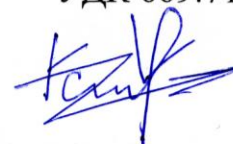


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук

На правах рукописи

УДК 669.715



Крымский Станислав Вацлавович

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИОПРОКАТАННОГО
АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16**

Специальность 05.16.01 –
Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук
Маркушев М.В.

Уфа – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1 Изменения структуры в процессе холодной пластической деформации алюминиевых сплавов	9
1.2 Изменения структуры холоднодеформированных алюминиевых сплавов в процессе отжига	19
1.3 Влияние структуры на конструкционную прочность алюминиевых сплавов при статическом нагружении.....	25
1.4 Влияние структуры на сопротивление межкристаллитной коррозии алюминиевых сплавов	30
1.5 Постановка частных задач исследования	35
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	37
2.1. Выбор сплава и его характеристики	37
2.2 Методы эксперимента	38
2.2.1 Криогенная прокатка	38
2.2.2 Термическая обработка	38
2.2.3 Исследования структуры.....	39
2.2.3.1 Металлографический анализ	39
2.2.3.2 Электронно-микроскопический анализ	40
2.2.3.3 Дифракция обратно рассеянных электронов (EBSD анализ).....	41
2.2.3.4 Рентгеноструктурный анализ.....	42
2.2.4 Механические свойства.....	43
2.2.4.1 Твердость	43
2.2.4.2 Прочность и пластичность.....	43
2.2.4.3 Трещиностойкость	44
2.2.5 Межкристаллитная коррозия.....	45
ГЛАВА 3 ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И ТВЕРДОСТИ СПЛАВА, ВЫЗВАННЫЕ КРИОГЕННОЙ ПРОКАТКОЙ	46

3.1 Структура, фазовый состав и параметры кристаллического строения сплава перед криопрокаткой	46
3.2 Структура, фазовый состав, параметры кристаллического строения и твердость сплава после криогенной прокатки	49
3.3. Выводы	61
ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ ПОСТ-ДЕФОРМАЦИОННОГО СТАРЕНИЯ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТВЕРДОСТЬ КРИОПРОКАТАННОГО СПЛАВА	64
4.1 Кинетика естественного и искусственного старения	64
4.2 Возврат и рекристаллизация	69
4.3 Распад пересыщенного твердого раствора	76
4.4. Параметры кристаллического строения	82
4.5 Выводы	84
ГЛАВА 5 КОНСТРУКЦИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ КРИОПРОКАТАННОГО И СОСТАРЕННОГО СПЛАВА	87
5.1 Прочность и пластичность	87
5.2 Трещиностойкость	92
5.3 Сопротивление межкристаллитной коррозии	99
5.4 Выводы	107
ГЛАВА 6 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРОМЫШЛЕННОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	109
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	116
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	120

ВВЕДЕНИЕ

Постоянно растущие потребности рынка в высокопрочных металлических материалах вынуждают искать новые неметаллургические пути их получения. Известно, что высокопрочное состояние металлов и сплавов может быть обеспечено за счет формирования в них ультрамелкозернистой (УМЗ) и/или нанокристаллической (НК) (с размером зерна/кристаллита менее 1 и 0,1 мкм, соответственно) структуры при интенсивной пластической деформации (ИПД) [1-5]. Для этого, как правило, требуются специальные методы обработки и оборудование, обеспечивающие деформацию заготовок с большими степенями ($\epsilon \gg 1$), что значительно усложняет и сам процесс, и его реализацию. Более простой подход подразумевает использование традиционных промышленных методов деформации в условиях, максимально подавляющих возврат. К таким методам, в первую очередь, относится прокатка при криогенных (ниже температуры жидкого азота) температурах.

ИПД алюминиевые сплавы, наряду с высокой прочностью, обычно обладают пониженной пластичностью и вязкостью, что существенно снижает потенциал их применения и заставляет больше внимания уделять развитию стратегии повышения баланса свойств [8-10]. При этом критическим становится выбор схемы и режимов всех этапов термомеханической обработки (ТМО), в том числе пост-ИПД термической обработки (ТО), обеспечивающих повышение пластичности и вязкости с минимальной потерей прочности. Для этого термонеупрочняемые сплавы после ИПД обычно подвергают отжигу, формирующему более равновесные структуры той же дисперсности. При этом их прочность уменьшается незначительно, а пластичность и вязкость могут быть многократно повышены [1,9]. Большой интерес и сложности вызывают сложнолегированные термоупрочняемые сплавы, структуро- и свойство-формирование которых при ТМО с ИПД в значительной степени контролируется распадом алюминиевого твердого раствора и его продуктами.

Цель диссертационной работы - изучение потенциала ТМО термоупрочняемого алюминиевого сплава Д16, сочетающей криопрокатку (КП) и упрочняющую термообработку, для реализации структурных состояний, обеспечивающих его высокую прочность, а также уникальный баланс параметров конструкционной прочности.

Для достижения поставленной цели решались следующие частные задачи:

1. Исследовать эффект КП до $\epsilon \sim 3,5$ на структуру, фазовый состав, механические свойства и сопротивление межкристаллитной коррозии (МКК) сплава.
2. Исследовать феноменологию и природу структурно-фазовых превращений при естественном и искусственном старении КП сплава.
3. Определить режимы ТМО, обеспечивающие достижение наибольшей прочности сплава, а также улучшенных параметров его конструкционной прочности.
4. Развить физические представления о процессах, обеспечивающих достижение указанных выше состояний.
5. Оценить потенциал возможного использования полученных результатов в промышленности.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые исследовано структурно-механическое поведение и оценены параметры конструкционной прочности алюминиевого сплава Д16 системы Al-Si-Mg, подвергнутого большим пластическим деформациям, реализованным изотермической прокаткой при температуре жидкого азота.
2. Установлено, что новые наноразмерные зерна при криопрокатке предварительно закаленного сплава Д16 формируются посредством развития непрерывной динамической рекристаллизации. Вследствие слабой термической активации наноструктурирование затруднено и прокатка даже с $\epsilon \sim 3,5$ приводит к формированию лишь смешанной структуры с долей зерен нанометрического размера менее 50%.

3. Обнаружено, что криопрокатка до $\epsilon \sim 2,0$ уменьшает на 0,005 Å параметр решетки матрицы предварительно закаленного сплава Д16, а с дальнейшим ростом степени, напротив, увеличивает его на 0,003 Å.

4. Показано, что пост-деформационное старение криопрокатанного сплава Д16 может одновременно повысить показатели его статической прочности, пластичности, трещиностойкости и сопротивления межкристаллитной коррозии.

Практическая ценность.

1. Изучены особенности структурного и механического поведения сплава Д16 при термомеханической обработке, сочетающей упрочняющую термическую обработку и большую пластическую деформацию при отрицательных температурах.

2. Разработаны научные основы технологии получения высокопрочных криокатанных листов из среднепрочного сплава Д16, способных конкурировать с полуфабрикатами из высокопрочных алюминиевых сплавов.

3. Показано, что ТМО сплава Д16 с криопрокаткой позволяет придать ему как уникальный уровень параметров статической прочности при комнатной температуре, так и уникальный баланс его прочности и пластичности (предел текучести 610 МПа при относительном удлинении 10 %) при параметрах трещиностойкости и сопротивления межкристаллитной коррозии на уровне стандартно термообработанного по режиму Т1 прессованного полуфабриката.

Достоверность экспериментальных данных обеспечивается применением аттестованного и поверенного экспериментального оборудования, использованием взаимодополняющих стандартизованных методов структурного и фазового анализа, устойчивой воспроизводимостью результатов, статистически значимым количеством измерений, а также сравнением полученных результатов с данными других исследователей.

Основные положения выносимые на защиту:

1. Закономерности структурных и фазовых изменений в закаленном сплаве Д16 в процессе криопрокатки в интервале степеней $\epsilon \sim 0,9 \dots 3,5$.

2. Особенности структурно-фазовых изменений в криопрокатанном сплаве при пост-деформационном отжиге.

3. Комплекс механических и коррозионных свойств сплава, после ТМО, включающей закалку, криопрокатку и старение.

Апробация работы. Основные материалы диссертации докладывались на: Всероссийских зимних школах-семинарах аспирантов и молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» (г. Уфа, Россия, 2010, 2011 гг.), Открытых школах-конференциях стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (УМЗНМ) (г. Уфа, Россия, 2010, 2012, 2014 гг.), IV Всероссийской конференции по наноматериалам «Нано-2011» (Москва, Россия, 2011 г.), 5-ой Международной конференции «Nanomaterials by Severe Plastic Deformation» (г. Нанкин, КНР, 2011), 3-ем Международном симпозиуме «Bulk Nanostructured Materials: from fundamentals to innovations» (BNM-2011) (г. Уфа, Россия, 2011), 52-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (АПП) (г. Уфа, Россия, 2012 г.), 7-ой Международной конференции «Material Technologies and Modeling «ММТ-2012» (г. Ариэль, Израиль, 2012), III и V Международных конференциях «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (DFMN) (Москва, Россия, 2009, 2013), XII Международной конференции «Nanostructured Materials» (Москва, Россия, 2014), XIX Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов» (г. Самара, Россия, 2015), 11-й Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (СММТ) (Санкт-Петербург, Россия, 2015), 12-й Международной конференции «Superplasticity in Advanced Materials» (ICSAM) (Токио, Япония, 2015).

Публикации.

Основные результаты работы опубликованы в 12 научных статьях в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ и в 30 статьях и тезисах в сборниках трудов конференций.

Основные исследования по теме диссертации выполнены в лаборатории 08 «Материаловедение и технологии легких сплавов» ФГБУН ИПСМ РАН в рамках

плановых тем РАН (№№ 0120105309, 01201358648 и 01201455195), а также Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы №14.740.11.0278 «Разработка научных основ технологии производства криопрокатанных высокопрочных и обладающих улучшенными параметрами конструкционной прочности алюминиевых листов из сплавов Д16» и проекта РФФИ № 08-08-12135 «Наноструктурирование интенсивной пластической деформацией и предельная прочность промышленных деформируемых алюминиевых сплавов».

Личный вклад автора: Автор принимал непосредственное участие в постановке и проведении ТМО, металлографических, электронно-микроскопических и рентгеноструктурных исследований, механических и коррозионных испытаний, а также в обсуждении результатов и написании статей и тезисов. Автор лично представил большинство заявленных докладов на указанных выше научных форумах.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, списка условных обозначений и сокращений и списка литературы из 171 наименования. Общий объем диссертации составляет 138 страниц, в том числе 40 рисунков и 9 таблиц.

Автор считает своим долгом выразить благодарность к.т.н. Е.В. Автократовой и к.ф.-м.н. О.Ш. Ситдикову за помощь в получении и обсуждении ряда результатов, а также инженеру П.А. Классману за помощь в выполнении криогенной прокатки.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Изменения структуры в процессе холодной пластической деформации
алюминиевых сплавов

Одним из основных параметров пластической деформации (полностью не исчезающей после снятия нагрузки) является *температура* [11-17]. В соответствии с природой процессов, деформацию обычно подразделяют на холодную (при температурах, при которых подавлен возврат), теплую (при которых возврат облегчен, но подавлена рекристаллизация) и горячую (при температуре рекристаллизации и более высоких) [14,17].

В рамках холодной деформации отдельно выделяют еще одну температурную область, а именно, *криогенную* [18], т.е. деформацию, осуществляемую при температурах ниже температуры жидкого азота (-153°C).

Криогенная деформация активно изучалась с середины XX века в Украинском физико-техническом институте (ныне Национальный научный центр Харьковского физико-технического института) И.А. Гиндиным с сотрудниками. В большом цикле работ [например, 19-23] ими было выявлено, что понижение температуры в криогенную область позволяет сформировать в металлах и сплавах структуры высокой степени дисперсности при равномерном распределении дефектов их строения. В частности, было установлено, что основным фактором, обуславливающим формирование таких структур, является изменение скорости наклепа (увеличения плотности дислокаций), приводящее к более быстрому росту средней плотности дислокаций, чем их плотности в границах ячеек.

Другим параметром пластической деформации является ее *степень*. Известно, что в традиционных способах деформирования возможно достижение лишь ограниченной степени деформации, как правило, не более $\epsilon \sim 2$ [2,12,15-17]. Для преодоления этого ограничения были разработаны методы, так называемой интенсивной¹ пластической деформации (ИПД), позволяющие достигать значительно бóльших степеней накопленной деформации. С их помощью удалось

¹ в работах Глезера и соавторов также именуемой мегапластической деформацией (МПД) [24,25].

придать металлам и сплавам ультрамелкозернистое (УМЗ) строение с размером зерна (областей кристалла с одинаковой ориентировкой, окруженных высокоугловыми границами (ВУГ) с разориентировкой более 15° [14]) в интервале 1-10 мкм, и даже нанокристаллическую (НК) структуру с (суб)зернами размером менее 100 нм [1].

Рассмотрим подробнее, к каким структурным и фазовым изменениям приводит пластическая деформация алюминия и его сплавов, проводимая при комнатной и более низких, в том числе, криогенных, температурах.

При холодной и теплой прокатке алюминия и его сплавов было многократно зафиксировано [26-30] изменение формы кристаллитов и образование деформационных полос. Так, с ростом степени холодной прокатки слитка из алюминия, исходные зерна все более вытягиваются в направлении деформации, и структура становится волокнистой. Одновременно формируются продольные деформационные полосы (ДП) – области, внутри которых ориентировка кристаллитов может быть незначительной, но которые развернуты на большие углы по отношению к соседним областям [12,14,15]. При дальнейшей прокатке кроме продольных деформационных полос развиваются и полосы сдвига (ПС), располагающиеся под углом $30-50^\circ$ к направлению прокатки (рис.1.1). Они могут пересекать границы волокон и деформационных полос и даже проходить через всю толщину прокатанного листа. Полосы сдвига представляют собой участки сильной локализации сдвиговой деформации и при больших (90% и более) степенях деформации почти вся пластическая деформация сосредоточена в этих полосах. Полосы сдвига обычно состоят из микрополос, разделенных малоугловыми границами (МУГ) – границами с разориентировкой менее 15° . А граница между соседними деформационными полосами сама является областью определенной ширины, в которой ориентировка изменяется от одной деформационной полосы до соседней. Эту область называют переходной полосой (ПП) [14].

Холодная пластическая деформация также сопровождается увеличением *плотности дислокаций* (отношения суммарной длины дислокаций к объему металла) [14,15,31-33]. В хорошо отожженном поликристаллическом металле плотность дислокаций составляет $10^6-10^8 \text{ см}^{-2}$, а после холодной деформации на

несколько процентов она возрастает до 10^9 - 10^{10} см⁻², а после 30-40 % и более - до 10^{11} - 10^{12} см⁻² [14]. Дальнейшее увеличение степени деформации, равно как и снижение температуры ее осуществления, приводит к формированию еще более высокой плотности дислокаций, порядка 10^{14} - 10^{16} м⁻² [34-38] (табл.1.1).

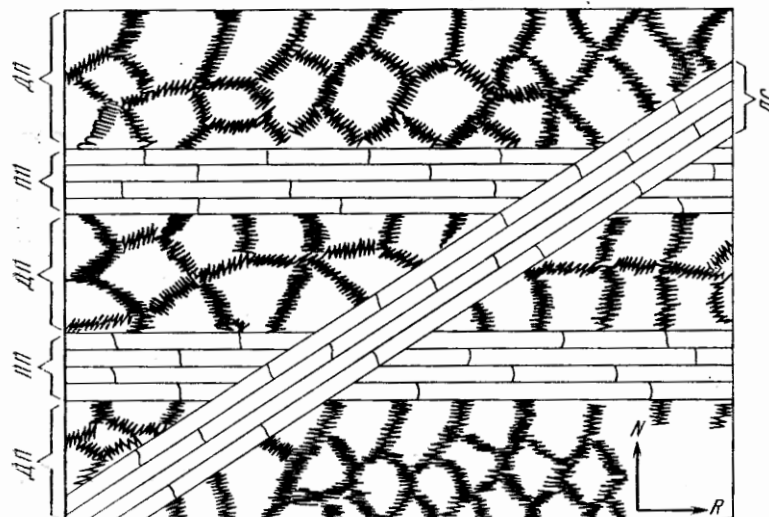


Рисунок 1.1 – Схема строения зерна холоднокатаного металла с деформационными и переходными полосами (ДП и ПП) и полосой сдвига (ПС).

R – направление прокатки; N – нормаль к плоскости прокатки [14]

Таблица 1.1 – Плотность дислокаций в металлах и сплавах после различных деформационных обработок

Материал	Обработка	Степень деформации	Плотность дислокаций	Ист.
Al-4Cu-1Mn-0,5Mg	Криопрокатка	$\epsilon \sim 2$	10^{16} м ⁻²	[35]
Cu-30 % Zn (вес. %)	ИПД КВД	6 ГПа, 5 оборотов	$3,1 \times 10^{15}$ м ⁻²	[36]
Zr (99,95 %)	Криопрокатка	$\epsilon \sim 2,9$	$4,8 \times 10^{15}$ м ⁻²	[37]
Al-5 % Mg	ИПД КВД	$\epsilon \sim 6$	$> 10^{14}$ м ⁻²	[38]

В алюминии и его сплавах, как и в большинстве металлов с высокой энергией дефекта упаковки (ЭДУ), уже при небольших степенях холодной деформации (5-10 %) начинает формироваться *ячеистая структура*: дислокации так перераспределяются в объеме зерна, что их сплетения образуют размытые стенки (границы), окружающие области, внутри которых плотность дислокаций заметно меньше, чем в стенках [14,15,33]. С увеличением степени деформации размер ячеек изменяется мало, а плотность дислокаций в их размытых границах возрастает. Из-за избытка дислокаций одного знака в стенке соседние ячейки разориентированы на углы 1-2°. Пространство между возникшими на ранних стадиях деформации дислокационными сплетениями быстро заполняется генерируемыми дислокациями, причем с понижением температуры однородность их распределения нарастает [14,34].

Некоторые исследователи утверждают, что в процессе холодной (и криогенной) деформации алюминия и его сплавов с большими степенями может формироваться и *зеренная структура*, аналогичная структуре, формирующейся в алюминии и его сплавах, подвергнутых ИПД. Так, при криогенной всесторонней ковке сплава 7075 (Al-5,6Zn-2,5Mg-1,6Cu, вес. %) в [39] наблюдали образование УМЗ/НК структуры со средним размером зерна ~500 нм. А в работе [7] утверждается, что криопрокатка этого же сплава со степенью деформации ~80 % привела к формированию НК структуры со средним размером кристаллитов ~100 нм. Однако, необходимо отметить, что заключение о формировании именно зерен с высокоугловыми границами в этих работах сделано лишь на основании данных качественного анализа ПЭМ изображений, что ставит сам факт их существования под сомнение, так как при таком анализе не удастся количественно разделить кристаллиты на зерна и субзерна по их взаимной разориентировке и объемной доле.

Обычно считается, что процесс образования новых зерен при холодной и криогенной деформации с большими степенями протекает по механизму непрерывной *динамической рекристаллизации* (ДР) [32]. Последняя отличается от статической тем, что появившиеся рекристаллизованные зерна с низкой плотностью дислокаций постоянно наклепываются из-за продолжающейся деформации [14].

ДР в условиях криогенных температур может начинаться при меньших степенях деформации, чем при комнатной температуре. Так, в [40] ДР при криопротатке сплава 6063 (Al-0,4Si-0,3Mg-0,015Cu-0,013Mn-0,058Fe-0,022Zn, вес. %) наблюдали уже при степени деформации $\epsilon \sim 3,8$, в то время как, например, в Al-Mg-Li сплаве в процессе РКУП ее фиксировали после суммарной степени деформации $\epsilon \sim 10$ [41]. Известно, что критическая степень деформации, необходимая для начала ДР увеличивается с ростом параметра Зинера-Холомона (Z) [14], который обратно пропорционален температуре. При этом она будет протекать и при более низкой температуре, если запасенная энергия деформации достигнет критического значения [42]. Так как значительная часть энергии деформации при комнатной температуре преобразуется в тепло при адиабатическом разогреве образца, то при криогенной деформации значительно бóльшая часть энергии деформации запасается в виде дефектов кристаллического строения, что, в свою очередь, может снижать критическую степень деформации.

Помимо структуры пластическая деформация может изменять и *параметры кристаллического строения* матрицы, а именно, параметр кристаллической решетки, уровень микронапряжений и размер областей когерентного рассеяния (ОКР).

Направленность и уровень изменений *параметра решетки* (размеров элементарной кристаллической ячейки кристалла) в результате холодной деформации является неоднозначным и дискуссионным вопросом, причем, не только для алюминия и его сплавов. Например, многие исследователи полагают, что пластическая деформация, в том числе интенсивная, приводит к появлению внутри зерен сжимающих полей напряжений, создаваемых неравновесными границами зерен, и, тем самым, к снижению параметра решетки. Этим объясняется, например, уменьшение параметра решетки матрицы сплава 1570 с 4,0765 до 4,0692 Å после кручения под высоким давлением [31]; а также бинарных Al-Mg сплавов в [44] (рис. 1.2). Аналогичные данные были получены после кручения под высоким давлением технической чистой меди - параметр ее решетки уменьшался с 3,6148 до $3,6135 \pm 0,0003$ Å [1].

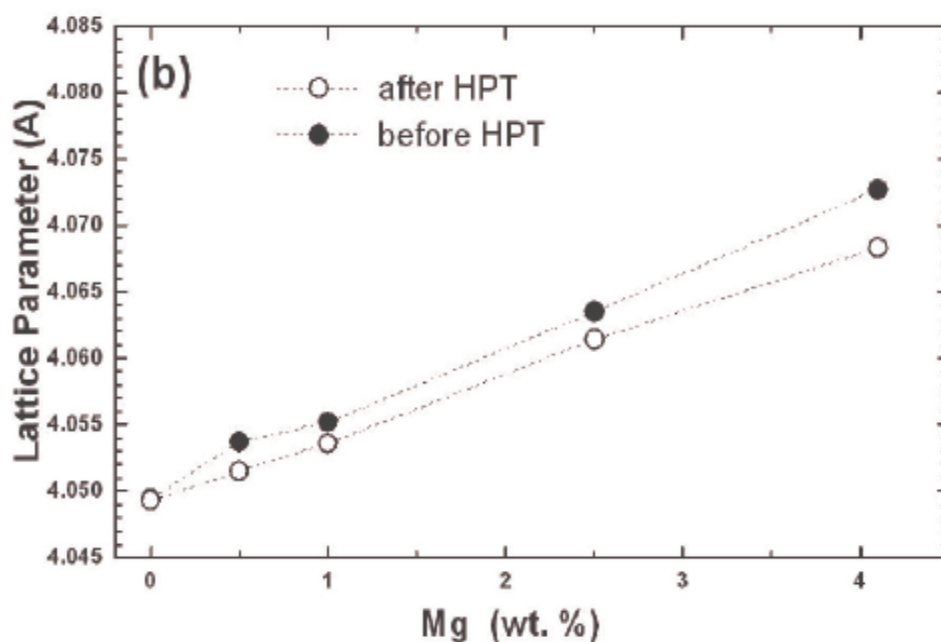


Рисунок 1.2 – Зависимость параметра решетки алюминиевых сплавов системы Al-Mg от содержания магния до и после деформации кручением под высоким давлением [44]

В [43] на ультратонких пленках и размолотом порошке никеля вообще было установлено немонотонное изменение параметра решетки с уменьшением размера зерна: период сжатия решетки сменялся ее расширением (рис.1.3). По мнению авторов, первоначальное уменьшение параметра решетки также было вызвано ростом уровня внутренних напряжений. При достижении же некоторого критического размера зерна уменьшение параметра решетки сменялось его увеличением вследствие возросшего влияния электростатического взаимодействия ионов и электронов в металлической решетке.

