюминий-магний при длительном естественном старении / Л.И. Кайгородова, Б.П. Домашников, О.Д. Шашков // *Физика Металлов и Металловедение*. – 1989. – Т. 67, № 4. – С. 186–192.
201. Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion / A. P. Zhilyaev, G. V. Nurislamova, B.-K. Kim, M. D. Baró, J. A. Szpunar, T. G. Langdon // *Acta Materialia*. – 2003. – V. 51, № 3. – P. 753–765.
202. Microhardness and microstructural evolution in pure nickel during high-pressure torsion / A. P. Zhilyaev, S. Lee, G. V. Nurislamova, R. Z. Valiev, T. G. Langdon // *Scripta Materialia*. – 2001 – V. 44, № 12. – P.2753–2758.
203. Деформационное упрочнение и структура конструкционной стали при сдвиге под давлением / М. В. Дегтярев, Т. И. Чашухина, Л. М. Воронова, Л. С. Давыдова, В. П. Пилюгин // *Физика Металлов и Металловедение*. – 2000. – Т. 90, № 6. – С. 83– 90.

204. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учеб. Пособие для вузов. – 4-е изд. доп. и перераб. / С.С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев – М.: «МИСИС», 2002. – 360 с.
205. Williams D. B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science / D. B. Williams, C. Barry Carter. – Springer US, 2009. – 804 p.
206. Утевский, Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении / Л.М. Утевский. – М.: Metallurgia, 1973. – 584 с.
207. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан; под общ. ред. Л.М. Утевского – М.: Мир, 1968. – 573 с.
208. Метод дифракции отраженных электронов в материаловедении / А. Шварц, М. Кумара, Б. Адамс, Д.Филд; перевод с английского С. А. Иванова – М.: Техносфера, 2014. – 544 с.
209. Морис, Ф. Микроанализ и растровая электронная микроскопия / под ред. Ф. Мориса, Л. Мени, Р. Тискье. – М.: Metallurgia, 1995. – 392 с.
210. Oliver W.S. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.S. Oliver, G.M. Pharr // Journal of Materials Research. – 2004. – V. 19, № 1. – P. 1564–1583.
211. Мильман Ю. В. Масштабная зависимость твердости и характеристики пластичности, определяемой при индентировании / Ю. В. Мильман, С. Н. Дуб, А. А. Голубенко // Деформация и разрушение материалов. – 2008. – № 8– P. 3–10.
212. Глазов В.М. Микротвердость металлов / В.М. Глазов, В.Н. Вигдорович. – М.: Научно-техническое издательство по черной металлургии, 1962. – 63 с.
213. Влияние интенсивной пластической деформации на образование нанокристаллической структуры и старение многокомпонентного алюминий-литиевого сплава с малыми добавками Sc и Mg / Л.И. Кайгородова, Д.Ю. Распосиенко, В.Г. Пушин, В.П. Пилюгин // Физика Металлов и Металловедение. – 2011. – Т.111, №1. – С. 74–81.
214. Особенности структуры и свойств сплава на основе системы Al-Li-Cu-Zr, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением под давлением / Л.И. Кайгородова, Д.Ю. Распосиенко, В.Г. Пушин, В.П. Пилюгин // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – №6 – С. 21–29.
215. Рыбин В. В. Большие пластические деформации и разрушение металлов / В. В. Рыбин. – М.: Metallurgia, 1986. – 390 с.
216. Gryaznov V.G. Size effects in micromechanics of nanocrystals / V.G. Gryaznov, L.I. Trusov // Progress in Materials Science. – 1993. – V. 37, № 4. – P. 289–401.
217. Murty B.S. Structure and thermal stability of nanocrystalline materials / B.S. Murty, M.K. Datta, S.K. Pabi // Sadhana. – 2003. – V. 28, № 1. – P. 23–45.