Причину изменения параметра решетки алюминиевых сплавов обычно связывают с изменением легированности твердого раствора [32]. Например, в [7] криогенная прокатка сплава 7075 со степенью деформации 80 % не привела к изменению параметра решетки сплава, который и до, и после деформации составлял 4,0599 Å. Однако, последующее искусственное старение уменьшало параметр до 4,0569 Å вследствие выделения из твердого раствора метастабильной упрочняющей фазы MgZn_2 .

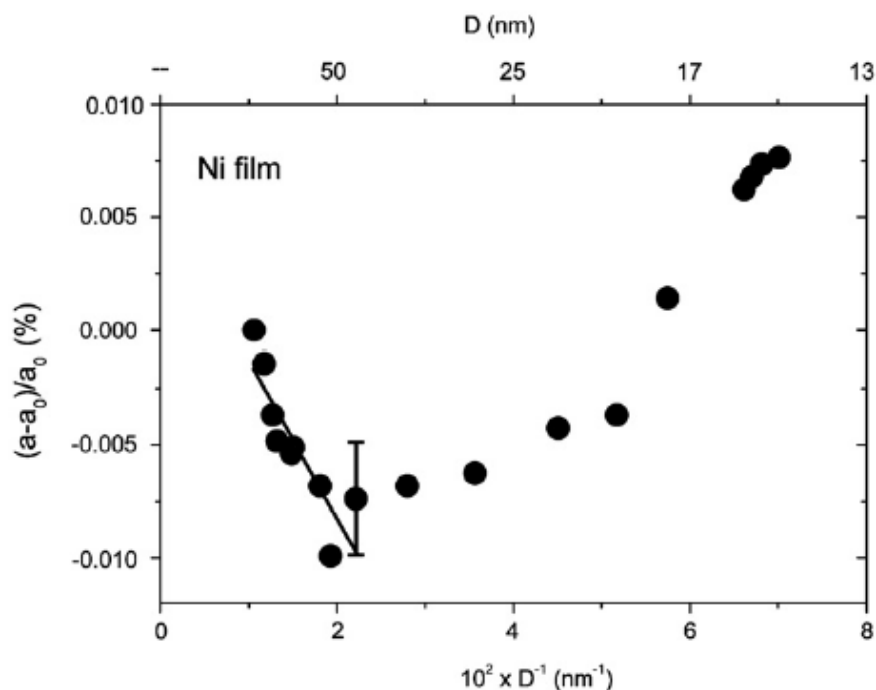


Рисунок 1.3 – Зависимость параметра решетки ультратонкой пленки никеля от размера зерна [43]

Мазилкин и Страумал с соавторами [46] при изучении кручения под высоким давлением со степенью деформации ~ 6 алюминиевых сплавов систем Al-Zn, Al-Mg, Al-Mg-Zn установили, что в системе Al-Zn в состоянии до деформации параметр решетки матрицы непрерывно уменьшался с ростом содержания Zn. Деформация же кручением под высоким давлением 5 ГПа с числом оборотов 5 приводила к увеличению параметра решетки. Аналогичная тенденция наблюдалась и в сплавах с Mg, однако величина изменений параметра решетки была менее значительной. Такие изменения параметра решетки авторы связали с индуцированной деформацией распадом пересыщенного твердого раствора.

Резюмируя, можно сказать, что вследствие ограниченного количества публикаций, посвященных влиянию холодной пластической деформации на параметр решетки, невозможно однозначно определить направленность и причины его изменений.

Повышение плотности дислокаций со степенью деформации закономерно вызывает увеличение *микронапряжений кристаллической решетки*. Так,

кручение под высоким давлением 6 ГПа с числом оборотов 5 алюминиевого сплава Al-4 % вес. Mg привело к достижению уровня микронапряжений, равного 0,19 % [31]. В технически же чистой меди после кручения с числом оборотов 10 под давлением 6 ГПа, они достигали 0,06 % и 0,11 % для направлений, перпендикулярных плоскостям (111) и (200), соответственно [47]. Однако в [48] было установлено, что 5 оборотов под давлением 6 ГПа технически чистой меди, наоборот, уменьшили величину микронапряжений по сравнению с исходным состоянием. Авторы этой работы дают следующее объяснение. На начальной стадии деформации (число оборотов $N \leq 0,1$) происходило формирование ячеистой структуры, измельчение кристаллитов и накопление дефектов кристаллического строения, что вызвало существенные искажения кристаллической решетки и рост микронапряжений. На второй стадии ($0,1 \leq N \leq 0,5$) происходил рост кристаллитов и уменьшение более чем в два раза упругих микроискажений кристаллической решетки. При этом характер распределения дислокаций менялся от хаотического к более упорядоченному, при котором создаваемые дислокациями дальнотействующие поля упругих микроискажений решетки экранировали друг друга. На третьей стадии ($N \geq 0,5-1$) степень искаженности решетки вновь возрастала за счет продолжающегося наклепа рекристаллизованных зерен.

Пластическая деформация с большими степенями также приводит к уменьшению *размера областей когерентного рассеяния* (ОКР). Они соответствуют рентгенографически разрешаемым внутренним областям в кристалле, не включающим в себя приграничные сильно искаженные области [49]. В алюминиевом сплаве Al-0,5 вес. % Mg, после деформации кручением под давлением 6 ГПа с числом оборотов 5, он составлял 45 нм [31], а в меди - 53 нм [1].

Наряду со структурными изменениями в матрице алюминиевых сплавов, при деформации может происходить изменение их *фазового состава* [50-72], а именно, растворение частиц вторых фаз, либо распад пересыщенного перед деформацией твердого раствора (динамическое старение) [50]. Первый процесс изучен в меньшей мере. В особенности это касается грубых избыточных фаз, формирующих строчки [2,51-55]. По некоторым данным, пластическая

деформация с большими степенями, реализованная, например, КВД при комнатной температуре, сопровождается *растворением* таких фаз [2,54], приводя к пересыщению алюминиевого твердого раствора. Практически всегда растворению частиц предшествует их механическое дробление. Это отмечали, например, в алюминиевых сплавах различных систем – Al-Cu [65,72], Al-Zn-Mg [66], Al-Fe [71] а также аустенитных сталях Fe-Ni [67] и Fe-Ni-Ti [68,69]. Пластическая деформация, в том числе, интенсивная, может приводить и к растворению алюминидов переходных металлов (ПМ) [54]. Так, И.Г. Бродовой с соавторами было установлено [70], что при ИПД литых образцов сплава Al-1,5 % Zr с числом оборотов 5 под давлением 5 ГПа произошло механическое дробление и растворение метастабильных частиц алюминидов Al_3Zr . При этом интенсивное растворение происходило вследствие когерентности кристаллической решетки матрицы и близких значений параметров решетки матрицы и выделения, что облегчало пересечение частиц дислокациями, а также переход дислокаций и связанных с ними атомов Zr из одной фазы в другую. В работе же [56] на сплаве 1420 (5,2Mg–2,0Li–0,15Zr–0,3Fe–0,3Si, вес. %), легированном цирконием, напротив, этот эффект не наблюдался. Одной из причин такой разницы в результатах, вероятно, была предварительная закалка сплава 1420, приведшая к пересыщению алюминиевого твердого раствора до ИПД. В [57] ИПД кручением 10 оборотов под давлением 6 ГПа высокопрочного алюминиевого сплава типа 1965 (8,1Zn–2,2Mg–2,3Cu–0,27Sc–0,1Zr–0,03Fe–0,01Si) также не привела к растворению какой-либо из фаз. В результате деформации имело место лишь хрупкое разрушение наименее прочных, наиболее крупных и наименее компактных по форме отдельных частиц и конгломератов частиц, их перераспределение и изменение ориентации в объеме образца выстраиванием вдоль его окружностей.

Очевидно, что основное влияние на растворение частиц оказывает как степень пересыщенности твердого раствора сплава, так и величина приложенной деформации, а также природа и морфология самих частиц. При этом данные о

растворении как первичных, так и вторичных фаз в процессе криогенной деформации в литературе отсутствуют.

В процессе деформации может происходить и *распад пересыщенного твердого раствора* (динамическое старение) [50]. Помимо инициирования распада, приложенная деформация может вызывать ориентированное выделение упрочняющей фазы. Поэтому динамическое старение может использоваться в качестве эффективного метода деформационного упрочнения сплавов на основе алюминия [58]. Большие степени деформации, реализуемые при ИПД, приводят к формированию структуры с высокой плотностью дефектов кристаллической решетки, а также к формированию УМЗ и НК структуры. Дислокации и границы являются местами гетерогенного зарождения зон и частиц, и, соответственно, активизировать динамическое старение. Такие факты действительно имеют место: так в [59] РКУП по маршруту А с числом циклов деформации 6 алюминиевого сплава 6063 системы Al-Mg-Si при комнатной температуре привело к выделению β'' -фазы, что было обусловлено интенсивным формированием и движением дислокаций. Деформационное старение было также зафиксировано при ИПД КВД сплавов Al-Mg (5 и 10 % Mg, вес. %) и Al-Zn-Mg (10Zn–2Mg–5Zn–4Mg, вес. %) [61], а также сплава B95 (6Zn–2,3Mg–1,7Cu–0,5Fe–0,5Si–0,2Mn–0,2Ni, вес. %) [62] при степенях деформации $\epsilon > 4,8$, причем с увеличением степени деформации количество упрочняющей $MgZn_2$ фазы возрастало.

В связи с тем, что процесс распада твердого раствора, в том числе и при пластической деформации, является термически активируемым [63], понижение температуры деформации в криогенную область должно приводить, несмотря на значительный наклеп, к нивелированию эффекта динамического старения. И действительно, при низкотемпературной (криогенной) деформации термоупрочняемых алюминиевых сплавов эффект динамического старения экспериментально не наблюдался. Например, эффект температуры деформации на динамическое старение подробно был исследован в [64]. Так прокатка сплава 6063 при комнатной температуре приводила к выделению ϵ -фазы (Mg_2Si) уже при степени деформации $\epsilon \sim 0,4$, причем с увеличением степени деформации интенсивность распада возрастала. Аналогичная деформация же при криогенной температуре не приводила к динамическому старению.

1.2 Изменения структуры холоднодеформированных алюминиевых сплавов в процессе отжига

В процессе отжига в деформированных металлах и сплавах развиваются процессы возврата, связанные с перераспределением и аннигиляцией дислокаций на границах и в теле зерен, и рекристаллизации, приводящие к зарождению и росту зерен. В термоупрочняемых сплавах, в том числе, алюминиевых, одновременно с этим также могут протекать процессы распада предварительно пересыщенного алюминиевого твердого раствора [14-16,32,33].

Исследования процессов, протекающих при отжиге криопрокатанных алюминиевых сплавов весьма немногочисленны. В цикле работ, выполненных коллективом исследователей из Южной Кореи [45,73-77] было установлено, что, в целом, поведение термонеупрочняемых криодеформированных алюминиевых сплавов 5052 и 5083 системы Al-Mg-x не отличалось от поведения сильнодеформированных сплавов при комнатной температуре, в том числе методами ИПД. Поведение при отжиге определялось лишь высокой плотностью дефектов кристаллического строения (дислокаций и вакансий). Так, при изохронном часовом отжиге увеличение степени криогенной деформации приводило к более быстрому разупрочнению сплавов (рис. 1.4).

В [77] методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) было установлено, что понижение температуры прокатки алюминиевого сплава 5083 со степенью деформации 88 % в криогенную область не приводит к значительному изменению температурных интервалов возврата и рекристаллизации (рис. 1.5). Такой же эффект наблюдался и на алюминиевом сплаве 6061 системы Al-Mg-Si [78]: экзотермический (связанный с выделением теплоты) пик на диаграмме ДСК наблюдался при одинаковой температуре ($\sim 250^{\circ}\text{C}$) в криопрокатанном и прокатанном при комнатной температуре со степенью деформации $\varepsilon \sim 1,6$ сплаве. При этом энергия пика также была одинаковой. Такое поведение сплава свидетельствует о близкой по величине запасенной энергии, как после комнатной, так и криогенной деформации. Однако это утверждение вроде бы противоречит многочисленным прямым оценкам энергии, свидетельствующим об увеличении ее запасов со снижением

температуры деформации. Причина такого противоречия, вероятно, обусловлена относительно высокой ЭДУ алюминия. По данным же [80] запасенная энергия криопрокатанного со степенью 92 % алюминиевого сплава 6063 была все же несколько больше, чем у прокатанного при комнатной температуре.

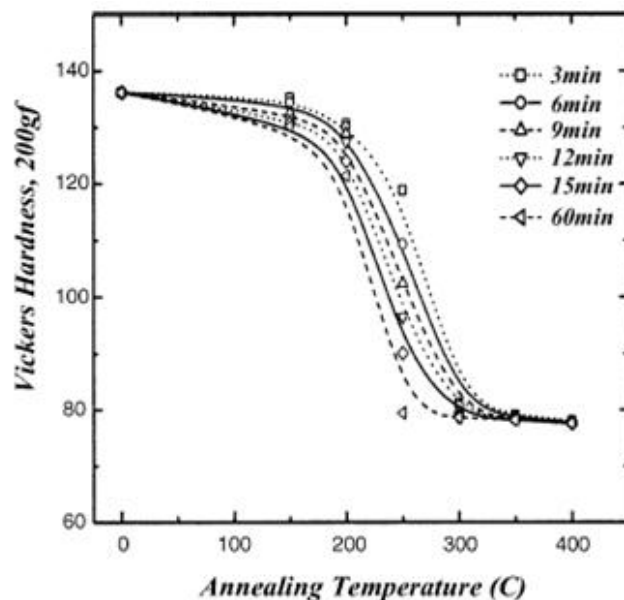


Рисунок 1.4 – Эффект температуры и длительности отжига на твердость алюминиевого сплава 5083, криопрокатанного со степенью деформации 85 % [45]

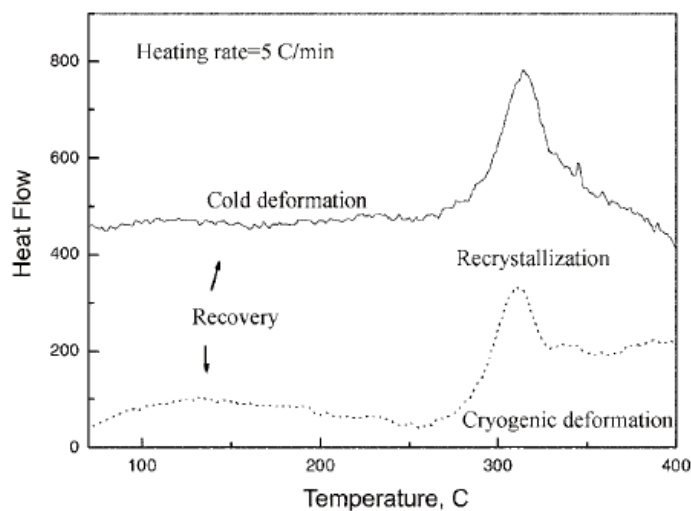


Рисунок 1.5 – ДСК кривая алюминиевого сплава 5083, криопрокатанного со степенью 88 % [77]

Таким образом, вероятнее всего, отсутствие разницы в величине запасенной энергии означает, как правило, некорректное сопоставление состояний даже

одного материала, полученных с использованием различных деформационных методов.

Результаты исследований структурных изменений при отжиге криопрокатанного сплава 5083 [75] показали, что после криопрокатки со степенью деформации 85 % микроструктура сплава состояла из вытянутых параллельных полос субзерен со средними размерами 0,05-0,1 и 0,4-0,8 мкм поперек и вдоль направления прокатки, соответственно, и с высокой плотностью дислокаций. Отжиг при температуре 150°C в течение 1 часа привел к образованию субзерен и перераспределению дислокаций, вследствие протекания возврата. А с повышением температуры до 200°C образовывались новые поперечные субзеренные границы и появлялись отдельные равноосные зерна размером ~200 нм. Структура же после отжига при 250°C характеризовалась интенсивным развитием рекристаллизации и формированием множества зерен размером ~1,5-2 мкм, а после 300°C она была полностью рекристаллизованной с размером зерна ~20 мкм.

Структурные изменения при отжиге криопрокатанного сплава 2024 (4,5Cu–1,5Mg–0,5Mn, вес. %) изучали в [8]. Исходная криопрокатанная структура, состоявшая из ячеек со средним размером ~400-800 нм, после отжига при температуре 160°C претерпевала сначала возврат дислокационной структуры, а затем и рекристаллизацию (рост зерен). При этом оба процесса протекали одновременно с распадом алюминиевого твердого раствора преимущественно в областях, где дислокации образовывали петли и скопления. Так, после 10-часового отжига рекристаллизация не фиксировалась, а после 13 часового - наблюдались отдельные равноосные зерна со средним размером ~1 мкм. Отжиг при 100°C в течение 100 часов привел к интенсивному развитию рекристаллизации и увеличению размера зерна до ~1,5 мкм.

Еще в ранних работах Гиндина и др., посвященных низкотемпературной деформации [81-84], было установлено, что она приводит к существенному снижению температуры начала рекристаллизации железа, меди и других, сравнительно тугоплавких, металлов. Этот же факт был подтвержден и в более поздних работах, например, в работах Коньковой и соавторов, в которых

показано, что прерывистая рекристаллизация в криопрокатанной меди протекает даже при ее вылеживании при комнатной температуре [85]. Теми же авторами в [86] также было показано, что структура меди, сформированная при КВД с числом оборотов, равным 20 под давлением 4,5 ГПа при криогенной температуре представляла собой равноосные (суб)/зерна размером от 50 нм до 1 мкм. После же 11 месяцев вылеживания при комнатной температуре она претерпевала значительные изменения: появлялись свободные от дефектов зерна аномально большого (~10 мкм) размера внутри мантии мелких (~0,4 мкм) зерен, т.е. структура становилась бимодальной.

Холодная деформация закаленных алюминиевых сплавов может по-разному влиять на процесс зонного (обусловленного выделением ЗГПБ) и фазового старения. Зонное старение, как правило, замедляется, и эффект старения снижается [87,88]. Это объясняется уменьшением плотности вакансий, стекающих в дислокации, число которых растет в процессе деформации. При фазовом старении дислокации могут служить источниками зарождения частиц, при этом деформация будет приводить к ускорению процесса старения и увеличению его эффекта.

В алюминиевых сплавах, в процессе деформации, в том числе, методами ИПД, было зафиксировано ускорение *распада пересыщенного твердого раствора*. Например, РКУП по маршруту В_с с количеством циклов 2 алюминиевого сплава 7075 системы Al-Zn-Mg-Cu [89] привело к ускорению распада твердого раствора без изменения его стадийности. В естественно состаренном в течение 1 месяца сплаве после РКУП фиксировалась более высокая объемная доля ЗГПБ и меньшая доля частиц метастабильной η' - фазы. При этом отмечалась также более высокая стабильность зон, чем в крупнозернистом сплаве. Старение же деформированного сплава Al-1,7 (вес. %) Cu после РКУП с числом проходов 8 при 100°C в течение 24 часов выразилось в выделении равноосной стабильной θ -фазы по границам зерен, в то время как в недеформированном сплаве выделялись только ЗГПБ [90].

Криогенная деформация также вызывает ускорение распада пересыщенных твердых растворов. Это показано для термоупрочняемых сплавов систем Al-Cu [34], Al-Cu-Mg [8] и Al-Mg-Si [80,91,92]. Так, криопрокатка алюминиевого сплава

6063 [93] со степенями деформации 25 и 93 % привела не только к ускорению распада твердого раствора по сравнению с недеформированным состоянием, но и к изменению морфологии выделений: β'' -фаза в криопрокатанном сплаве была менее дисперсной. Также было установлено, что энергия активации выделения фазы линейно уменьшалась с увеличением степени деформации, что было связано с облегчением диффузии атомов легирующего элемента в сильнодеформированной структуре с высокой объемной долей (суб)зеренных границ. Аналогичные явления наблюдались при старении сплава Al-1,7Cu (вес. %) после РКУП [94]. В недеформированном закаленном сплаве образование ЗГПБ наблюдалось только после старения в течение 24 часов при температуре 100°C. В образцах, состаренных по такому же режиму, после 1 цикла РКУП, также наблюдалось выделение зон. А после 4 циклов РКУП и старения по указанному режиму наблюдались выделения равновесной θ -фазы, а зоны отсутствовали. Причина – границы зерен играют роль мест гетерогенного зарождения частиц θ -фазы, а в УМЗ сплаве количество таких мест больше, что и подавляет промежуточные стадии распада. При этом, когда θ -фаза гетерогенно зарождается на границах зерен, диффузия меди протекает в направлении от тела зерен к их границам, снижая концентрацию меди в твердом растворе, соответственно, понижая и движущую силу выделения промежуточных фаз.

Наличие ячеистой структуры, как правило, сдерживает развитие заключительных этапов старения, связанных с коагуляцией и интенсивным ростом выделений, т.е. способствует термической стабилизации эффектов дисперсионного упрочнения [33,95]. Образование дислокационных петель, являющихся зародышами дислокационных клубков, а с увеличением степени деформации и стенок ячеек, происходит как на границах исходных зерен, так и на межфазных границах, т.е., границах между матрицей и дисперсными частицами второй фазы [32,33].

В [33] предложено обобщенное объяснение ускорения распада пересыщенного твердого раствора вследствие деформации и рекристаллизации: во-первых, с увеличением степени деформации должно смещаться к более коротким временам не только время начала рекристаллизации, но и время начала

распада. Во-вторых, с началом рекристаллизации в тех локальных участках, где она началась, должен вслед за ней начинаться и распад, затрудняющий дальнейшую рекристаллизацию в этих участках. По утверждению авторов, возможны различные частные случаи реализации этой общей схемы, а именно:

1) Выделения взаимодействуют с отдельными дислокациями и их объемными скоплениями, данный случай относится, прежде всего, к когерентным выделениям, которые задерживают начальную стадию формирования центров рекристаллизации, действуя наиболее эффективно;

2) Выделения оседают на малоугловых границах. В этом случае выделения задерживают рост субзерен, т.е., последнюю стадию формирования центров рекристаллизации. На субграницах выделяются, как правило, некогерентные либо частично когерентные выделения, как и на ВУГ. Однако, в связи с тем, что энергия первых меньше, чем вторых, эффективность торможения МУГ выше.

3) Выделения предпочтительно оседают на высокоугловых границах: в этом случае при нагреве после малых деформаций тормозится рекристаллизация миграцией границ исходных границ.

Экспериментально чаще всего наблюдаются два последних случая, т.е. распад твердого раствора по границам зерен и субзерен [33]. Это было многократно зафиксировано, например при КВД [3] и РКУП [3] алюминиевого сплава 6061, а также РКУП сплава системы Al-Mg-Cu-Zn [96] и КВД сплава 7075 [97]. Выделение некогерентных стабильных частиц на границах связано с наличием готовой подложки в виде самой границы, а также с ускоренной диффузией легирующих элементов по границам зерен, которая обеспечивает приток атомов в количестве, достаточном для образования стабильной фазы.

Примером влияния структуры на характер распада твердого раствора и морфологию выделений может служить работа [7]. Структура криопрокатанного и состаренного при 160°C в течение 10 часов алюминиевого сплава 2024 состояла из вытянутых зерен, в нем частично прошел возврат. Выделения представляли собой S'-фазу, плотность выделений была достаточно высокой ($2-2,5 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$). После старения при той же температуре в течение 13 часов структура состояла из равноосных зерен, в сплаве частично прошла рекристаллизация. При этом,

плотность S' -фазы уменьшилась почти в два раза (10^{15} м^{-2}). Понижение температуры отжига до 100°C и увеличение выдержки до 100 часов привело к развитию процессов рекристаллизации и роста зерен, и распада твердого раствора с образованием выделений S' -фазы максимальной плотности ($4 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$).

1.3 Влияние структуры на конструкционную прочность алюминиевых сплавов при статическом нагружении

Совокупность свойств, характеризующих надежность работы изделий в заданных условиях эксплуатации, называют конструкционной прочностью [11]. Для изделий, работающих в условиях статического нагружения, критериями ее оценки служат свойства, определяемые при одноосном растяжении (прочность, пластичность и вязкость разрушения), а также сопротивление коррозии [11,13].

К основным параметрам структуры, определяющим механическое поведение алюминиевых сплавов, прежде всего относят плотность линейных и поверхностных дефектов, содержащихся в структуре в виде дислокаций и границ (суб)зерен, а также морфологию и объемную долю вторых фаз. Рассмотрим влияние этих структурных факторов и их параметров на прочность и пластичность алюминия и его сплавов.

Прочность как сопротивление поликристаллических материалов пластической деформации в условиях статического нагружения в общем виде описывается соотношением Холла-Петча:

$$\sigma_f = \sigma_i(e) + k_f d^{-1/2}, \quad (1.1)$$

где $\sigma_i(e)$ и k_f – постоянные, зависящие от величины остаточной деформации; d – размер зерна [11].

Зависимость напряжений течения от *размера зерна* универсальна для металлов с различной решеткой и сплавов на их основе [4]. Для металлов с ГЦК решеткой, которую имеют алюминий и его сплавы, величина k_f мала, ($< 0,1 \text{ МН/м}^{3/2}$) из-за большого числа систем скольжения, что обуславливает легкую

передачу деформации по эстафетному механизму от одного зерна к другому. Отсюда и слабая зависимость напряжений течения от размера зерна.

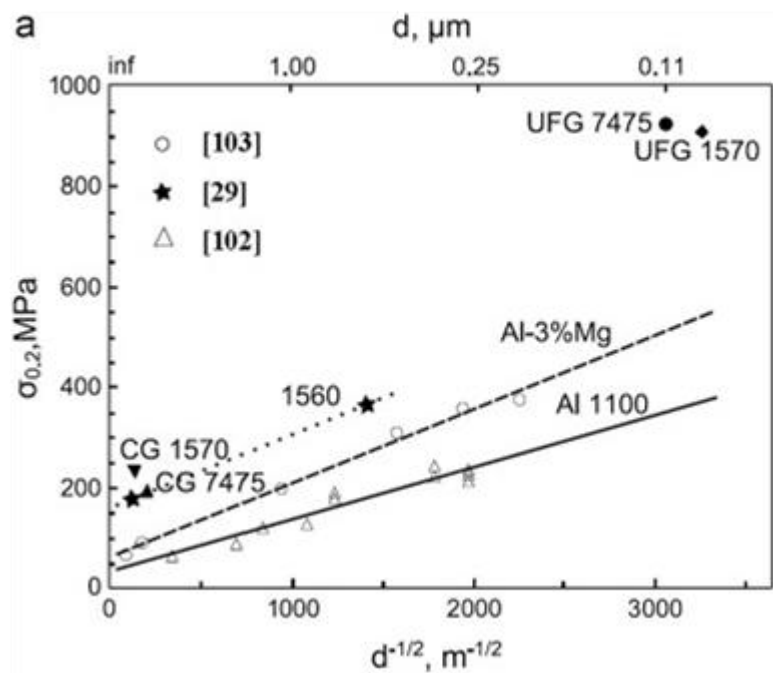


Рисунок 1.6 – Зависимость предела текучести от размера зерна алюминиевых сплавов (соотношение Холла-Петча) [79]

Зависимость (1) многократно подтверждалась при исследовании металлов и сплавов, в том числе подвергнутых наноструктурированию различными способами ИПД (рис. 1.6). Однако до сих пор идут дебаты о возможных ее отклонениях в наноразмерной области зерен. Например, в [98] утверждается, что при уменьшении размера зерна до 100 нм коэффициент k в уравнении должен уменьшаться, а в [99-101] якобы было установлено его увеличение в нанобласти.

При наличии как субзеренной, так и ячеистой структуры общий вид зависимости Холла-Петча не изменяется. При этом величина k_f обычно становится несколько меньше, а показатель степени в уравнении приближается к единице [5]. В [5] предложена зависимость условного предела текучести от размера субзерен, имеющая вид:

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + k d_c^{-1/2} + \alpha G b A^{1/2} d_c^{-1}, \quad (1.2)$$

где σ_0 - напряжение, необходимое для движения дислокаций в отожженном материале; G - модуль сдвига; b - вектор Бюргерса; d_c - размер субзерен.

Чем менее совершенна полигонизованная структура, тем больше роль третьего слагаемого.

Формирование высокой *плотности дислокаций* в процессе деформации приводит к увеличению прочности металлов и сплавов (дислокационное упрочнение) [11,14,15,16,33]. Вклад в упрочнение вносят как дислокации в теле зерен/субзерен, так и дислокации в границах. Данный тип упрочнения наблюдается в деформированных металлах и сплавах со структурой, содержащей высокую плотность дислокаций и высокую долю малоугловых границ, которая формируется, например, в процессе плоской прокатки при комнатной [5] или криогенной температуре [34,40,102-103], РКУП с количеством проходов 1 или 2 [104-109] и т.д. Например, в [104] РКУП при комнатной температуре с одним циклом деформирования закаленного алюминиевого сплава системы Al-Zn-Mg привело к увеличению прочности на 10-40 % по сравнению с прочностью естественно-состаренного исходного материала. А в [34] формирование ячеистой структуры с размером ячеек порядка нескольких сотен нанометров в результате криопробки закаленного алюминиевого сплава 2219 (6Cu-0,3Fe-0,02Mg-0,3Mn-0,2Si-0,02Ti-0,01V-0,1Zn-0,2Zr, вес. %) со степенью деформации $\epsilon \sim 2$ увеличило предел текучести до 480 МПа (по сравнению с 393 МПа в недеформированном и состаренном на максимальную прочность сплаве). Вклад дислокационного упрочнения в общее упрочнение при деформации, в том числе интенсивной, может быть оценен с помощью выражения, предложенного в [110]:

$$\sigma_{dis} = M\alpha Gb\sqrt{\rho_0 + \rho_{dis}}, \quad (1.3)$$

где M – фактор Тейлора, α – безразмерный коэффициент, G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, ρ_0 – плотность внутризеренных дислокаций, ρ_{dis} – плотность дислокаций в малоугловых границах.

Криогенная деформация, приводя к значительному увеличению плотности дислокаций, вызывает более существенное упрочнение, чем деформация при

комнатной температуре при прочих равных условиях. Так, РКУП 8 циклов в криогенных условиях технически чистого алюминия привело к твердости на 27 % большей, чем аналогичная деформация при комнатной температуре [91].

Еще одним механизмом упрочнения, реализуемым в алюминиевых сплавах, является *дисперсионное упрочнение* – повышение прочности сплава вследствие образования в нем дисперсных упрочняющих фаз при распаде пересыщенного твердого раствора [14,16].

Старение деформированных после холодной и криогенной деформации алюминиевых сплавов может приводить как к упрочнению, так и к разупрочнению. Упрочнение наблюдается при относительно низких температурах старения, когда процессы возврата и рекристаллизации матрицы идут недостаточно активно. Так, например, старение криопрокатанного сплава 2024 при температуре 100°C в течение 100 часов привело к увеличению предела текучести на 13 % [8]. При достижении температур старения, обеспечивающих активное протекание процессов возврата и рекристаллизации, а также коагуляции и укрупнения упрочняющих фаз, наблюдается разупрочнение. Данный факт наблюдался в [34] при старении сплава 2219 после криопрокатки с $\epsilon \sim 2$.

Трещиностойкость является структурно-чувствительным свойством и для алюминиевых сплавов зависит как от изменения параметров зеренной структуры, так и морфологии и распределения вторых фаз.

Внутренняя *дислокационная структура* заметно сказывается на трещиностойкости. Формирование полигонизованной структуры в деформированных полуфабрикатах способствует трещиностойкости. А увеличение плотности дислокаций в результате холодной деформации может неоднозначно сказаться на вязкости разрушения [11].

С уменьшением *размера зерна*, как и с формированием полигонизованной структуры, трещиностойкость алюминиевых сплавов обычно возрастает [17,111,112]. Подробный анализ влияния размера зерна на характеристики трещиностойкости ИПД алюминиевых сплавов 1560 (6,5Mg–0,6Mn, вес. %) и 5083 был проведен в работе [9]. Установлено, что измельчение зерен в результате РКУП в обоих сплавах привело к уменьшению удельной работы их разрушения (с

97 до 68 кДж/м² и с 338 до 199 кДж/м², в сплавах 1560 и 5083, соответственно). Трансформация СМК фрагментированной структуры в СМК зеренную при отжиге при 200°С привела к увеличению как работы зарождения, так и работы развития трещины. При этом, для сплава 5083 это повышение было более значительным, и полная работа его разрушения стала соизмерима с работой разрушения сплава в мелкозернистом рекристаллизованном состоянии (338 и 365 кДж/м²). При этом в большей степени возрастало сопротивление зарождению трещины, в то время как сопротивление ее росту могло и уменьшаться [9,10].

В [10] рассмотрены физические предпосылки повышения сопротивления зарождению трещины и увеличения скорости ее роста в результате измельчения зерна. По мнению авторов, большее сопротивление зарождению трещины в мелкозернистых материалах, по сравнению с крупнозернистыми, связано с меньшим количеством дислокаций в скоплениях перед препятствиями (границами зерен, включениями и т.д.). Для мелкозернистых металлов и сплавов характерна меньшая концентрации напряжений перед головной дислокацией, что означает меньшую возможность зарождения трещины независимо от его механизма [17]. Кроме того, в мелкозернистой структуре меньше размер зоны пластической деформации в вершине растущей трещины, вследствие холл-петчевского увеличения предела текучести, с чем, как правило, связано снижение трещиностойкости. Кроме этого, в сплавах с мелкозернистой структурой уменьшается протяженность поверхности трещины вследствие сокращения ее пути.

Заметно снижают трещиностойкость алюминиевых сплавов примеси и легирование, вызывающие образование грубых и хрупких *избыточных фаз*. Дисперсные вторичные выделения, образующиеся при старении, также влияют на величину трещиностойкости, однако опосредованно через влияние на прочность и пластичность сплава. После *старения* вязкость разрушения и сопротивление росту трещин обычно снижается [11]. Минимальная же трещиностойкость фиксируется после старения с формированием метастабильных фаз, частично когерентных матрице, а также при формировании приграничных зон, свободных от выделений. В этом случае уровень внутренних напряжений максимален,

деформационная способность минимальна, и трещина развивается особенно легко. После зонного старения, а также перестаривания, вязкость разрушения и трещиностойкость сплавов существенно выше.

Следует отметить, что немногочисленные работы, посвященные изучению механических свойств криодеформированных металлов и сплавов затрагивают только оценку статической прочности и пластичности, в то время как трещиностойкость таких материалов не изучена вообще, однако данная характеристика является важной для конструкционных материалов, в особенности, алюминиевых сплавов, применяемых в авиакосмической промышленности.

1.4 Влияние структуры на сопротивление межкристаллитной коррозии алюминиевых сплавов

Установлено, что около 30 % случаев выхода алюминиевых деталей из строя вызвано коррозией [113]. Одним из наиболее опасных видов коррозии является локализованная, в особенности, *межкристаллитная коррозия* (МКК). Она представляет собой коррозию, при которой поражение происходит в основном по границам зерен, в то время как тело зерен остается непораженным. По существу, МКК является одной из форм питтинговой коррозии, при этом скорость и характер роста очагов поражения схожи. Различие заключается в том, что глубина коррозии при межкристаллитном развитии поражения в 1,5-2 раза больше, чем при транскристаллитном, что связано с большей непрерывностью и меньшим разветвлением путей развития коррозионных микроканалов [114].

Факторы, определяющие коррозионное поведение сплавов, подразделяют на *структурные* и *фазовые* по принадлежности к основным элементам их структуры. Главной движущей силой коррозионного поражения сплавов является разница электрохимических потенциалов на границе раздела матрица/частица. При этом, чем более когерентна частица матрице, тем меньше эта разница.

Механизм развития МКК был описан [114] на примере системы Al-Cu. В сплаве Al-4%Cu по границам зерен выделяется θ -фаза (Al_2Cu), и, следовательно,

приграничная зона обедняется медью. В результате образуется трехэлектродная система, в которой значения электродного потенциала понижаются в последовательности: « θ -фаза – твердый раствор меди в алюминии – зоны, обедненные легирующим элементом». Также было выявлено существование зон, обедненных вакансиями вследствие перемещения и стока в границы [115]. Обеднение вакансиями тормозит распад твердого раствора при старении и зоны, свободные от вакансий, остаются обогащенными легирующими элементами.

Различают две основные схемы зарождения и развития МКК. Первая схема реализуется в сплавах, не имеющих непрерывных анодных путей (например, в чистом алюминии) и для которых имеются лишь дискретные катодные участки (например, группировки интерметаллических соединений железа или меди), расположенные вблизи границ зерен. Преимущественное зарождение питтинга связано с энергетическим состоянием границ, катодным эффектом интерметаллидов и наличием пустот, образовавшихся вследствие коагуляции вакансий. Развитие каждого питтинга происходит по тоннельному механизму вдоль границ, вблизи катодных фаз и по образовавшимся пустотам и анодным фазам. Коррозионная среда в узких микротоннелях подкисляется. В результате происходит расширение и объединение тоннелей в более крупные формирования, т.е. в итоге происходит непрерывное распространение коррозии по границам зерен. Таким образом, зарождение питтинга обусловлено нарушением пассивного состояния, а его развитие – изменением состава среды в вершине питтинга.

Вторая схема - для сплавов, имеющих непрерывные анодные участки по границам зерен, например, для сплавов системы Al-Mg с высоким содержанием магния, где β -фаза может выделяться по границам зерен в виде сплошной пленки. В этом случае группировка катодных микроэлементов непосредственно на границах и вблизи них не является обязательной. Однако матрица должна быть достаточно эффективным катодом по отношению к выделившейся фазе. Нарушение пассивного состояния на границах связано также и с их меньшей термодинамической устойчивостью [114].

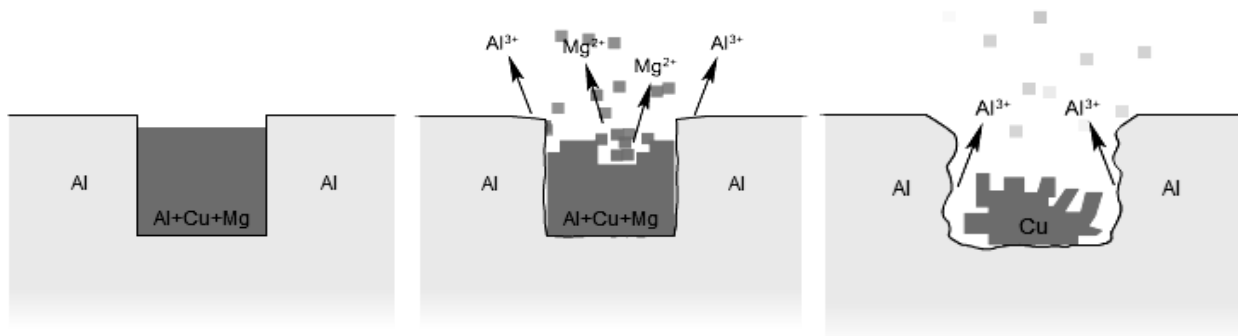


Рисунок 1.7 – Схема межкристаллитной коррозии алюминиевого сплава, содержащего анодно-катодные частицы упрочняющей S фазы [115]

В [116] предложено следующее деление процесса МКК: на стадию зарождения очагов, которая контролируется, в основном, металлургическими факторами и неоднородностью структуры, и стадию роста и развития поражений, которая также подвержена влиянию структуры, но также в значительной мере определяется кинетическими факторами, а именно, диффузионными процессами и поляризацией.

Сплав Д16 находится на границе $(\alpha+S)$ и $(\alpha+S+\theta)$ областей, поэтому в нем могут выделяться два вида упрочняющих частиц – S и θ , поляризация которых по отношению к матрице различна: θ фаза является катодом по отношению к матрице, а S фаза – анодом. При коррозионном поражении областей сплава, содержащих выделения θ фазы, сначала происходит растворение прилегающей к ней обедненной легирующим элементом зоны, а затем вымывание самой фазы. Процесс же растворения S фазы более сложен. Сначала имеет место растворение фазы по анодному механизму, когда частица теряет ионы алюминия и магния. Это приводит к изменению характера поляризации частицы, и она становится катодом по отношению к матрице. Таким образом, далее процесс развивается по катодному механизму (рисунок 1.7): растворяется прилегающая к частице обезлегированная зона, частица теряет связь с матрицей и выкрашивается (рисунок 5.3) [114,115]. На разницу электрохимических потенциалов между частицей и матрицей также влияет степень когерентности частицы: чем меньше разница в решетке и составе между выделением и матрицей, тем меньше разница электрохимических потенциалов между ними [114,115]. Поэтому, когерентные и

полукогерентные выделения вызывают меньшую склонность к коррозии, чем некогерентные частицы стабильных фаз.

Вопрос о влиянии деформации на склонность металлов и сплавов к МКК является сложным и до конца не изученным вследствие того, что в процессе деформации в материале происходят как физические, так и химические изменения, взаимно влияющие друг на друга. Обычно металлы и сплавы подразделяют на две группы: демонстрирующие относительно низкую скорость коррозии (менее 10 мкА/см^{-2}) и высокую скорость коррозии (значительно больше 10 мкА/см^{-2}) [117]. Для первой группы выполняется зависимость склонности коррозии от *размера зерна*, аналогичная закону Холла-Петча из-за их склонности к пассивации (образованию оксидной пленки на поверхности) [117-118]. Одной из возможных причин такой зависимости указывается то, что измельчение зерен приводит к различным скоростям роста оксидных пленок. Т.к. скорость образования оксидной пленки на поверхности определяется плотностью границ зерен, то в УМЗ материалах можно ожидать более высокого сопротивления МКК. В отсутствие же оксидной пленки на поверхности, высокая плотность границ зерен будет увеличивать склонность к МКК. В [117] было установлено, что измельчение зерен оказывает больше влияние на анодные, нежели на катодные реакции. А в [119], наноструктурированный алюминиевый сплав системы Al-Mn после выдержки в 3,5 % растворе NaCl в течение 168 часов имел меньшее количество более мелких поражений по сравнению с недеформированным аналогом. Причина такого поведения была обусловлена более гомогенным распределением поверхностной энергии из-за более равномерного распределения дисперсных частиц Al_6Mn . Увеличенное сопротивление зарождению очагов коррозии также было зафиксировано для сплавов системы Al-Mg и 5083, подвергнутых ускоренным коррозионным испытаниям [120], 5052 [121], 6082 [122]. Однако, длительное сопротивление МКК алюминиевых сплавов носит более неопределенный характер [120]. Глубина проникновения МКК в наноструктурированных сплавах системы Al-Mg была больше, чем в

недеформированном материале и увеличивалась с ростом содержания магния [120].

По некоторым данным, напротив, утверждается, что ИПД металлов и сплавов повышает их устойчивость к МКК по сравнению с недеформированным состоянием [119,123-125]. А в [117,123,126-129] утверждается об обратном. Например, в [126] отмечали увеличение склонности к МКК холоднокатаной стали, которое объяснили увеличением плотности дислокаций и ускоренной диффузией по дислокационным трубкам. А в [117,128] факт увеличения склонности к МКК алюминиевых сплавов 1420, 5083 и 6061 объяснен механическим дроблением грубых избыточных фаз, располагающихся по границам. О снижении сопротивления коррозии также сообщалось в [117], где оценивали эффект измельчения зерна магния и алюминиевого сплава 6063 вплоть до наноразмеров.

Коррозионная стойкость криодеформированных алюминиевых сплавов изучалась лишь в нескольких работах. Так, ультрамелкозернистый алюминий, полученный криопрокаткой и последующим отжигом, показал более высокую скорость коррозии в 3,5 % растворе хлористого натрия, чем крупнозернистый [130]. В [131] изучали эффект криогенной прокатки до степени деформации ~90 % и отжига при 150°C в течение 3 минут на коррозионное поведение Al-Zn-Mg сплава. Показано, что в результате ТМО в сплаве формировалась смешанная структура, состоящая из областей возврата с высокой плотностью дислокаций и областей рекристаллизации, с зернами размером ~100 нм. Было также установлено, что выделения фазы $MgZn_2$ в крупнозернистом состаренном сплаве являются анодами по отношению к ЗСВ, и, таким образом, более подвержены растворению. Большие количества материала оказываются подвержены МКК, когда частицы образуют непрерывные цепочки вдоль границ зерен, что ведет к интенсивному развитию процесса растворения частиц. При этом стоит отметить, что при таком типе коррозионного поражения не происходит переноса электрического заряда, и, таким образом, электрохимические измерения не позволяют адекватно его зафиксировать. В криопрокатанном и состаренном сплаве частицы упрочняющей фазы были более мелкими и дисперсными, что

усилило коррозионное поражение сплава и МКК в первом случае была представлена меньшим количеством менее интенсивных и глубоких очагов поражения.

1.5 Постановка частных задач исследования

Анализ отечественной и зарубежной литературы показал, что к моменту начала выполнения диссертационной работы состояние исследуемой проблемы характеризуется следующими особенностями:

1. Недостаточное количество достоверных и системных исследований, посвященных изменениям основных параметров структуры и фазового состава в зависимости от степени криогенной деформации термоупрочняемых алюминиевых сплавов, в том числе сплавов системы Al-Cu-Mg-Mn.

2. Существует необходимость развития физических представлений о феноменологии и природе трансформации зеренной структуры и вторых фаз в сильнодеформированных при низких температурах алюминиевых сплавах с матричной структурой.

3. Недостаточно исследовано влияние структурно-фазового состояния термоупрочняемых алюминиевых сплавов, формирующегося в результате ТМО, сочетающей криогенную деформацию и упрочняющую термообработку, на их конструкционную прочность, в особенности, такие ее параметры как трещиностойкость и сопротивление коррозии.

4. Отсутствуют рекомендации по режимам ТМО среднепрочных термоупрочняемых сплавов типа Д16, придающей им высокопрочное состояние при сохранении на достаточном уровне иных параметров его конструкционной прочности, а также обеспечивающих уникальный баланс прочности и пластичности, трещиностойкости и сопротивления коррозии.