218. Поздняков В.А. Структурные состояния и особенности деформационного поведения металлов и сплавов со смешанной нано – и микрозеренной структурой / В.А. Поздняков // Известия РАН. Серия физическая. – 2007. – Т. 71, № 12. – С. 1751–1763.
219. Носкова Н.И. Структурные особенности, прочность и механизмы деформации нанокристаллических чистых металлов и сплавов / Н.И. Носкова // Сб. “Тезисы докладов конференции НАНО-2009”, Екатеринбург. – 2009. – С. 291–292.
220. Структура и свойства стареющего сплава Al-Li-Cu-Zr-Sc-Ag после мегапластической деформации кручением под давлением / Л. И. Кайгородова, Д. Ю. Распосиенко, В. Г. Пушин, В. П. Пилюгин, С. В. Смирнов // Физика Металлов и Metallovedenie. – 2015. – Т.116, № 4. – С. 366–376.
221. Влияние отжига на структуру и свойства сплава Al-Li-Cu-Zr-Sc-Ag, подвергнутого мегапластической деформации / Л. И. Кайгородова, Д. Ю. Распосиенко, В. Г. Пушин, В. П. Пилюгин, С. В. Смирнов // Физика Металлов и Metallovedenie. – 2015. – Т. 116, № 9. – С. 1–9.
222. Кайгородова Л.И. Особенности дефектной структуры, формирующейся при мегапластической деформации сплава Al-Li-Cu-Zr-Sc-Ag / Л.И. Кайгородова, Д.Ю. Распосиенко, В.Г. Пушин // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 12. – С. 1406–1411.
223. Mukhopadhyay A.K. Nucleation of Ω phase in an Al-Cu-Mg-Mn-Ag aged at temperatures below 200 °C / A.K. Mukhopadhyay, G. Eggler, B. Scrotzki // Scripta Materialia. – 2001. – V. 44, № 4. – P. 545–551.
224. Howe J.M. Structure and Deformation behavior of T1 precipitates plates in an Al-2Li-1Cu alloy / J.M. Howe, J. Lee, A.K. Vasudevan // Metallurgical Transactions A. – 1988. – V. 19, № 12. – P. 2911–2920.
225. Влияние длительного вылеживания на структуру и свойства сплава на основе системы Al-Li-Cu-Zr, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением под давлением / Л.И. Кайгородова, Д.Ю. Распосиенко, В.Г. Пушин, В.П. Пилюгин // Физика Металлов и Metallovedenie. – 2012. – Т. 113, № 9. – С. 913–924.
226. Глейтер Г. Большеугловые границы зерен / Г. Глейтер, Б. Чалмерс. – М.: «Мир», 1975. – 376 с.
227. The effect of silver on microstructural evolution in two 2xxx series Al-alloys with a high Cu:Mg ratio during ageing to a T8 temper / D. Bakavos, P.B. Prangnell, B. Bes, F. Eberl // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – V. 491, № 1–2. – P. 214–223.
228. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина. – 2005, М.: МИСиС, – 430 с.

229. Влияние мегапластической на структуру и свойства сплава Al-Li-Cu-Mg-Zr-Sc-Zn / Л. И. Кайгородова, Д. Ю. Распосиенко, В. Г. Пушин, В. П. Пилюгин, С. В. Смирнов // *Физика Металлов и Metallovedenie*. –2017. – в печати.
230. Структура и свойства сплава 1461 после мегапластической деформации и отжига / Л. И. Кайгородова, Д. Ю. Распосиенко, В. Г. Пушин, В. П. Пилюгин, С. В. Смирнов // *Физика Металлов и Metallovedenie*. –2017. – в печати.
231. Эволюция дефектной структуры при больших пластических деформациях сплава V-4 Ti-4 Cr / И.А. Дитенберг, А.Н. Тюменцев, К.В. Гриняев, В.М. Чернов, М.М. Потапенко, А.В. Корзников // *Журнал технической физики*. – 2011. – Т. 81, № 6, – С. 68–74.
232. Стабильность нанокристаллической структуры и фазовые превращения в высокопрочном сплаве Al-Li-Cu-Zr / Л.И. Кайгородова, В.П. Пилюгин, В.Г. Пушин, Д.Ю. Распосиенко // *Материаловедение*. – 2013. – № 3. – С. 53–60.
233. Влияние длительного вылеживания на структуру и свойства сплава на основе системы Al-Li-Cu-Zr, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением под давлением / Л.И. Кайгородова, Д.Ю. Распосиенко, В.Г. Пушин, В.П. Пилюгин // *Деформация и разрушение*. – 2013. – №7. – С. 26–32.
234. Структура стареющего сплава Al-Li-Cu-Zr-Sc-Ag после мегапластической деформации и длительного вылеживания / Л. И. Кайгородова, Д. Ю. Распосиенко, В. Г. Пушин, В. П. Пилюгин, С. В. Смирнов // *Физика Металлов и Metallovedenie*. – 2015. – Т. 116, № 11. – С. 1–8.
235. Косевич А.М. Дислокации в теории упругости / А.М. Косевич. – Киев, Наукова думка, 1978. – 219 с.
236. Wunderlich W. HREM Studies of the Microstructure of Nanocrystalline Palladium / W. Wunderlich, Y. Ishida, R. Maurer // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1990 – V. 24, № 2 – P. 403–408.
237. Косевич В.М., Палатник Л.С. Электронно-микроскопические изображения дислокаций и дефектов упаковки / В.М. Косевич, Л.С. Палатник. – М.: Наука, 1978. – 223 с.