В соответствии с вышеизложенным сформулированы следующие частные задачи исследования:

1. Исследовать эффект КП до $\epsilon \sim 3,5$ на структуру, фазовый состав, механические свойства и сопротивление межкристаллитной коррозии (МКК) термоупрочняемого сплава.
2. Исследовать феноменологию и природу структурно-фазовых превращений при естественном и искусственном старении КП сплава.
3. Определить режимы ТМО, обеспечивающие достижение наибольшей прочности сплава, а также улучшенных параметров его конструкционной прочности.
4. Развить физические представления о процессах, обеспечивающих достижение указанных выше состояний.
5. Оценить потенциал возможного использования полученных результатов в промышленности.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Выбор сплава и его характеристики

Для решения поставленных в работе задач был выбран промышленный деформируемый термоупрочняемый алюминиевый сплав Д16 в виде горячепрессованного прутка диаметром 60 мм. Химический состав сплава представлен в таблице 2.1. Пруток был разрезан на мерные заготовки, которые подвергались плющению на 50% при температуре 300°C. Затем из расплющенных заготовок фрезерованием были вырезаны пластины размером 45 x 30 x 5 мм.

В сплаве в равновесии с алюминиевой матрицей – α -твердым раствором меди и магния в алюминии, при комнатной температуре находятся грубые частицы избыточных S (Al_2CuMg), θ Al_2Cu , $\text{Al}_6(\text{CuFeMn})$, $\text{Al}_{15}\text{Si}_2(\text{CuFeMn})_3$ и T ($\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$) фаз [132]. Кроме того в сплаве присутствуют дисперсные частицы размером 0,005-0,5 мкм фазы T, формирующиеся при гомогенизации, а также фазы S и θ , являющимися основными упрочнителями сплава при старении.

Наряду с тем, что на протяжении многих лет этот сплав является наиболее широко применяемым промышленностью многих стран конструкционным материалом, из которого изготавливают все виды полуфабрикатов, в том числе прутки, плиты, листы и т.д. [133], он также имеет ряд явных преимуществ для исследований. В этом сплаве легко регулировать параметры вторичных фаз, в том числе их модальность, морфологию и распределение по размерам, изменять строение матрицы от грубоволокнистого с развитой полигонизованной структурой (структурой пресс-эффекта, типичной для прессованных полуфабрикатов) до рекристаллизованного, в том числе, ультрамелкозернистого.

Таблица 2.1 – Химический состав алюминиевого сплава Д16

Содержание химических элементов, вес. %										
Al	Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Zn	Ti	Cr	Ni	Na
осн.	4,38	1,37	0,73	0,35	0,35	0,16	0,05	0,015	0,008	0,001

2.2 Методы эксперимента

2.2.1 Криогенная прокатка

Криогенная прокатка осуществлялась в изотермических условиях на стане ЛИС 6/200 с диаметром рабочих валков 65 мм с четырьмя опорными и двумя рабочими быстросъемными валками диаметром 160 мм. Прокатке со скоростью вращения валков 65 мм/с подвергались предварительно закаленные с температуры $505 \pm 5^\circ\text{C}$ в воду пластины. Степень деформации за один проход составляла 6-8 %. Изотермические условия прокатки обеспечивались охлаждением перед каждым проходом в ванне с жидким азотом до $-170 \pm 5^\circ\text{C}$ образцов и всего измерительного и вспомогательного инструмента. Валки охлаждались после каждых 3-5 проходов. Температуру контролировали хромель-алюмелевой термопарой. Истинная степень деформации определялась как [11]:

$$e = \ln \left(\frac{l_k}{l_0} \right) \quad (2.1)$$

где l_k – конечная длина образца, l_0 – начальная длина образца.

Суммарная степень деформации образцов, рассчитанная по формуле 2.1, составляла $e \sim 0,9$; 2,0 и 3,5. Образцы после прокатки хранили в морозильной камере при температуре -25°C .

2.2.2 Термическая обработка

После криопрокатки образцы сплава подвергали естественному старению при комнатной температуре длительностью до 6 суток и отжигам в интервале температур от комнатной до 190°C длительностью от 0,5 до 48 часов. Максимальная температура отжига (190°C) является оптимальной температурой одноступенчатого искусственного старения сплава на максимальную прочность при выполнении упрочняющей термической обработки по режиму T1 [133]. Выбор верхней границы интервала температур отжига, соответствующей оптимуму старения сплава, был обусловлен тем, что любое воздействие (в данном случае деформация), приводящее к повышению дефектности его

строения, вызывает ускорение распада твердого раствора и соответствующее смещение оптимальных режимов старения к меньшим выдержкам или одновременному уменьшению и длительности выдержки, и температуры. Поэтому, расширение интервала за счет смещения к более высоким температурам отжига не имело смысла. Выбор же нижней температурной границы был обусловлен тем, что со снижением температуры длительность старения для достижения упрочняющего эффекта увеличивается и может достигать десятка часов, что является экономически нецелесообразным.

Старение сплава проводили с использованием специализированных низкотемпературных печей сопротивления типа СНОЛ, обеспечивающих точность поддержания температуры в пределах $\pm 3^{\circ}\text{C}$. Для фиксации структурных изменений, произошедших при естественном старении, образцы охлаждали в воде комнатной температуры и хранили в морозильной камере при температуре -25°C .

2.2.3 Исследования структуры

2.2.3.1 Металлографический анализ

Качественный и количественный анализ микроструктуры сплава проводили на металлографическом микроскопе «Nikon L-150». Исследуемую поверхность образцов подвергали механической шлифовке и полировке на алмазных пастах с дисперсностью абразива от 14/7 до 1/0 мкм. Для создания оптического контраста образцы химически травили в реактиве Келлера, об. %: 1 HF, 1,5 HCl, 2,5 HNO₃, 95 H₂O.

Объемную долю частиц первичных фаз определяли компьютерным автоматическим анализом оптических монохромных изображений не менее 800 частиц в каждом состоянии по их площади (S) на шлифе в плоскости прокатки.

2.2.3.2 Электронно-микроскопический анализ

Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем (JEOL-2000EX) и сканирующем (TESCAN MIRA 3 LMH)

электронных микроскопах. Объекты для ПЭМ исследований изготавливали методом струйной полировки на приборе Тепирол-3 в спиртовом (CH_3OH) 20%-ном растворе азотной кислоты (HNO_3) при температуре -28°C и напряжении 20 В. В связи с тем, что электронно-микроскопические исследования «на просвет» имеют высокую локальность, то для получения статистически достоверных результатов изучалось не менее 5 фольг на каждое состояние сплава.

Размер кристаллитов (ячеек и (суб)зерен) определяли методом подсчета пересечений случайными секущими на ПЭМ изображениях структуры в соответствии с рекомендациями [134] и ГОСТ 21.073.3-75. Средний размер ($D_{3(C3)}$) зерен и субзерен определяли в соответствии с:

$$D_{3(C3)} = \frac{l}{m}, \quad (2.2)$$

где, l - длина секущей, мкм; m - число точек пересечения секущей с границами зерен и субзерен.

Абсолютную статистическую погрешность значений определяли как

$$\varepsilon = t \times \sigma\left(\bar{a}\right), \quad (2.3)$$

где, $\sigma(a)$ - среднее квадратичное отклонение арифметической выборки; t - нормированное отклонение, связанное с доверительной вероятностью P .

$$\sigma(\bar{a}) = K \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \bar{a}_i^2}{n} - a_0^2}, \quad (2.4)$$

где, n - число выборок; a_i - средние арифметические значения в каждой выборке; a_0 - средняя арифметическая всех выборочных средних; K - поправочный коэффициент, зависящий от объема выборки.

Количество анализируемых структурных составляющих при этом было не менее 500, что обеспечивало ошибку измерений не более 5 % при доверительной вероятности 0,9.

Химический состав частиц избыточных фаз определяли энергодисперсионным методом на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3.

2.2.3.3 Дифракция обратно рассеянных электронов (EBSD анализ)

Спектр разориентировки границ, средний угол разориентировки (θ_{cp}), долю высокоугловых границ, форму и размер зерна (D_3) и субзерна (D_{C3}), объемную долю рекристаллизованных зерен (V_3) и др.) определяли по EBSD картам, полученным с использованием микроскопа TESCAN MIRA 3 LMN с системой регистрации OXFORD HKL и программного пакета CHANNEL5. Размер исследуемой области (растр) составлял 200 x 150 точек при шагах сканирования 0,5 мкм и 70 нм. Обработку данных и построение карт разориентировок проводили с учетом рекомендаций работ [135-137] и особенностей изучаемого структурного состояния. При этом количество неиндексированных точек не превышало 20 % в случае анализа по 3-4 Кикучи-линиям. Необходимо отметить, что по данным литературы (например, [135]) количество Кикучи-линий при подобном анализе должно быть не менее 4-5. В нашем же случае ~90 % точек индексировались по 4 линиям, а с их принудительным увеличением до 5, количество неиндексированных точек резко возрастало и превышало 50 %. Причина – трудность регистрации ориентировок точек в сильнодеформированном сплаве.

При обработке данных применяли стандартный фильтр программы «Tango». При этом непроиндексированные точки последовательно присоединяли к соседям с постепенным уменьшением их количества с 8 до 3. На завершающем этапе «одиочные» точки - зерна, окруженные со всех сторон точками с отличной ориентировкой, удалялись. К малоугловым относили границы с разориентировкой более 2° , к высокоугловым – более 15° (МУГ и ВУГ, соответственно).

Размер зерен определяли методом автоматического подсчета площади зерна на реконструированных EBSD картах в программе «Tango» с определением эквивалентного диаметра. Размер субзерен определяли методом секущих в той же программе вдоль и поперек направления прокатки. Количество зерен и субзерен в обоих методах при расчете составляло не менее 500, что обеспечивало ошибку измерений не более 5 % при доверительной вероятности 0,9.

2.2.3.4 Рентгеноструктурный анализ

Образцы для рентгеноструктурного анализа (РСА) размером 5 x 5 мм и толщиной от 2 до 0,2 мм вырезали из прокатанных листов/прессованного прутка. Для устранения влияния наклепа, внесенного при вырезке образцов и/или окисленного слоя, возникшего при термообработке, образцы перед РСА подвергали механической шлифовке и полировке на алмазных пастах с дисперсностью абразива от 14/7 до 1/0 мкм.

Рентгеноструктурный анализ проводили в плоскости прокатки/прессования на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 в Cu-K_α излучении при напряжении 40 кВ и токе 30 мА с длиной волны $\lambda = 1,54418 \text{ \AA}$. Съемку осуществляли методом пошагового сканирования (с шагом $0,1^\circ$ и временем экспозиции 4 сек) с вращением образца в плоскости съемки, с использованием графитового монохроматора на дифрагированном пучке. Обработку дифрактограмм и фазовый анализ осуществляли в программе «Difwin». Индицирование рентгенограмм в данной программе осуществлялось путем сравнения с теоретически рассчитанными дифрактограммами для чистого алюминия и фазовых составляющих.

Величину параметра решетки a , среднеквадратичной микродеформации кристаллической решетки $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ и размер областей когерентного рассеяния D_{OKP} , рассчитывали автоматическим полнопрофильным анализом дифрактограмм [138] в программном комплексе «MAUD» (Materials Analysis Using Diffraction) [139]. Погрешность измерения a , $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ и D_{OKP} не превышала $\pm 0,0001 \text{ \AA}$, 0,001 % и 5 нм, соответственно.

Исходя из экспериментально полученных значений a , $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ и D_{OKP} , плотность дислокаций ρ в материале после различных обработок рассчитывали по формуле, использованной в [60]:

$$\rho = 2\sqrt{3} \langle \varepsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}} / (D \times b), \quad (2.5)$$

где $b = a\sqrt{2} / 2$ вектор Бюргерса для ГЦК-металлов [17].

2.2.4 Механические свойства

2.2.4.1 Твердость

Твердость по методу Виккерса (HV) [11,111] определяли с помощью прибора Axiovert в плоскости прокатки/прессования при нагрузке 1 Н и времени выдержки под нагрузкой 15 секунд. Твердость определялась как

$$HV = \frac{P}{F} = \frac{1,854P}{d^2} \quad (2.6)$$

где, P – нагрузка, Н; d – длина диагонали отпечатка, мм, измеренная в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Для получения достоверных результатов измерения твердости проводили не менее десяти раз. При этом абсолютная ошибка измерений не превышала 10 % при вероятности $P=0,9$.

2.2.4.2 Прочность и пластичность

Статические испытания на растяжение проводили при комнатной температуре на универсальном динамометре «Instron 5982» со скоростью перемещения траверсы 0,5 мм/мин. Образцы для испытаний (рис. 2.1) вырезались из прокатанных листов на электроискровом станке АРТА 120. Характеристики прочности (условные пределы текучести и прочности, $\sigma_{0,2}$ и σ_B , МПа) и пластичности (относительные удлинение, δ , %) определяли в соответствии с ГОСТ 11701-84 по результатам растяжения плоских образцов с размером рабочей части 0,7х3х9 мм. Для оценки анизотропии механических свойств испытывали долевые ((дол.) и ДП)² и поперечные ((попер.) и ПД) образцы. В процессе испытаний вели запись диаграмм в координатах нагрузка–перемещение. Обмеры образцов до и после испытаний проводили на инструментальном микроскопе ИМЦ 150 х 50, Б (БМИ-1Ц). Для получения достоверных результатов испытывали не менее 3 образцов на каждое исследуемое состояние.

² Здесь и далее по тексту приняты указанные обозначения ориентации образцов, где первая буква означает направление приложения растягивающего усилия, а вторая – направление роста трещины.

2.2.5 Межкристаллитная коррозия

Испытания на сопротивление сплава МКК с качественной и количественной оценкой коррозионной стойкости проводили с учетом требований технических условий для проведения такого рода оценок [111] и ГОСТ 9.021-74 [140]. Образцы перед испытаниями покрывали коррозионно-стойким лаком со всех сторон, кроме одной, предназначенной для непосредственного контакта с коррозионной средой. Испытания проводили в 3%-ном водном растворе хлористого натрия (NaCl) + 1% соляной кислоты (HCl). В растворе образцы располагали так, чтобы они не соприкасались друг с другом. Температура испытания составляла $20 \pm 2^\circ\text{C}$, продолжительность испытаний – 24 часа. После испытаний образцы тщательно промывали, высушивали и с одной из перпендикулярных к контактной плоскости поверхностей делали шлиф.

Показатели стойкости против МКК определяли по снимкам, полученным с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопов при увеличении до 2000 крат с определением типа коррозии, формы поражения, и его распределения в образце. Оценку проводили по характеру коррозии, глубине поражения и интенсивности её распространения по поверхности шлифа. Глубину определяли как среднее арифметическое глубин поражений вдоль контактной поверхности, интенсивность - как длину пораженной части сечения образца в процентах от его общей длины.

ГЛАВА 3 ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И ТВЕРДОСТИ СПЛАВА, ВЫЗВАННЫЕ КРИОГЕННОЙ ПРОКАТКОЙ

3.1 Структура, фазовый состав и параметры кристаллического строения сплава перед криопрокаткой

Микроструктура прутка в состоянии после стандартной закалки в воду была частично рекристаллизованной, и преимущественно состояла из сильно вытянутых вдоль направления прессования волокон толщиной (S_B) 100-200 мкм и ~5 % равноосных рекристаллизованных зерен размером (D_3) ~5 мкм [141-143] (рис. 3.1, табл. 3.1). Внутри волокон отмечалась развитая полигонизованная структура с тем же (~5 мкм) размером субзерна (D_{C3}) и незначительной плотностью решеточных дислокаций ($\rho = 0,8 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$) [141] (рис. 3.1 б и в). Из-за наличия субструктуры распределение разориентировок границ было бимодальным со средним углом ($\Theta_{\text{ср.}}$) ~16° и долей высокоугловых границ ($N_{\text{ВУГ}}/N$) ~27 % [141] (рис. 3.1г). При этом кристаллическая решетка матрицы также имела низкий уровень микронапряжений ($\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$) – 0,08 %, и сравнительно большой размер ОКР ($D_{\text{ОКР}}$) ~130 нм, характеризующий размер областей кристаллической решетки, разориентированных на углы порядка десятков угловых минут [141]. Следует отметить, что структура и величины указанных параметров кристаллического строения являются типичными для горячепрессованного прутка в естественно-состаренном состоянии [14,133].

На рентгенограмме сплава после закалки наблюдаются рефлексы большой и малой интенсивности (рис. 3.2). Первые были проиндицированы как алюминиевый твердый раствор. Вторые относились к фазам θ (CuAl_2) и S (Al_2CuMg) и свидетельствовали о том, что данные фазы при нагреве под закалку полностью не растворялись. Рефлексы от других фаз, в том числе от T ($\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$) фазы, зафиксировать не удалось по причине их малой объемной доли, лежащей за пределами чувствительности метода РСА (< 5 %) [40].

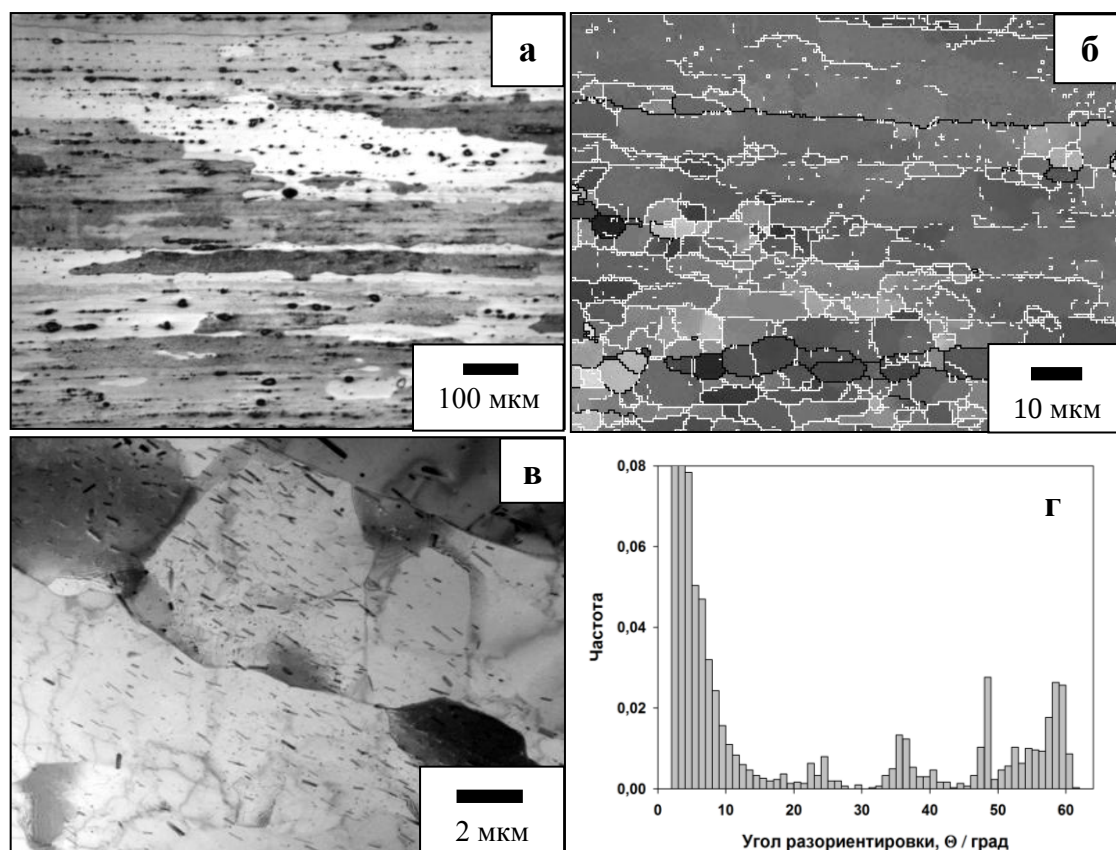


Рисунок 3.1 – ОМ (а), СЭМ (б) и ПЭМ (в) структура и спектр разориентировок межкристаллитных границ (г) горячепрессованного прутка сплава Д16. Белыми линиями на «б» и на последующих рисунках окрашены малоугловые границы (2-15°), черными – высокоугловые (> 15°) [141]

Таблица 3.1 – Параметры структуры сплава в закаленном и прокатанных состояниях [141]

Состояние	S_B , мкм	D_3 , мкм	V_3 , %	$N_{\text{ВУГ}}/N$, %	$\Theta_{\text{ср}}$, град.	$D_{\text{СЗ}}$, мкм*	$D_{\text{ОКР}}$, мкм	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$, %	ρ , 10^{14} м^{-2}
Закалка	100-200	5	4-5	27	16	5 / 4	0,13-0,15	0,08	0,8
КП $\epsilon \sim 0,9$	20-30	0,13	1-2	13	8	0,54 / 0,66	0,05-0,06	0,25	6,1
КП $\epsilon \sim 2,0$	10-20	0,13	1-2	11	8	0,48 / 0,42	0,05-0,06	0,33	7,2
КП $\epsilon \sim 3,5$	5-7	0,15	44-45	71	31	0,15 / 0,17	0,05-0,06	0,33	7,2

*вдоль и поперек направления прокатки, соответственно.

Методами ОМ и СЭМ в закаленном сплаве наблюдали частицы двух избыточных фаз, отличавшиеся морфологией: крупные сложной (скелетообразой) формы и более мелкие компактные частицы (рис. 3.3). После травления первые становились черными, а вторые темно-коричневыми. Сопоставление данных травимости [141] и химического анализа частиц (рис. 3.4) позволило отнести их к $(\text{CuFeMn})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ и $\text{S}(\text{Al}_2\text{CuMg})$ фазе, соответственно [141-143]. Суммарная объемная доля частиц обеих фаз составила $(11,9 \pm 1,5) \%$ [143].

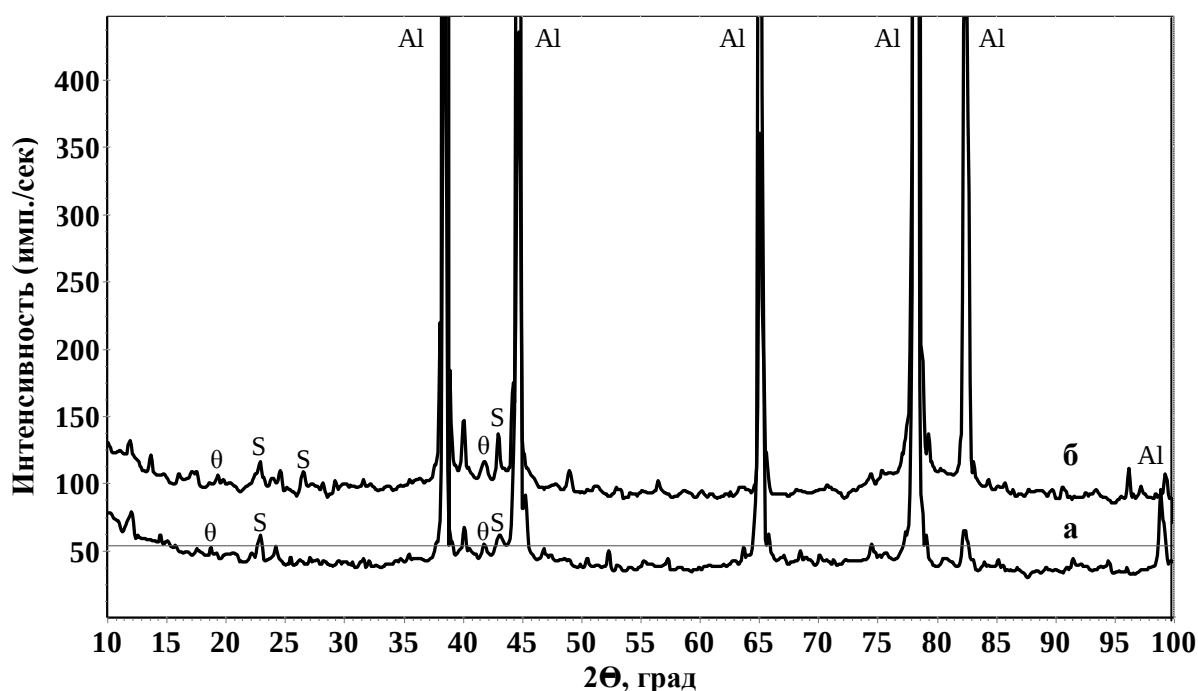


Рисунок 3.2 – Рентгенограммы исходного горячепрессованного прутка сплава до (а) и после (б) закалки [143]

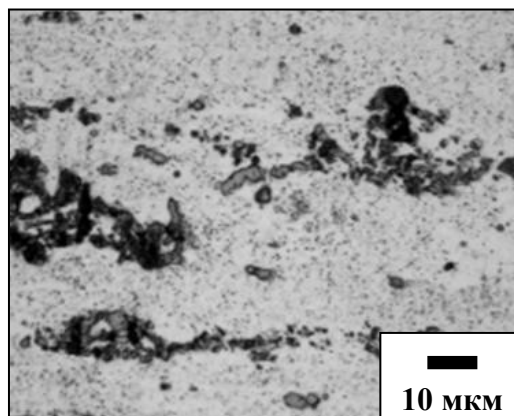


Рисунок 3.3 – Избыточные первичные фазы в сплаве после закалки [143]

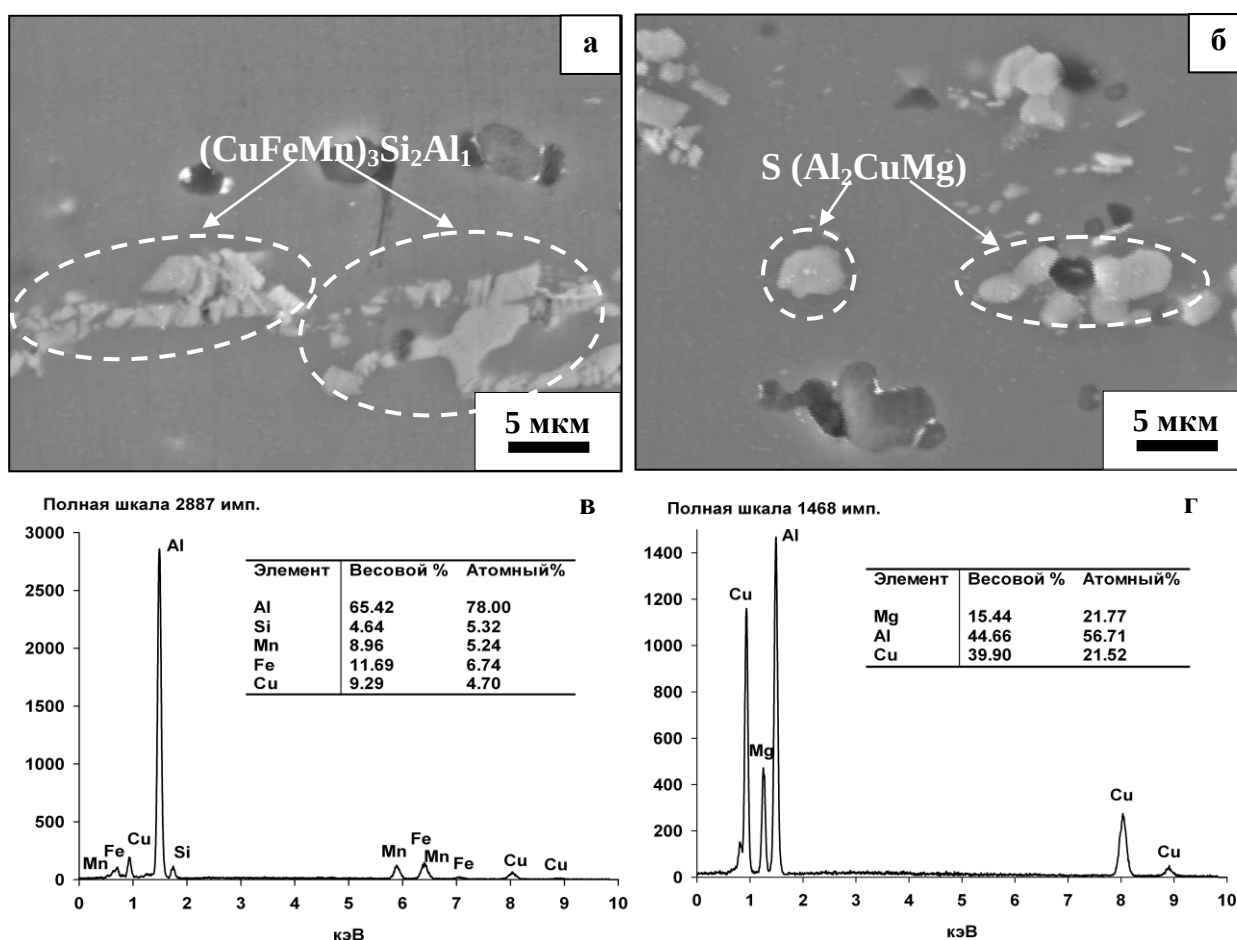


Рисунок 3.4 – Вид (а, б) и типичный химический состав (в, г) первичных фаз в сплаве после закалки (СЭМ) [143]

Закалка исходного прутка привела к существенному увеличению микротвердости сплава с 80 ± 7 HV до 134 ± 9 HV [141-143]. Это было вызвано твердорастворным упрочнением за счет фиксации пересыщенного алюминиевого твердого раствора основными легирующими элементами [14].

3.2 Структура, фазовый состав, параметры кристаллического строения и твердость сплава после криогенной прокатки

После КП с $\epsilon \sim 0,9$ обнаружено, что тип зеренной структуры не изменился, и она осталась преимущественно волокнистой (рис. 3.5 и табл. 3.1). В результате прокатки волокна приобрели форму блинов (pancake) и на фоне увеличения их

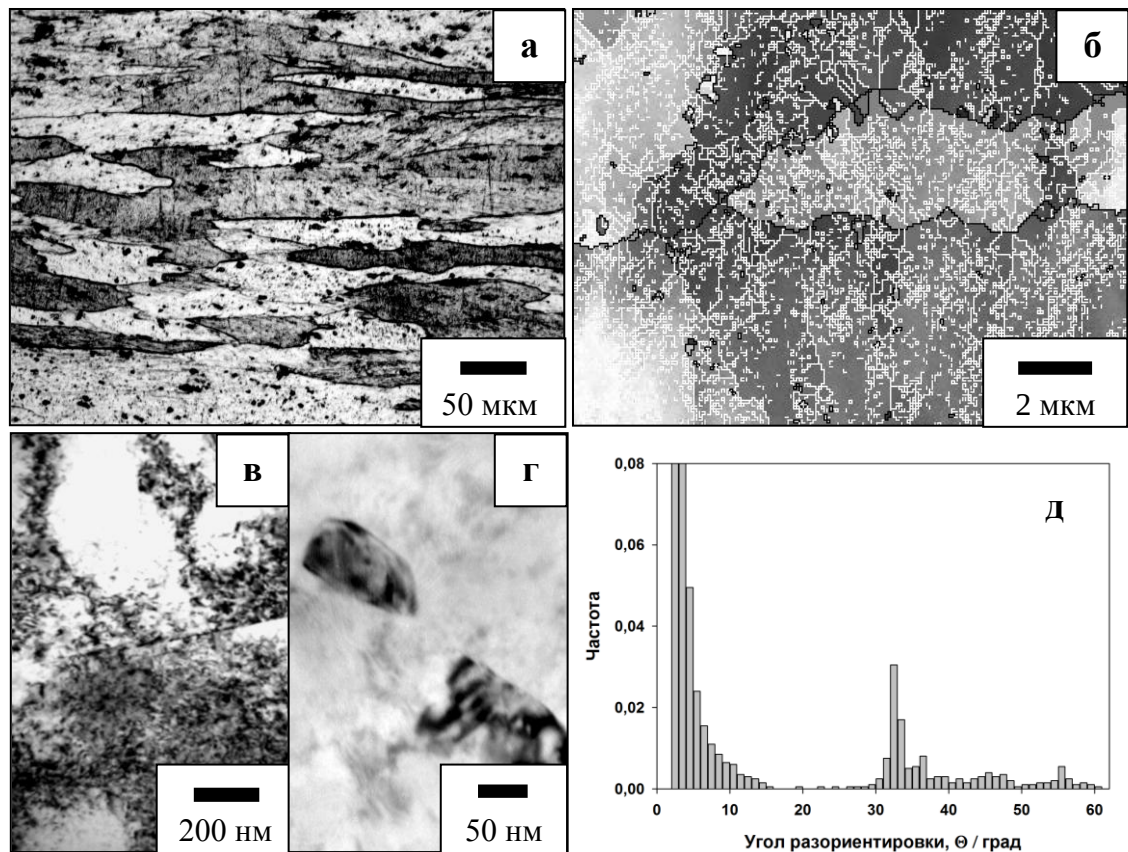


Рисунок 3.5 – ОМ (а), СЭМ (б) и ПЭМ (в и г) структура и спектр разориентировок границ зерен (д) криопрокатанного с $\epsilon \sim 0,9$ сплава [141]

длины и уменьшения толщины до 20-30 мкм, отмечалась их частичная фрагментация – деление на части новыми поперечными высокоугловыми границами [141]. Судя по данным ПЭМ, СЭМ и РСА, внутри волокон сформировалась относительно неоднородная ячеистая структура с высокой плотностью дислокаций (увеличилась в 7,5 раз, достигнув величины $6,1 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$) и сравнительно неоднородной сеткой малоугловых границ (рис. 3.5б и в) [141]. При этом можно было четко отличить протяженные, непрерывные МУГ, располагающиеся поперек направления прокатки, делящие волокна на блоки и отдельные субзерна, а также «оборванные» МУГ внутри этих субзерен. По данным СЭМ субзерна имели размер около 0,5 мкм, а размер ячеек по ПЭМ измерениям был на 0,1-0,2 мкм меньше [141]. Кроме того, субструктура по ПЭМ изображениям выглядела более однородной, чем на EBSD картах. В том числе распределение внутри волокон границ слаборазориентированных ячеек было

сравнительно однородным. Интересным оказался и тот факт, что зафиксированная в прокатанном сплаве плотность дислокаций была того же порядка, что и в нанокристаллических металлах и сплавах, полученных холодной (при комнатной температуре) интенсивной пластической деформацией, причем со значительно бóльшими суммарными степенями [2,4,152]. Несмотря на это, в структуре криопрокатанного сплава были обнаружены лишь отдельные зерна размером ~ 130 нм (рис. 3.5 г) с ПЭМ контрастом, свойственным сильнодеформированным, неравновесным наноструктурам, полученным, например, кручением под высоким давлением при комнатной температуре [153,154].

Судя по рис. 3.5 д, прокатка также качественно не изменила спектр разориентировок границ - он остался бимодальным. Однако, в отличие от исходного спектра, доля ВУГ в нем уменьшилась до ~ 13 % с соответствующим снижением среднего угла разориентировки до 8° [141]. В результате КП также отмечали свойственное наноматериалам, полученным другими деформационными методами, уменьшение размера ОКР до 50-60 нм (табл. 3.1) [141].

Описанные структурные изменения, прежде всего, формирование развитой ячеистой структуры с повышенной плотностью дефектов кристаллического строения, вызванные подавлением процессов их перераспределения и аннигиляции (динамического возврата), обусловили заметный рост уровня микронапряжений кристаллической решетки до 0,25 % (табл. 3.1) [141]. Такая величина микронапряжений значительно превышает уровень, обычно обнаруживаемый в интенсивно пластически деформированных при комнатной температуре материалах. Так, например, в меди, подвергнутой кручению под высоким давлением, он составил всего 0,14 % [155].

С ростом степени деформации до $\epsilon \sim 2,0$ было зафиксировано дальнейшее формоизменение и фрагментация волокон, а также эволюция их внутренней структуры, подобная отмеченной после $\epsilon \sim 0,9$. Так, волокна еще больше утонились и их толщина стала соразмерной диаметру рекристаллизованного зерна в исходном горячепрессованном прутке (рис. 3.6 и табл. 3.1). Внутри волокон

отмечалось повышение плотности и однородности распределения малоугловых границ. Однако эти изменения мало сказались практически на всех остальных контролировавшихся параметрах структуры матрицы. В том числе, плотность дислокаций увеличилась незначительно, лишь до $7,2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Практически не изменился спектр разориентировок границ кристаллитов, в котором преобладали малоугловые границы [141]. Также неизменными остались доля ВУГ и средний угол разориентировки границ. Как и в деформированном с меньшей степенью сплаве, в структуре этого состояния присутствовали отдельные рекристаллизованные зерна того же размера (табл. 3.1) [141].

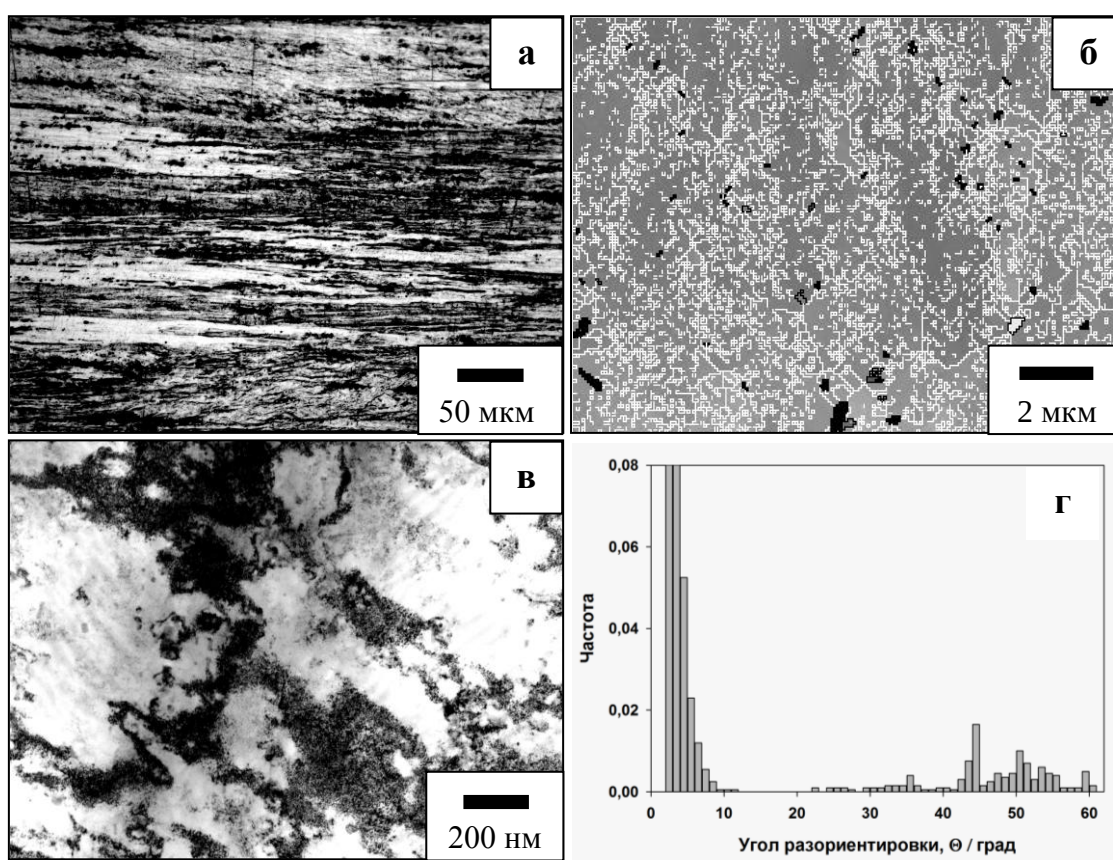


Рисунок 3.6 – ОМ (а), СЭМ (б) и ПЭМ (в) структура и спектр разориентировок границ зерен (г) криопрокатанного с $\epsilon \sim 2,0$ сплава [141]

К заметным изменениям структуры сплава в результате криопрокатки с $\epsilon \sim 2,0$ можно было отнести всего лишь два факта. Первый – уменьшение размера субзерна, причем последнее было более сильным поперек направления прокатки (табл. 3.1). Также уменьшились ширина границ ячеек и их размер. При этом

полосовой характер ячеистой структуры в ПЭМ и СЭМ стал еще более ярко выражен [141]. Ячейки с наименьшими размерами вероятнее всего формировали полосы сдвига, а более крупные равноосные ячейки отмечались в соседних областях с меньшей плотностью дислокаций. Как отдельные ячейки, так и полосы, имели характерную вытянутость поперек направления прокатки. Напомним, что такая вытянутость наблюдалась в плоскости прокатки, в которой велись основные наблюдения с использованием электронной микроскопии.

Также заметно (до $\sim 0,33$ %) возрос уровень микронапряжений кристаллической решетки, причем на фоне лишь незначительного увеличения плотности дислокаций [141].

Криопрокатка же с $\epsilon \sim 3,5$ привела к качественным изменениям строения сплава (рис. 3.7 и табл. 3.1). На фоне еще более утонченных (толщина составила всего 5-7 мкм) и фрагментированных волокон, в сплаве сформировалась смешанная структура, состоящая из областей равноосных субзерен размером ~ 150 нм, и областей, состоящих из новых, мелких зерен того же размера, доля которых составила ~ 45 % [141,142,145,148-150]. При этом плотность дислокаций не изменилась, а границы зерен и субзерен на ПЭМ изображениях стали еще более четкими и меньшей толщины. Судя по EBSD картам, указанные области чередовались и располагались в виде вытянутых поперек направления прокатки полос. Доля ВУГ в такой структуре достигала 70 %, а средний угол разориентировки границ $\sim 31^\circ$ [141]. При этом спектр распределения разориентировок границ стал близким к теоретическому случайному распределению с максимумом около 45° .

Таким образом, можно заключить, что в алюминиевом сплаве Д16, в результате его криопрокатки до $\epsilon \sim 3,5$, формируется смешанная нано(суб)зеренная структура, с размером кристаллитов $\sim 130-150$ нм и областей когерентного рассеяния $\sim 50-60$ нм [141,142,145,148-150]. Аналогичные структуры с нанометрическим размером кристаллитов были получены в ряде исследований обработок, включающих криогенную деформацию [7,156], а также интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением при комнатной

температуре [3]. Рассмотрим, с учетом данных этих и других работ, процессы, ответственные за формирование нанокристаллической структуры в сплаве Д16 в условиях криогенной прокатки.

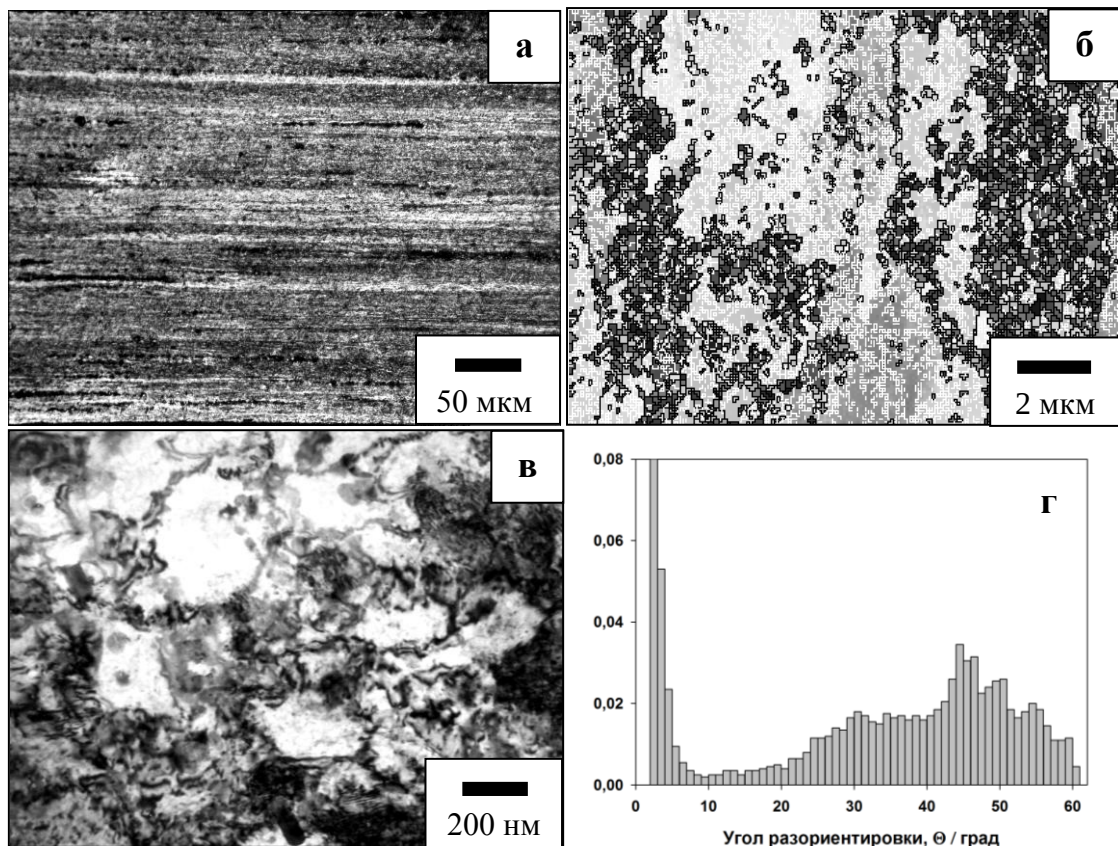


Рисунок 3.7 – ОМ (а), СЭМ (б) и ПЭМ (в) структура и спектр разориентировок границ зерен (г) криопрокатанного с $\epsilon \sim 3,5$ сплава [141]

Процесс трансформации структуры сплава по мере увеличения степени его деформации при криопрокатке можно представить следующим образом. Как показывают результаты EBSD анализа, на ранних этапах прокатки с $\epsilon \leq 2$ в материале формируется сетка малоугловых границ, которые с ростом степени деформации увеличивают разориентировку и трансформируются в высокоугловые границы, приводя к формированию новой нанокристаллической структуры [141]. При этом важно отметить, что доля рекристаллизованных зерен и средний угол разориентировки в структуре, развивающейся в процессе прокатки, увеличиваются после некоторого начального падения, тогда как размер новых зерен практически не изменяется в процессе деформации и при $\epsilon \sim 3,5$

соответствует размеру субзерен. Одновременно структурные изменения сопровождаются ростом и последующей стабилизацией уровня микронапряжений и плотности накопленных дислокаций. Совокупность таких изменений параметров структуры сплава свидетельствует в пользу того, что формирование новых зерен осуществляется в соответствии с механизмом непрерывной динамической рекристаллизации [141,157]. В отличие от прерывистого механизма, связанного с образованием и ростом зародышей, непрерывная рекристаллизация является “одношаговым” феноменом, т.е. осуществляется исключительно лишь за счет динамического зарождения новых зерен без последующей миграции высокоугловых границ [32,141,158]. Для ряда металлов и сплавов, подвергнутых большой теплой или горячей пластической деформации, было показано [141,153,159], что формирование новых зерен при такой рекристаллизации происходит в результате трансформации вносимых при деформации дислокационных (суб)структур, которая контролируется скоростью перестройки и взаимной аннигиляции решеточных дислокаций внутри них, т.е. контролируется скоростью динамического возврата. Соответственно, важным условием формирования новых зерен является высокая термическая активация процесса деформации [141,159]. Развитие же непрерывной рекристаллизации в области низких температур имеет ряд особенностей вследствие того, что при низких температурах скорость динамического возврата низка, что делает дислокационные границы диффузными и затрудняет их трансформацию в высокоугловые [141,152]. При этом процессы формирования новых зерен «смещаются» в область больших степеней деформации.

Также показано, что в сплаве Д16 при криопротатке сначала формируются малоразориентированные дислокационные (ячеистые и/или полосовые) структуры с широкими границами. С увеличением степени деформации происходит их совершенствование, на первом этапе которого дислокационные границы становятся более узкими и упорядоченными вследствие увеличения в них плотности дислокаций. Следует также отметить, что значительное увеличение доли новых зерен в структуре сплава наблюдается только при

достижении относительно больших степеней криогенной прокатки, тогда как значительного роста разориентировок деформационно-индуцированных границ в области более низких степеней деформации не происходит. Можно предположить, что данный эффект связан с увеличением скорости диффузии (скорости динамического возврата) вследствие увеличения «дефектности» структуры при больших степенях деформации. Таким образом, можно утверждать, что деформационно-индуцированное формирование новых зерен при криогенной прокатке следует за динамическим формированием малоугловых границ при степенях деформации до $\epsilon \sim 2,0$, контролируемым, в основном, атермическими процессами, с последующим развитием динамического возврата при больших степенях деформации [141,142,145,148-150].

При достижении определенной «критической» степени деформации начинают интенсивно развиваться процессы динамического возврата, приводящие к аннигиляции дислокаций и совершенствованию строения малоугловых границ. В результате формируется смешанная структура, состоящая из областей, в которых превалировал либо возврат, либо возврат и рекристаллизация. При этом подавляющее количество образующихся границ зерен так и остается неравновесными.

Представляется важным также отметить и тот факт, что, в отличие от ИПД при повышенных температурах, при криопробатке сплава формирование новых высокоугловых границ и формирование новой ультрамелкозернистой структуры не являются эквивалентными событиями. При всех исследованных степенях деформации высокоугловые границы формировались быстрее, чем новые зерна. Например, при степени деформации $\epsilon \sim 3,5$ доля высокоугловых границ составила $\sim 70\%$, тогда как объемная доля новых зерен не превысила $\sim 45\%$. Отметим также, что аналогичный результат был получен и обсуждался в работе [152], посвященной криогенной деформации чистой меди.

По результатам измерений микротвердости в зависимости от степени криогенной прокатки установлено, что наибольший прирост микротвердости сплава отмечается до степени деформации $\epsilon \sim 1,0$ (рис. 3.8). С последующим

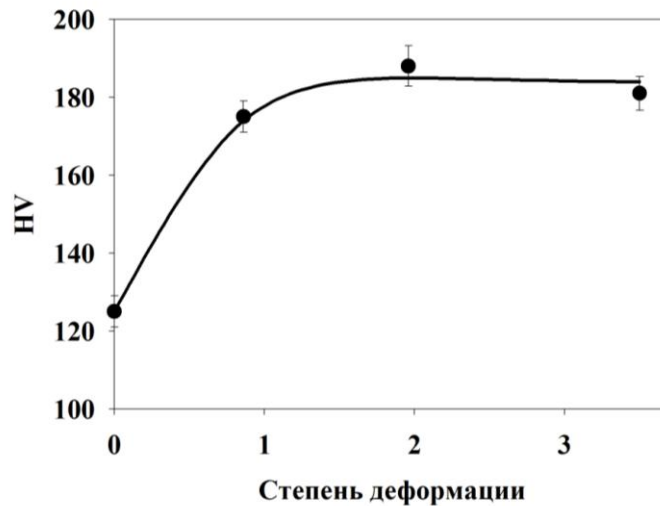


Рисунок 3.8 – Зависимость микротвердости закаленного сплава Д16 от степени криогенной прокатки [142]

увеличением степени деформации твердость мало изменяется, практически стабилизируясь вблизи значения ~ 180 HV. Такой вид зависимости микротвердости от степени деформации многократно наблюдался при деформации алюминиевых сплавов различными методами, например, при криогенной деформации алюминия [160] методом РКУП, сплавов 2024 [7], Al-4Zn-2Mg [161] и 6063 [162,163,164] изотермической прокаткой. Стабилизация значений микротвердости свидетельствует о достижении предельного упрочнения материала, как и измельчения его структурных элементов, таких как размер ячеек, субзерен и зерен.

Один из важных моментов эффекта КП заключается в ответе на вопрос: был ли распад предварительно пересыщенного алюминиевого твердого раствора при деформации? На рисунке 3.9 представлены рентгенограммы сплава после закалки и последующей криопробатки до различных степеней деформации. Сравнение с данными на рисунке 3.3 показывает, что криогенная деформация приводит к значительному уширению пиков от алюминиевого твердого раствора, что вызвано накоплением в материале дефектов кристаллического строения [1,49].

При этом, судя по незначительным изменениям интенсивности пиков от основных упрочняющих фаз S и θ , можно утверждать, что криогенная

деформация не приводила к интенсивному распаду пересыщенного твердого раствора на основе алюминия.

Очевидно, что, несмотря на формирование структуры с высокой плотностью дефектов кристаллического строения, низкая гомологическая температура деформации сдерживала процесс динамического старения, которое,

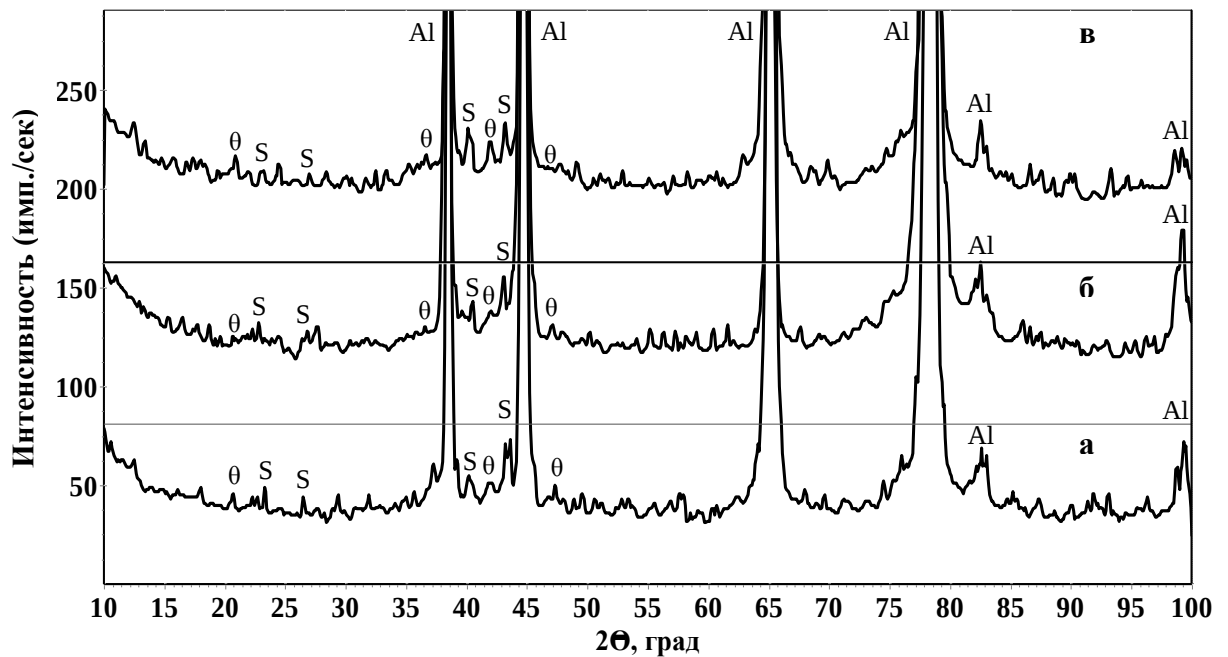


Рисунок 3.9 – Дифрактограммы сплава Д16 после криопрокатки со степенями: $\epsilon \sim 0,9$ (а); $\epsilon \sim 2,0$ (б) и $\epsilon \sim 3,5$ (в) [142]

например, наблюдали при РКУП при комнатной температуре [59]. Таким образом, твердый раствор в сплаве Д16 после закалки и криопрокатки оставался, в целом, пересыщенным основными легирующими элементами и способным к последующему старению. Вместе с тем, справедливо отметить, что из-за известных ограничений в чувствительности метода фазового рентгеновского анализа [49], небольшая (до нескольких процентов) доля вторичных фаз все же могла выделяться из твердого раствора при криопрокатке, и быть при этом не зафиксированной на рентгенограммах на рисунке 3.14. Косвенным подтверждением этому может служить характер изменения параметра

кристаллической решетки алюминиевой матрицы в процессе криопрокатки, как будет показано ниже.

Исследование изменения морфологии избыточных фаз после криопрокатки позволило установить, что при прокатке фазы измельчались. Причем измельчались преимущественно частицы $(\text{CuFeMn})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ -фазы (рис. 3.10), в то время как размер изначально более мелких частиц S-фазы уменьшался незначительно [143].

Объемная доля частиц в КП с $\epsilon \sim 3,5$ сплаве ($11,0 \pm 0,6$) % была практически идентична таковой в недеформированном состоянии ($11,9 \pm 1,5$) %. Полученные данные означали, что в процессе криопрокатки растворения избыточных фаз не происходило, а имело место лишь их измельчение. Последнее, по всей видимости, и являлось основной причиной некоторого снижения среднего значения объемной доли фаз, так как часть частиц становилась меньше 1 мкм в диаметре и, соответственно, не регистрировалась [143,144].

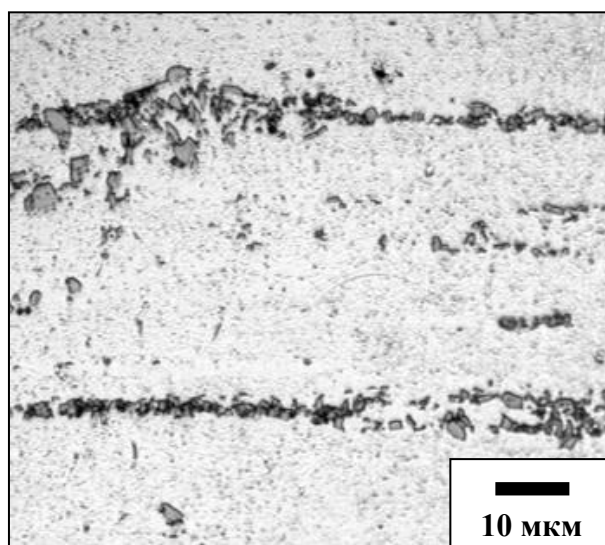


Рисунок 3.10 – Избыточные фазы в сплаве после криопрокатки с $\epsilon \sim 3,5$ [142]

Зависимости изменения параметра решетки от степени деформации, полученные на основе полнопрофильного анализа дифрактограмм, представлены на рисунке 3.11. Видно, что зависимость является немонотонной. Сначала, с увеличением степени деформации до $\epsilon \sim 0,9$, параметр решетки сплава резко

уменьшается. При дальнейшей деформации до $\epsilon \sim 2$, величина параметра решетки изменяется слабо, а при последующем увеличении степени деформации она

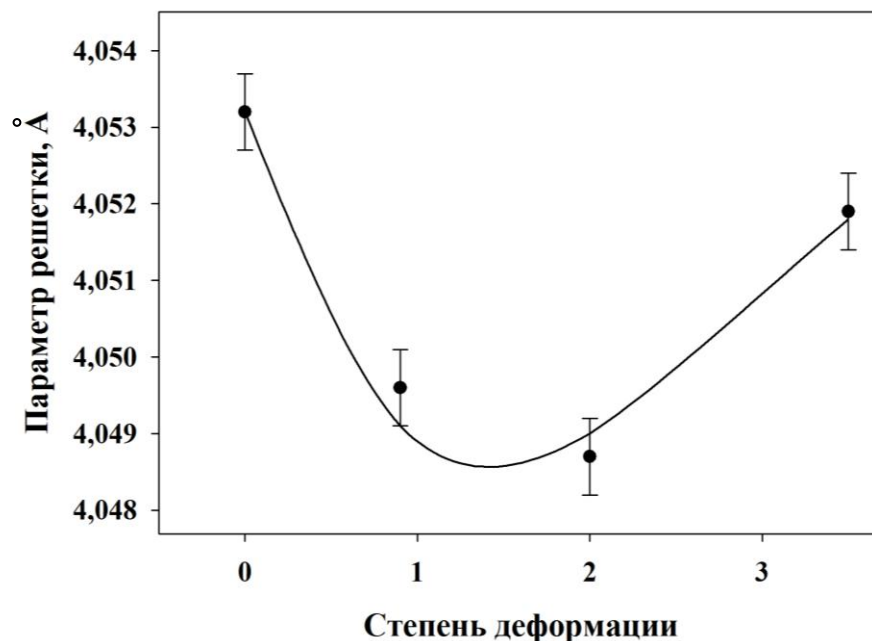


Рисунок 3.11 – Изменение параметра кристаллической решетки сплава Д16 в зависимости от степени криогенной прокатки [142,143,145]

увеличивается, однако, не достигает уровня, зафиксированного для недеформированного сплава после закалки. Немонотонный вид зависимости свидетельствует об одновременном и неодинаковом влиянии (вкладе) нескольких факторов, определивших абсолютную величину и тенденции изменения параметра решетки в процессе криопробки сплава. Так, на ранних стадиях деформации уменьшение параметра решетки было вызвано значительным повышением дефектности строения материала, о чем свидетельствуют приведенные выше результаты аттестации структуры матрицы. Заметим, что подобный эффект наблюдали в ИПД чистых металлах, например, меди и никеле [1], а также никеле, полученном шаровым размолотом [43]. Авторами [1] было сделано предположение, что уменьшение параметра их решетки вызвано появлением сильных полей упругих сжимающих напряжений вследствие значительного увеличения доли границ зерен из-за формирования

нанокристаллической структуры. В данном случае, в сплаве Д16 наблюдалось лишь формирование развитой ячеистой структуры. По-видимому, следуя представленной логике, границы ячеек также могли являться достаточным источником сжимающих упругих напряжений, которые оказали влияние на величину параметра решетки сплава.

Увеличение же параметра решетки, наблюдаемое после криопробки с $\epsilon \sim 2,0$, очевидно, связано с процессами релаксации указанных напряжений. Наблюдаемая при этом перестройка дислокационной структуры с образованием более узких, совершенных и разориентированных границ ячеек является, видимо, основным процессом, приводящим к увеличению параметра решетки.

Подобные изменения параметра решетки термоупрочняемых сплавов также часто связывают с динамическим старением [55]. Хотя последнее и не было зафиксировано в сплаве Д16 по данным рентгеновского фазового анализа (рис. 3.11), все же можно предположить, что в некоторой степени распад алюминиевого твердого раствора с образованием кластеров и/или ЗГПБ имел место при его деформации и мог внести свой вклад в изменение величины параметра решетки. При этом распад алюминиевого твердого раствора с выделением магния должен был сопровождаться уменьшением параметра решетки, а с выделением меди - его увеличением [132].

3.3 Выводы

1. При изотермической пробке, проводимой при температуре жидкого азота до суммарной истинной степени деформации $\epsilon \sim 3,5$, формирующаяся микроструктура сплава Д16 наследуется от микроструктуры исходного горячепрессованного прутка и остается волокнистой. С увеличением степени деформации толщина волокон уменьшается при увеличении их длины и наблюдается усиление строчечности избыточных фаз. Геометрический эффект, обусловленный изменением формы образцов при пробке, играет доминирующую роль в эволюции зеренной структуры сплава, вследствие чего

деформация внутри большинства зерен при криогенной температуре осуществляется сравнительно однородно.

2. Установлена общая тенденция в эволюции тонкой структуры сплава Д16. Сначала формируются малоразориентированные дислокационные (ячеистые) полосовые структуры с широкими границами. Затем происходит совершенствование их структуры, на первом этапе которого дислокационные границы становятся более узкими и упорядоченными вследствие уменьшения их толщины и увеличения в них плотности дислокаций. При достижении определенной «критической» степени деформации, и, соответственно, высокой плотности дислокационных формирований, в сплаве начинают активизироваться процессы динамического возврата и динамической рекристаллизации. Характер изменения параметров структуры сплава в процессе криопрокатки свидетельствует в пользу того, что формирование новых зерен нанометрического размера осуществляется в соответствии с механизмом непрерывной динамической рекристаллизации.

3. Криопрокатка с суммарной степенью деформации $\epsilon \sim 3,5$ закаленного сплава Д16 обеспечивает его наноструктурирование с формированием смешанной структуры, с размером рекристаллизованных зерен (~ 150 нм) с характерным для ИПД материалов электронно-микроскопическим контрастом.

4. Криогенная деформация не вызывает динамического старения сплава со значимым распадом предварительно пересыщенного алюминиевого твердого раствора и регистрируемым методами РСА формированием его продуктов. После криопрокатки с $\epsilon \sim 3,5$ твердый раствор остается пересыщенным основными легирующими элементами и способным к последующему старению.

5. Криопрокатка сплава Д16, не изменяя объемной доли частиц избыточных фаз, приводит к значительному их измельчению, причем преимущественно грубых частиц фазы $(\text{CuFeMn})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$. Дисперсные частицы Т-фазы приобретают преимущественную ориентацию и выстраиваются в направлении прокатки с образованием строчек.

6. Криопркатка сплава до степени деформации $\epsilon \sim 3,5$ приводит к увеличению плотности дислокаций в матрице сплава в 8-9 раз до уровня $\sim 6 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$, более чем к двукратному уменьшению размера ОКР, сопровождающемуся почти трехкратным повышением микронапряжений кристаллической решетки. При этом, параметр решетки матрицы изменяется немонотонно: сначала, до степени деформации $\epsilon \sim 0,9$, он резко уменьшается, а затем повышается, приближаясь к значениям в недеформированном сплаве, состаренном на максимальную прочность.

ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ ПОСТ-ДЕФОРМАЦИОННОГО СТАРЕНИЯ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТВЕРДОСТЬ КРИОПРОКАТАННОГО СПЛАВА

4.1 Кинетика естественного и искусственного старения

В предыдущей главе было показано, что сплав после криопрокатки до всех исследованных степеней деформации сохранял эффект закалки (твердорастворного упрочнения) и был способен к пост-деформационному старению, вне зависимости от уровня накопленной деформации (энергии). При этом незначительный распад алюминиевого твердого раствора с формированием предвыделений (кластеров) упрочняющих фаз, по-видимому, все же имел место непосредственно при деформации, причем, в большей степени, в образцах, деформированных с большей степенью, в пользу чего свидетельствовали изменения параметра решетки алюминиевого твердого раствора. При последующем нагреве криодеформированного образца до комнатной температуры происходил отжиг, в результате которого развивались возврат и распад алюминиевого твердого раствора. Судя по данным, приведенным на рисунке 4.1 а, криопрокатанный сплав при вылеживании при комнатной температуре упрочнялся с увеличением выдержки на ~ 10 HV [144]. Причем, степень его упрочнения имела тенденцию к росту со степенью криодеформации. В результате, сплав демонстрировал максимальную твердость (~ 190 HV) после криопрокатки со степенью $\epsilon \sim 3,5$ и естественного старения длительностью более 10 часов [144,145,148-150]. Такое поведение могло быть вызвано только превалированием дисперсионного твердения над процессами возврата, приводящим к повышению твердости сплава за счет закрепления дислокаций предвыделениями и зонами, обогащенными магнием и медью. Этот эффект хорошо известен [88] и используется в промышленности при производстве как прессованных, так и катаных полуфабрикатов. Он обусловлен распадом пересыщенного медью и магнием алюминиевого раствора и формированием предвыделений (кластеров) ЗГПБ S-фазы.

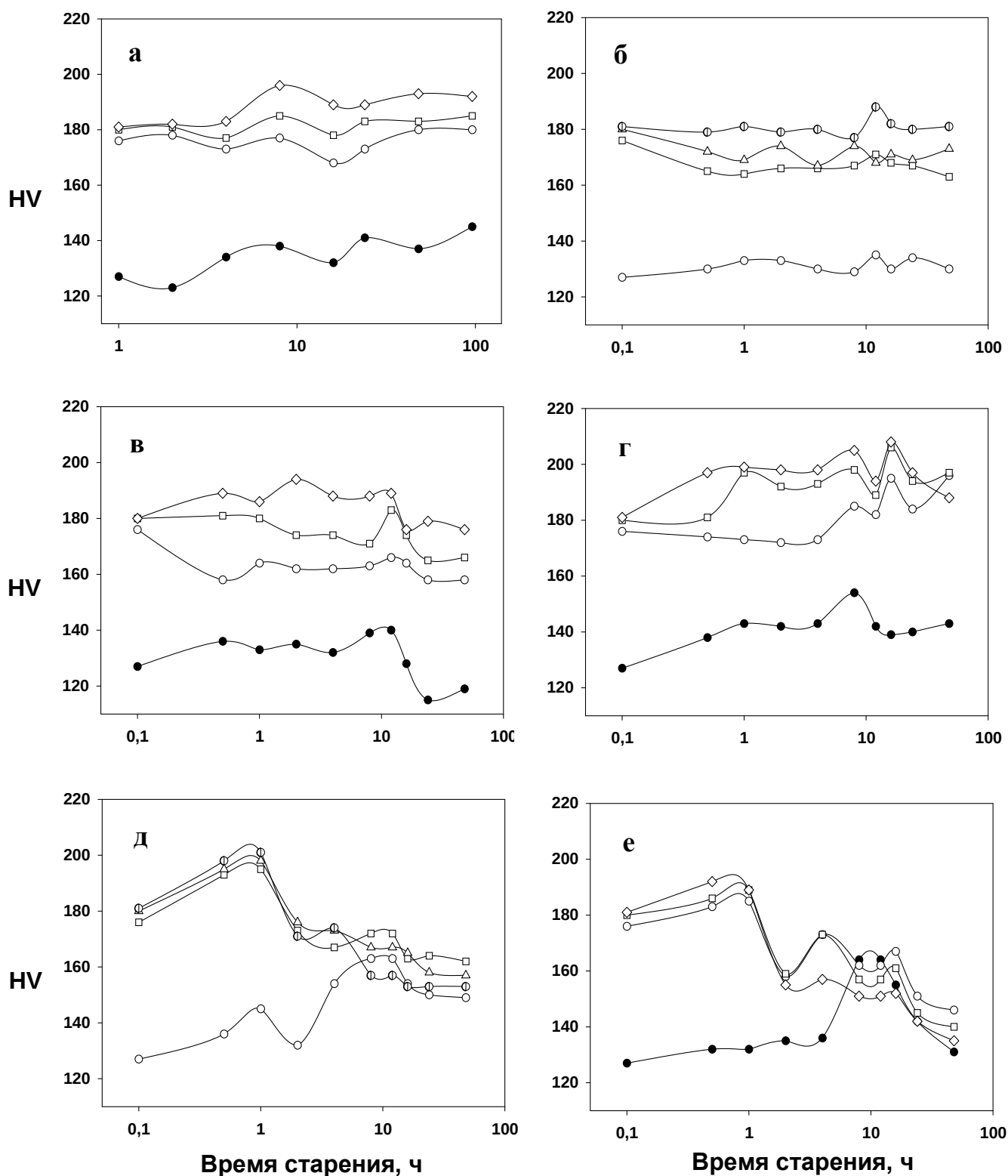


Рисунок 4.1 – Зависимости твердости сплава от времени старения при 20 (а), 50 (б), 100 (в), 150 (г), 170 (д) и 190°C (е) после закалки и криопроточки с различной степенью деформации ($\bullet$ — $e \sim 0$, $\circ$ — $e \sim 0.9$, $\square$ — $e \sim 2.0$, $\diamond$ — $e \sim 3.5$) [144]

Установлено, что при искусственном старении сплава при 50°C (рис. 4.1 б) тенденции изменения его микротвердости оказались несколько иными, чем обнаруженные при 20°C, и отличались не только отсутствием явного упрочняющего эффекта прокатанного сплава, но также и заметно меньшим упрочнением недеформированного сплава. На представленных зависимостях можно четко было выделить три стадии изменения твердости деформированного сплава [144]. На первой происходило разупрочнение, на второй стабилизация значений в пределах ± 5 HV, а третья представляла собой максимумы, достигающие прироста твердости до ~ 20 HV относительно средних соседних значений. Обращает на себя внимание то, что первая стадия присутствовала и была более длительной после прокатки с меньшей степенью деформации и практически отсутствовала в прокатанных с $\epsilon \sim 3,5$ образцах. Эта стадия соответствовала начальному этапу возврата сильнодеформированной ячеистой структуры и определялась степенью ее совершенства, которая повышалась с увеличением степени деформации сплава. Третья же стадия отмечалась на большинстве зависимостей после выдержки в течение 10 часов и могла быть вызвана только распадом твердого раствора с формированием ЗГПБ [144].

С увеличением температуры искусственного старения недеформированного сплава до 100°C (рис.4.1в) его максимальная твердость 130-140 HV отмечалась после ~ 10 часовой выдержки, а при последующем старении, твердость резко уменьшалась до ~ 110 HV [144]. Старение деформированных состояний при этой температуре происходило со значительным разупрочнением на первом и третьем участках кривых, в особенности, на последнем, который завершался заметным снижением твердости сплава после 25-часовой выдержки. Обращает на себя внимание тот факт, что прокатанный с $\epsilon \sim 3,5$ сплав, в отличие от остальных, на начальной стадии старения не разупрочнялся и сохранял высокую твердость, приобретенную при прокатке.

В целом, можно заключить, что в интервале температур старения криопрокатанного сплава от комнатной до 100°C наблюдается либо сохранение, либо небольшое увеличение уровня его твердости относительно достигнутого при криопрокатке. Это означает, что одновременное протекание при старении

процессов распада пересыщенного твердого раствора, статического возврата и/или статической рекристаллизации не приводит при указанных температурах к существенной деградации твердости КП сплава в течение сравнительно длительного времени. Необходимо также отметить, что при старении сплава в этом интервале температур разница величин микротвердости, достигаемая после деформации с различными степенями, сохраняется практически неизменной на всех стадиях старения сплава [144]. Это означает, что существенной перестройки дислокационной структуры в процессе старения не происходит и доминирующую роль в процессах разупрочнения при отжиге играют процессы релаксации внутренних упругих напряжений и аннигиляции точечных дефектов, накопленных при прокатке [14,32].

При повышении температуры искусственного старения до 150°C (рис.4.1 г), характер изменений твердости как недеформированного, так и криопрокатанного сплава изменяется. На кинетических зависимостях отмечаются стадии стабилизации или непрерывного роста микротвердости с явными экстремумами. При этом микротвердость прокатанных до всех степеней состояний сплава повышается на 10-20 HV при выдержке в течение 8-16 часов [144]. Такой прирост твердости мог быть вызван только преобладанием упрочняющего эффекта от распада алюминиевого твердого раствора с выделением ЗГПБ и метастабильных фаз над разупрочняющими процессами перестройки деформационной структуры матрицы.

Результаты измерений твердости сплава при искусственном старении при 170°C представлены на рисунке 4.1 д. Для недеформированного состояния сплава видна четкая двухстадийность изменения восходящей кривой с фиксированием двух отчетливых максимумов, вызванных распадом твердого раствора. Первый максимум является результатом упрочнения матрицы ЗГПБ, а второй - частицами метастабильных фаз, формирование которых повышало твердость закаленного прессованного прутка на ~25-30 HV [144]. В отличие от меньших температур старения, сплав после прокатки демонстрировал резкое упрочнение до 190-200 HV при выдержках до 1 часа, с последующим значительным снижением

твердости до значений, характерных для недеформированного сплава, или даже более низких [144].

Таким образом, обнаружено, что, с точки зрения достигаемого уровня твердости, эффект криопротекции в сплаве сохраняется только на начальных стадиях его старения при этой температуре, а при более длительных выдержках практически нивелируется. Следует также отметить, что, материал, прокатанный до большей степени деформации, становился после старения менее прочным (твердым), что свидетельствовало в пользу того, что доминирующий вклад в его разупрочнение вносили процессы статического возврата (полигонизации) и/или рекристаллизации, интенсивность которых, в свою очередь, определялась энергией, накопленной при криодеформации [14,32]. Подобные по характеру и тенденциям зависимости были получены и при искусственном старении сплава при 190°C (рис. 4.1 е) [144]. Однако, при этой температуре недеформированный сплав упрочнялся на ту же величину, что и при 170°C, вероятнее всего, преимущественно за счет формирования частиц S''-фазы с последующим их ростом до размеров S' и S-фаз, и соответствующим падением твердости до уровня закаленного сплава. Деформированный же сплав, в отличие от старения при меньших температурах, на начальной стадии упрочнялся менее значительно, а затем, также как и при 170°C, резко разупрочнялся до уровня необработанного полуфабриката с увеличением длительности старения.

Другим важным установленным моментом является то, что, в отличие от серийной упрочняющей обработки T1 на максимальную прочность (закалка + старение при 190°C, 12 часов), после которой твердость сплава достигает максимальных значений ~160 HV (рис. 4.1 е), обработка, включавшая закалку, криопротекцию и искусственное старение сплава привела к его более высокой твердости – 200-210 HV. Причем, такой результат достигался при старении при более низких температурах и/или меньших выдержках криодеформированного состояния сплава. Причина такого поведения обусловлена более быстрой сменой стадий распада сильнодеформированного алюминиевого твердого раствора (матрицы), приводящей к изменению морфологии и размера частиц упрочняющей фазы. И полученные данные однозначно свидетельствуют об изменении кинетики

этого процесса в сторону ускорения, о чем также указывалось в ряде работ [7,34,166]. Причинами же такого ускорения распада твердого раствора, как это было показано, в частности, в [169], являлась повышенная энергия межфазных границ, возникающих вследствие перерезания когерентных с матрицей выделений дислокациями. Кроме того, дислокации играют роль путей облегченной диффузии для растворенных атомов меди и магния в матрице, что вызывает ускоренный рост стабильных частиц [89].

4.2 Возврат и рекристаллизация

Установлено, что возврат структуры матрицы, протекающий, судя по изменениям микротвердости (рис. 4.1 а), при вылеживании сплава при комнатной температуре, не выявляется методами просвечивающей электронной микроскопии даже после длительного вылеживания материала при комнатной температуре. Структура, представленная на рисунке 4.3 а, выглядит идентичной структуре криопрокатанного сплава: внутри волокнистых зерен наблюдаются ячейки с высокой плотностью решеточных дислокаций.

Типичные ПЭМ и СЭМ структуры матрицы сплава, сформировавшиеся после криодеформации со степенью $\epsilon \sim 2,0$ и искусственного старения при температурах 100 и 150°C в течение 12 и 16 часов, соответственно, представлены на рисунках 4.4 и 4.5. Видно, что ячеистая структура, наследуемая от криогенной деформации, сохраняется. При этом в сплаве после отжига при 150°C можно было обнаружить и участки субзеренной структуры, которые удалось выявить при исследованиях с большими увеличениями (рис. 4.4 г) [144]. Установление последнего факта свидетельствовало о развитии процессов полигонизации при этой температуре и о наличии достаточной для этого в сплаве запасенной энергии деформации. Уменьшение же последней приводило к разупрочнению деформированного сплава и соответствующему снижению его твердости.

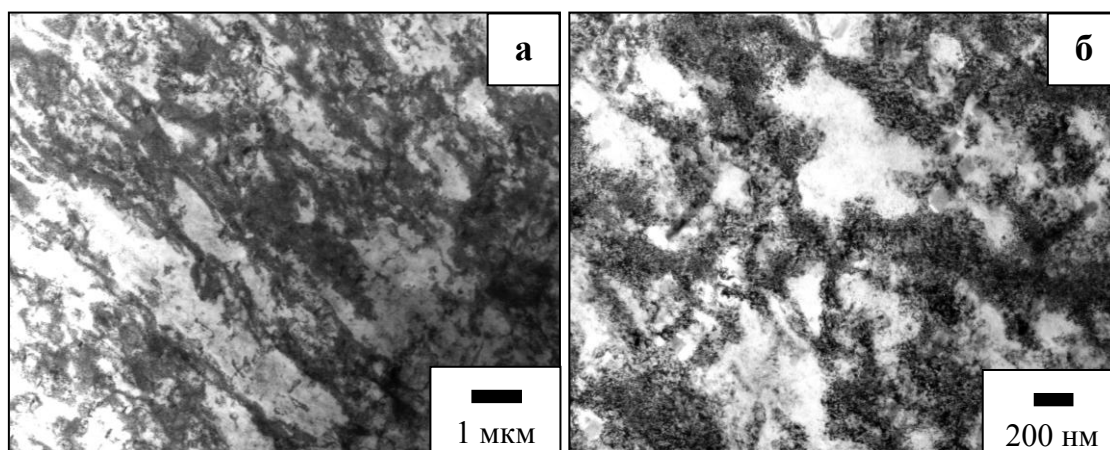


Рисунок 4.3 – ПЭМ структура криопрокатанного до $\epsilon \sim 2,0$ и естественно состаренного в течение 144 часов сплава [144]

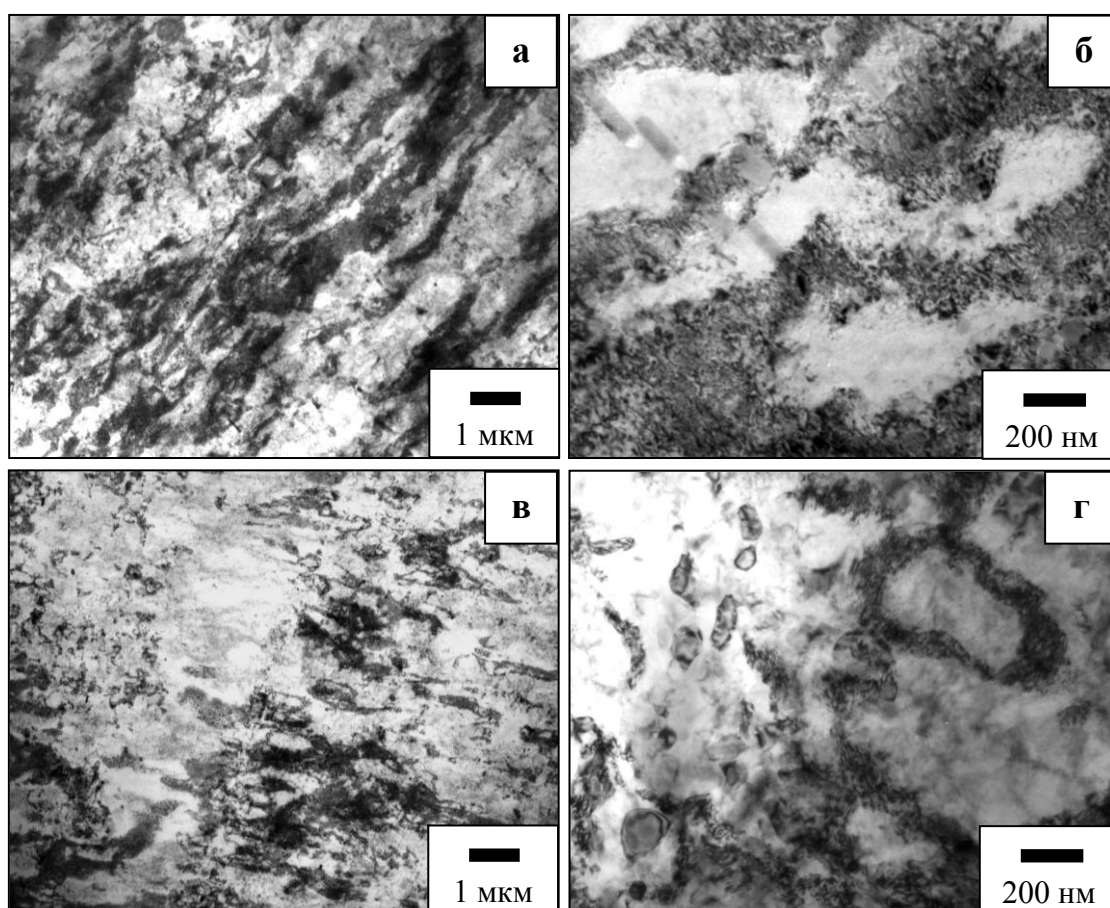


Рисунок 4.4 – ПЭМ структура сплава после криопрокатки с $\epsilon \sim 2,0$ и старения при 100°C в течение 12 часов (а, б) и при 150°C в течение 16 часов (в, г)

При этом размер ячеек в сплаве практически не изменился и составил 400-500 нм (табл. 4.1). В структуре, также как и после криопробки, присутствовали отдельные зерна размером 100-150 нм, объемная доля которых не превышала 1-2 %. При этом, с увеличением температуры и длительности старения границы ячеек становились более четкими. В результате старения снизилась плотность дислокаций до уровня $4 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ (табл. 4.1). Судя по рис. 4.5 и табл. 4.1, старение не привело к значительному изменению доли ВУГ (7-8 % после старения и 11 % после КП) и среднего угла разориентировки (5-6 и 8° после старения и криопробки, соответственно). В результате старения не отмечали также заметного уменьшения микронапряжений матрицы (0,2–0,17 % после старения и 0,21 % до него), как и не изменялся размер ОКР, оставаясь на уровне ~60 нм.

Таблица 4.1 – Параметры строения матрицы сплава после закалки, криопробки с $\epsilon \sim 2$ и искусственного старения по различным режимам

Состояние	D_3 , мкм	D_{C3} , мкм*	Размер ОКР, нм	V_3 , %	$N_{\text{ВУГ}}/N$, %	$\Theta_{\text{ср}}$, град.
КП+ИС (100°C, 12 ч)	0,139	0,42 / 0,52	63±12	1-2	8	6
КП+ИС (150°C, 16 ч)	0,106	0,36 / 0,41	60±11	1-2	7	5
КП+ИС (170°C, 2 ч)	0,134	0,19 / 0,22	58±12	14	44	22
КП+ИС (170°C, 4 ч)	0,135	0,17 / 0,19	69±12	17	47	24
КП+ИС (190°C, 12 ч)	0,138	0,21 / 0,23	86±8	17	46	23

*вдоль и поперек направления пробки, соответственно

Проведение искусственного старения криопробанного сплава при температурах 170 и 190°C привело к трансформации его неравновесной деформационной структуры в более равновесную вследствие протекания наряду с возвратом и статической рекристаллизации, сопровождавших распад алюминиевого твердого раствора. Как и следовало, эти изменения сильнее

сказались на микротвердости сплава (рис. 4.1 д). Отжиг в этих условиях формировал смешанную структуру, состоящую из областей новых зерен нанометрического размера, свободных от дислокаций, и нерекристаллизованных областей (рис. 4.6 б, г). При этом границы новых зерен отличались от дислокационных границ кристаллитов, наблюдаемых в ПЭМ структуре после криопрокатки, более высокой четкостью и хорошо регистрируемым экстинкционным контрастом. Из данных EBSD анализа (рис. 4.7 а, в, д и 4.8) следовало, что по типу смешанная структура после старения была подобна наблюдаемой после криопрокатки с $\epsilon \sim 3,5$. Размер субзерен после старения при температуре выше 150°C был заметно меньше (табл. 4.1) и составил 170-200 нм. Кроме того, в структуре присутствовали отдельные зерна размером 100-150 нм, объемная доля которых достигала 14-17 %.

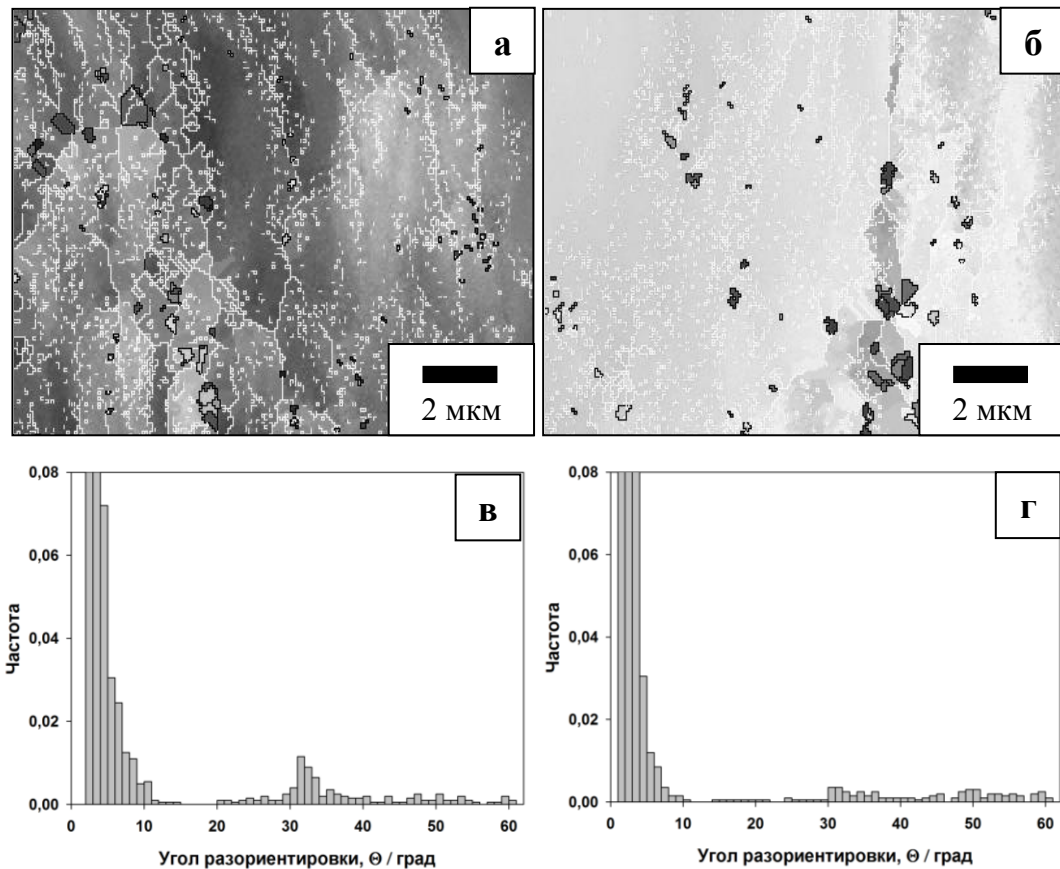


Рисунок 4.5 – EBSD структура (а, б) и спектр границ (в, г) в сплаве после КП с $\epsilon \sim 2,0$ и старения при 100°C , 12 часов (а, в) и при 150°C , 16 часов (б, г)

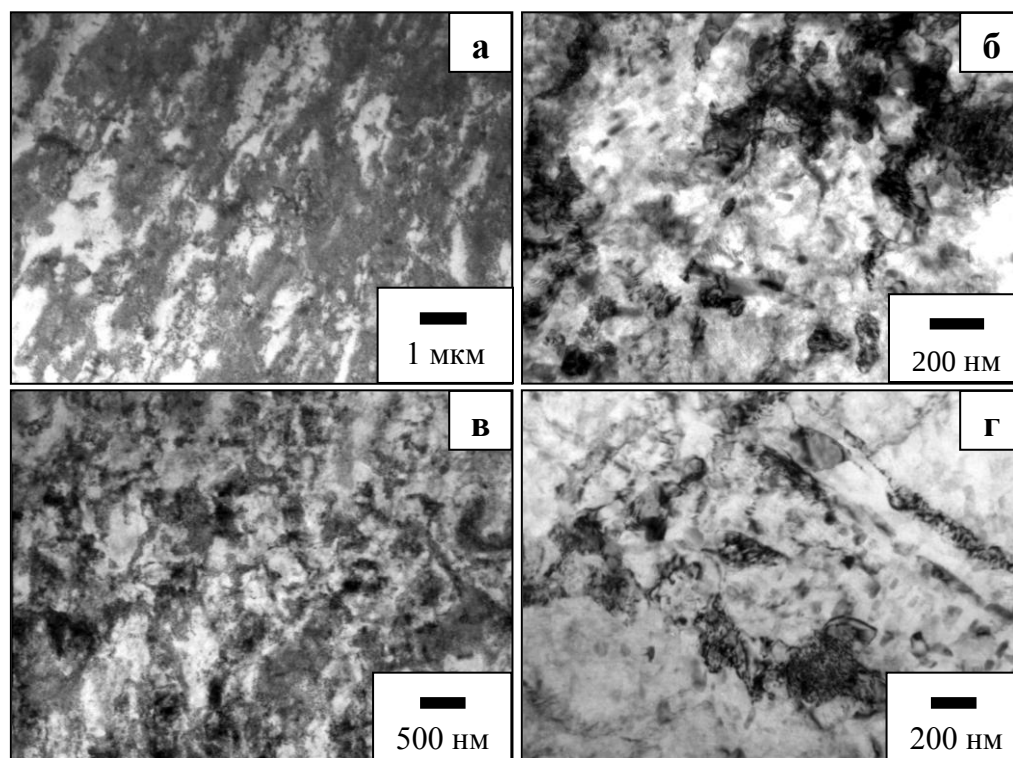


Рисунок 4.6 – ПЭМ структура криопрокатанного до $\epsilon \sim 2,0$ сплава после старения при 170°C в течение 2 (а, б) и 4 (в, г) часов

В результате старения также уменьшились микронапряжения решетки до 0,15–0,1 %. При этом, размер ОКР, по сравнению с криопрокатанным состоянием, не изменился, оставаясь на уровне ~ 60 нм.

В КП сплаве новые зерна могли зарождаться, в первую очередь, на месте областей с повышенной плотностью дислокаций. А зародышами могли являться элементы низкоэнергетической дислокационной структуры (ячейки) или субзерна, образующиеся в результате перераспределения дислокаций. С увеличением температуры отжига или времени выдержки количество новых рекристаллизованных зерен должно было увеличиваться, что и наблюдалось. Так, результаты ПЭМ исследования показали, что статическая рекристаллизация криопрокатанного сплава начинает развиваться уже при температурах $\sim 170^\circ\text{C}$, причем феноменологически, как по механизмам прерывистой, так и непрерывной рекристаллизации. При прерывистой рекристаллизации новые зерна в криодеформированном сплаве Д16 могут формироваться, прежде всего, на месте областей с высокой плотностью дислокаций. При непрерывной рекристаллизации

зародышами могут являться сильно разориентированные элементы низкоэнергетических дислокационных структур или субзерна, образующиеся в результате перераспределения дислокаций. Следует отметить, что температура нагрева, при которой в сплаве Д16 начинает формироваться рекристаллизованная структура, составляет $\sim 0,4-0,5 T_{пл}$. Известно, что по мере увеличения степени деформации и накопления дефектов кристаллического строения при понижении температуры деформации до уровня криогенных температур, температура начала рекристаллизации снижается, достигая наиболее низкого значения, называемого температурным порогом рекристаллизации. Следовательно, проведение криогенной деформации способствовало снижению температуры начала рекристаллизации в сплаве Д16. По Бочвару А.А. для чистых металлов температурный порог рекристаллизации составляет $\sim 0,3-0,4 T_{пл}$. Также понижение температуры начала рекристаллизации в области более высоких концентраций легирующих элементов могло быть обусловлено влиянием легирования на накопление дислокаций во время деформации.

Вместе с тем, наличие в твердом растворе сплава Д16 легирующих элементов, понижающих подвижность дислокаций, могло повысить температуру начала рекристаллизации. Снижение подвижности дислокаций было обусловлено взаимодействием полей их упругих напряжений с напряжениями от твердого раствора, и этому же также способствовало образование атмосфер Коттрелла. Кроме того, легирование и формирование дисперсных частиц препятствовало миграции границ зерен, что дополнительно повышало температуру начала рекристаллизации. Так, у сложнолегированных дисперсноупрочненных сплавов температура начала рекристаллизации может достигать $0,9 T_{пл}$. Соответственно, криогенная деформация, степень легирования твердого раствора, наличие дисперсных частиц могут быть основными факторами, которые либо способствуют, либо препятствуют протеканию в сплаве Д16 процессов возврата и рекристаллизации. Важную роль при этом играли процессы распада пересыщенного твердого раствора и выделения частиц при пост - деформационном отжиге.

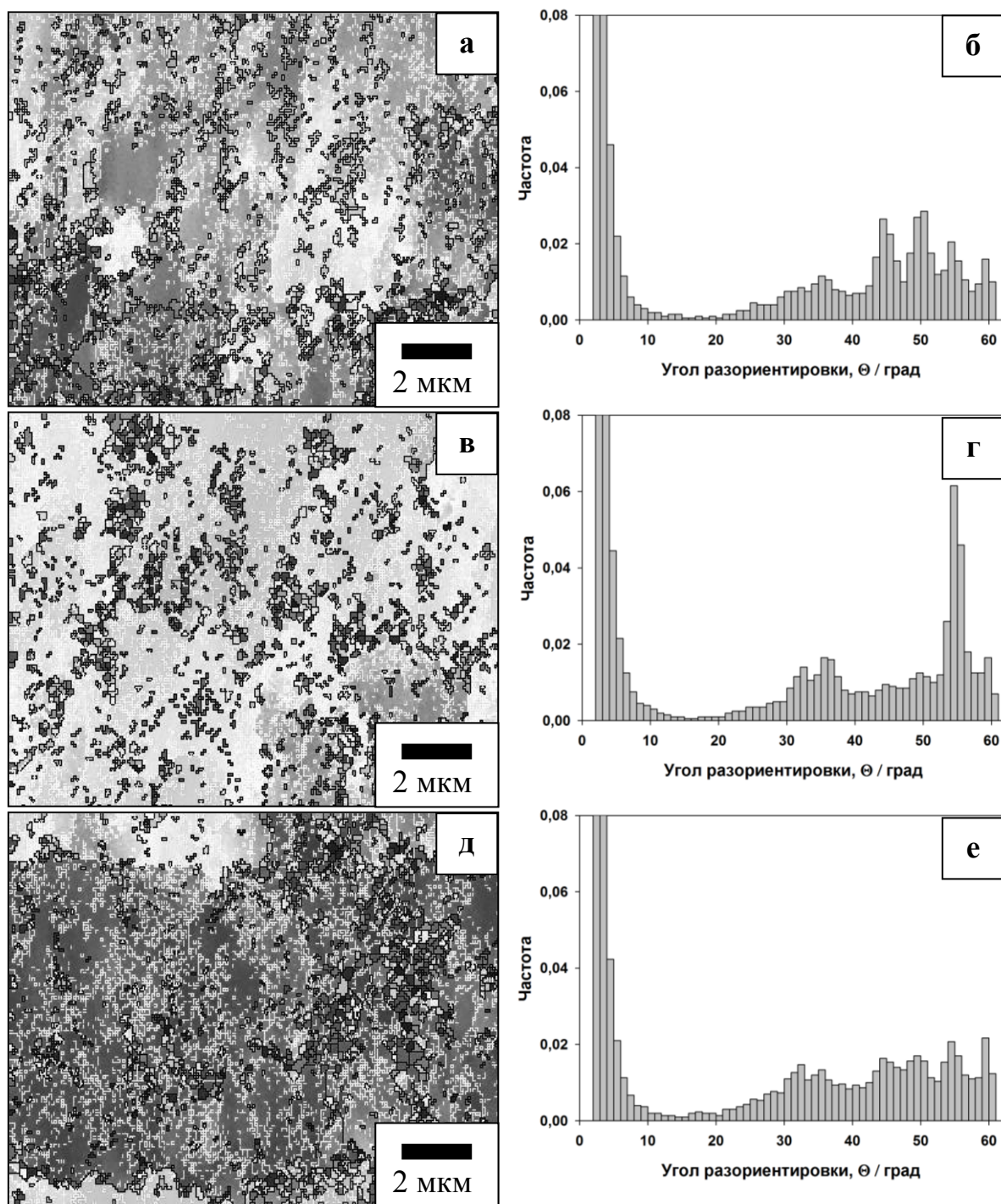


Рисунок 4.7 – EBSD структуры (а, в, д) и спектры границ (б, г, е) в сплаве после КП с $\epsilon \sim 2,0$ и старения при 170°C в течение 2 (а, б) и 4 (в, г) часов и при 190°C, 12 часов (д, е)

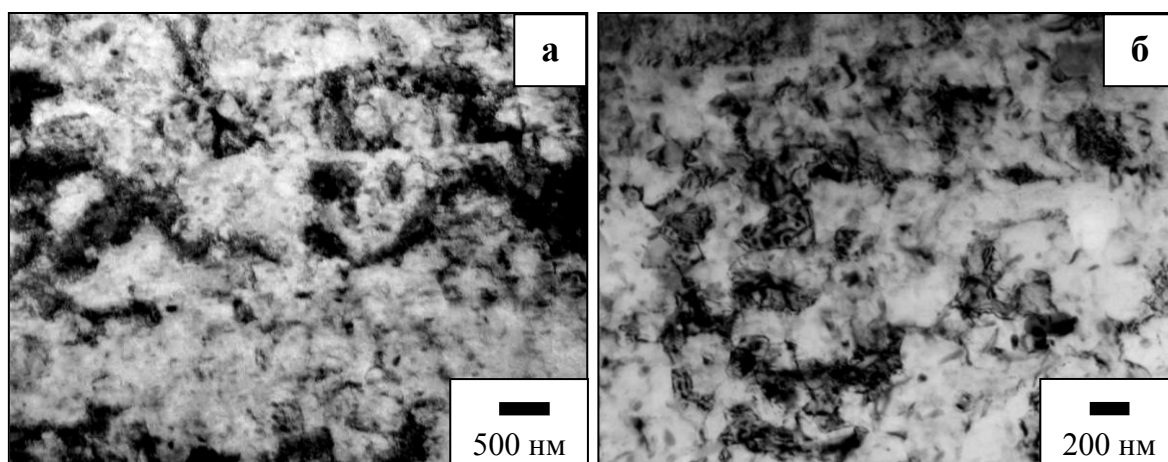


Рисунок 4.8 – ПЭМ структура сплава после криопрокатки с $\epsilon \sim 2,0$ и старения при 190°C в течение 12 часов [143-145,148-150]

4.3 Распад пересыщенного твердого раствора

При анализе данных ПЭМ видно, что распад пересыщенного твердого раствора, протекавший при естественном старении сплава при комнатной температуре, привел к выделению кластеров и зон, обогащенных магнием и медью, в виде чрезвычайно дисперсных частиц сферической формы нанометрического размера (порядка 5-10 нм в диаметре) преимущественно на элементах дислокационной структуры, как показано на рисунке 4.9 а. Старение при температуре 100°C в течение 12 часов привело к увеличению размеров упрочняющей фазы до 10-20 нм и увеличению плотности их распределения (рис. 4.9 б) [144]. Увеличение температуры и длительности старения до 150°C и 16 часов, соответственно, привело к изменению морфологии выделяющихся фаз. А именно, частицы имели преимущественно вытянутую веретенообразную форму, 20-30 нм в длину и 5-10 нм в ширину [144].

Старение сплава при 170°C показало иной характер распада твердого раствора: в областях возврата внутри ячеек, свободных от дислокаций, формировались вытянутые веретенообразные частицы длиной 50-100 нм и шириной 20-30 нм (рис. 4.10 а, в, д), а в областях с рекристаллизованной структурой - более компактные частицы, длиной 30-50 нм и шириной 20-30 нм (рис. 4.10 б, г, е) [144]. Причиной такой бимодальности распада твердого раствора

являлся разный уровень микронапряжений в областях возврата и рекристаллизации.

Характер распада твердого раствора при старении при температуре 190°C был аналогичен таковому при 170°C. Однако, бимодальность распада была более выраженной. Так, количество компактных частиц на единицу площади снимка было выше, а их размеры увеличились: их длина составила 50-70 нм, а ширина 30-50 нм (рис. 4.11). Причиной указанных изменений с увеличением длительности и температуры старения был процесс коагуляции частиц упрочняющей фазы [14].

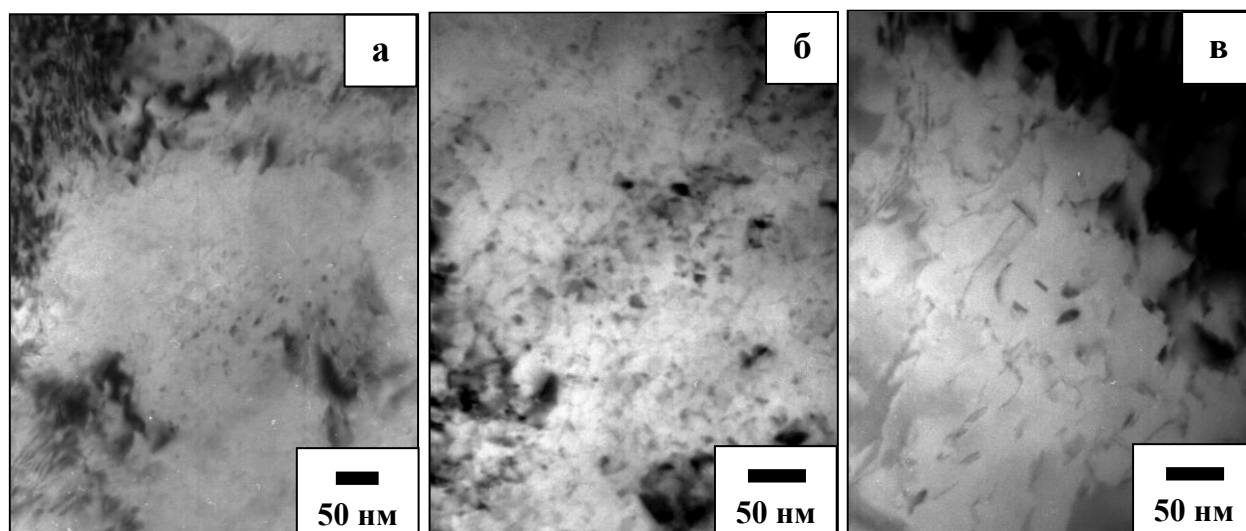


Рисунок 4.9 – Упрочняющие частицы в сплаве после криопрокатки с $\epsilon \sim 2,0$ и старения при комнатной температуре в течение 144 ч (а), при 100°C, 12 часов (б) и при 150°C, 16 часов (в) [144]

Таким образом, при старении криопрокатанного сплава при температурах выше 150°C наблюдается бимодальность распада твердого раствора [143-145,148-150]. Для установления причин данного явления обратимся к данным РСА сплава. Известно, что в бинарных Al-Cu сплавах основной упрочняющей фазой является объемно-центрированная тетрагональная θ -фаза (Al_2Cu) [168,169].

Добавки же Mg изменяют не только характер, но и природу выделений, приводя к тому, что при старении сплавов основной упрочняющей фазой становится орторомбическая фаза S (Al_2CuMg), содержащая как медь, так и магний [170]. При этом, однако, если соотношение компонентов Cu/Mg в сплаве

велико, то Al-Cu фазы, такие как θ -фаза, также могут формироваться в материале при его охлаждении и старении.

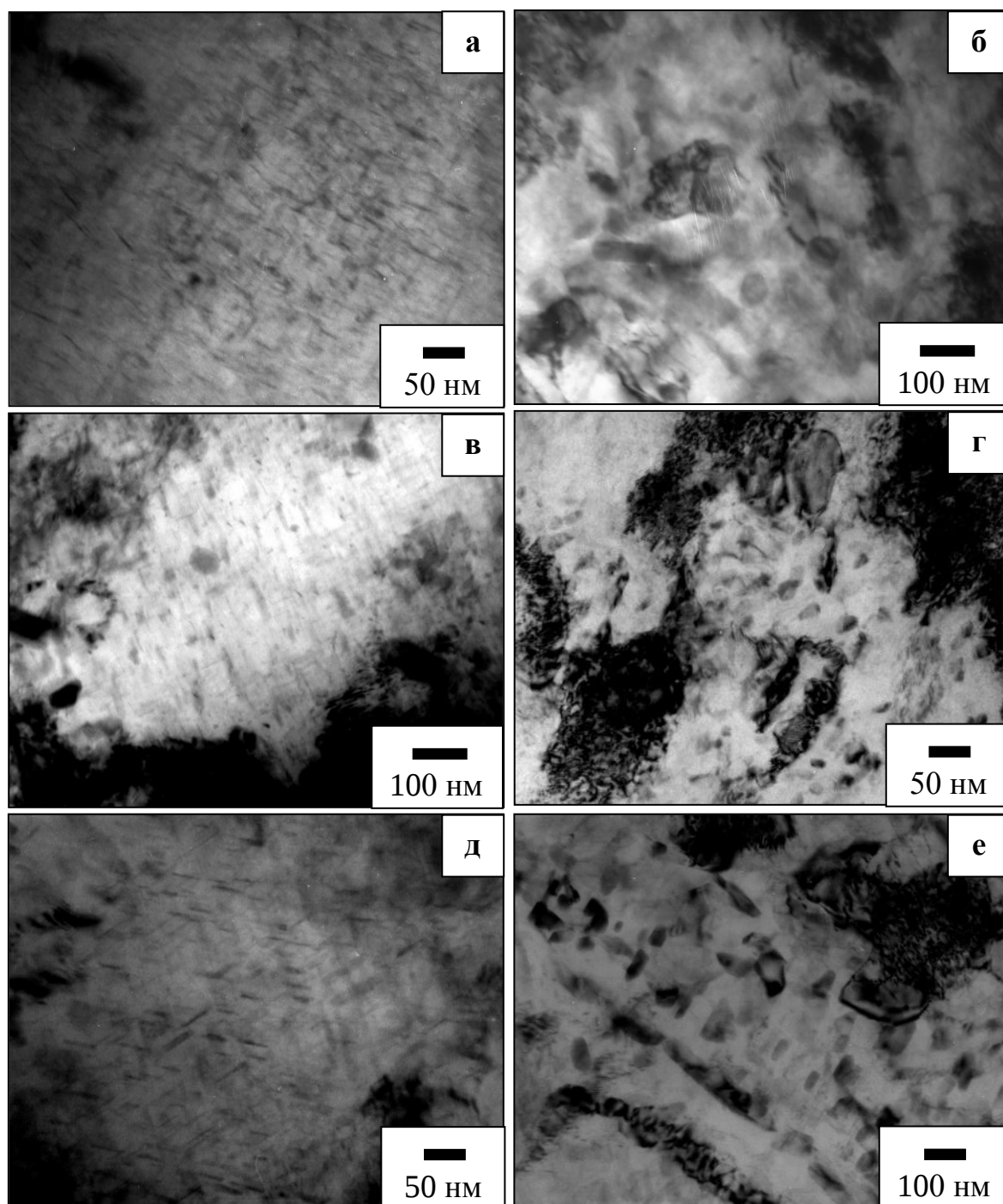


Рисунок 4.10 – Упрочняющие частицы в сплаве после криопробатки с $\epsilon \sim 2,0$ и старения при температуре 170°C в течение 1 (а, б), 2 (в, г) и 4 часов (д, е)

Так, например, в [170] выделение θ -фазы наблюдали и в сплаве Д16 при гетерогенизации при температурах ~ 300 -450°C.

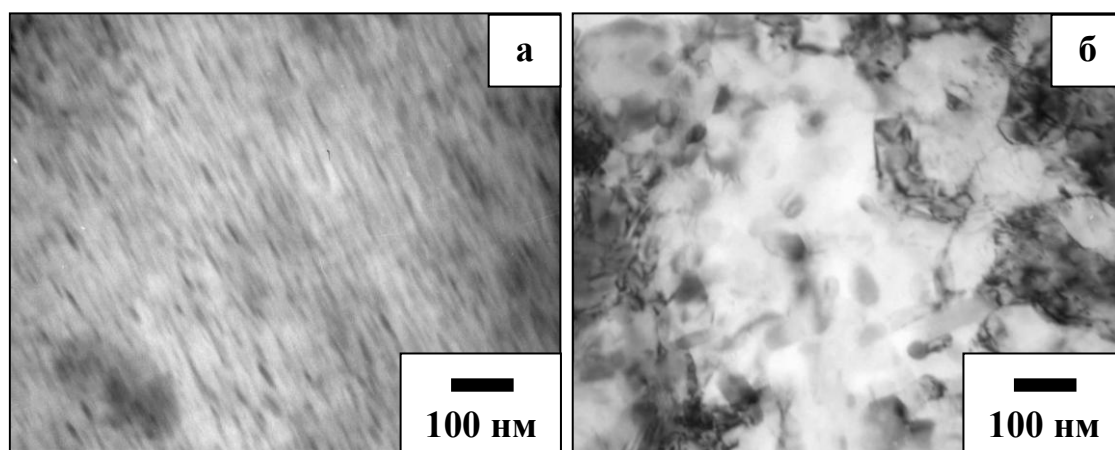


Рисунок 4.11 – Упрочняющие частицы в сплаве после криопрокатки с $\epsilon \sim 2,0$ и старения при 190°C в течение 12 часов в областях со структурой возврата (а) и рекристаллизации (б) [143-145,148-150]

В работах [171,115] было показано, что ИПД может значительно повысить коэффициент диффузии легирующих элементов в алюминии за счет формирования дислокационных структур высокой плотности. В криопрокатанном сплаве Д16 этот эффект также имел место и создал при старении благоприятные условия для ускоренной диффузии в матрице как атомов меди (ат. радиус 0,126 нм), так и атомов магния (ат. радиус 0,160 нм), перераспределение которых требуется при формировании обеих S и θ фаз. В то же время, в более равновесной решетке рекристаллизованной матрицы, формирующейся при старении при высоких температурах, диффузия атомов магния, в силу их большего размера, должна быть значительно более медленной, чем атомов меди, что должно приводить к более благоприятным условиям формирования θ -фазы (Al_2Cu).

Как было показано в предыдущей главе, рефлексы малой интенсивности, соответствующие θ - и S -фазам, выявлялись также на рентгенограммах сплава до и после его криопрокатки (рис. 4.12-13) [144], свидетельствуя о том, что эти фазы при отжиге перед закалкой, полностью не растворялись, как они не растворялись и при прокатке. Таким образом, наличие указанных пиков обусловлено присутствием в структуре грубых частиц, выявляемых металлографически [144].

Следует отметить, что присутствие указанных пиков (фаз) на рентгенограммах (в структуре материала) на всех этапах его термообработки существенно затруднило детализацию природы продуктов старения методами РСА.

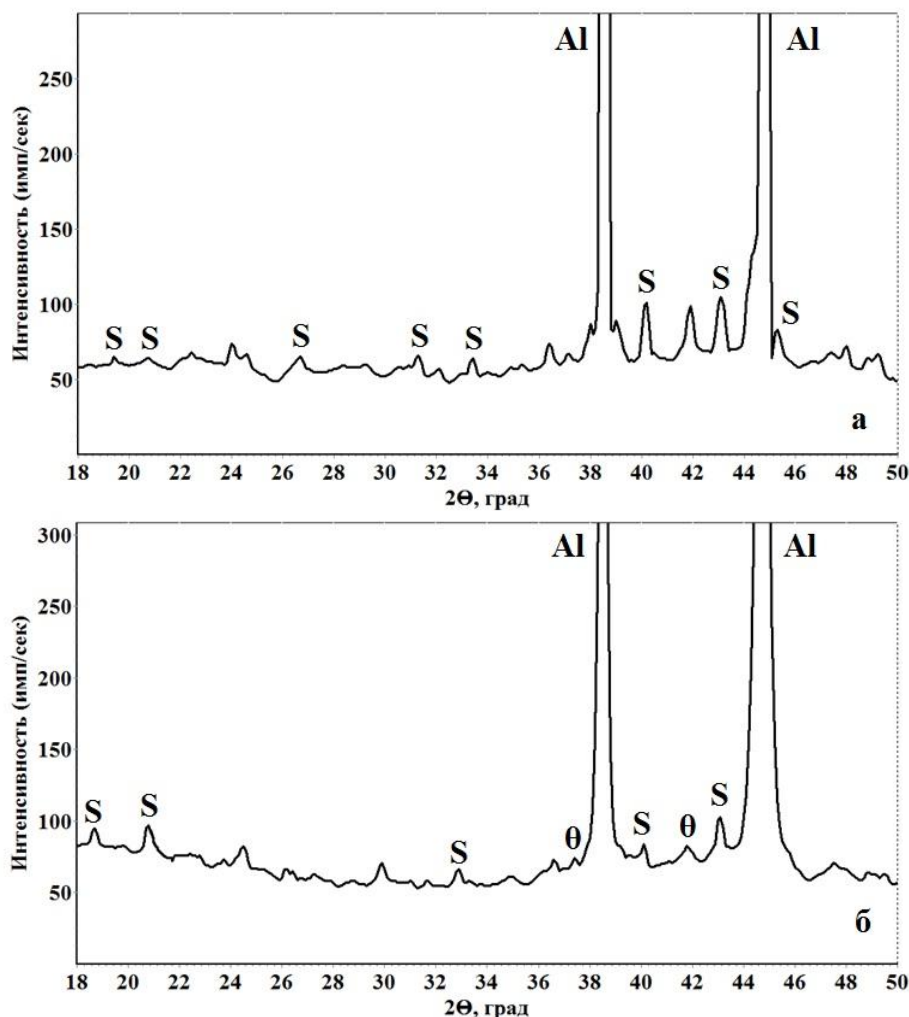


Рисунок 4.12 – Дифрактограммы естественно состаренного в течение 6 суток сплава без (а) и после предварительной прокатки со степенью $\epsilon \sim 2,0$ (б)

Тем не менее, можно утверждать, что полученные результаты анализа однозначно свидетельствуют в пользу того, что процесс распада алюминиевого твердого раствора в криопрокатанном сплаве имеет свои значимые отличия от распада недеформированного материала. Это выражается в разнице количества и интенсивности линий от вторых фаз в недеформированном и криопрокатанном состояниях. Кроме того, имеются явные различия в старении КП сплава при различных температурах.

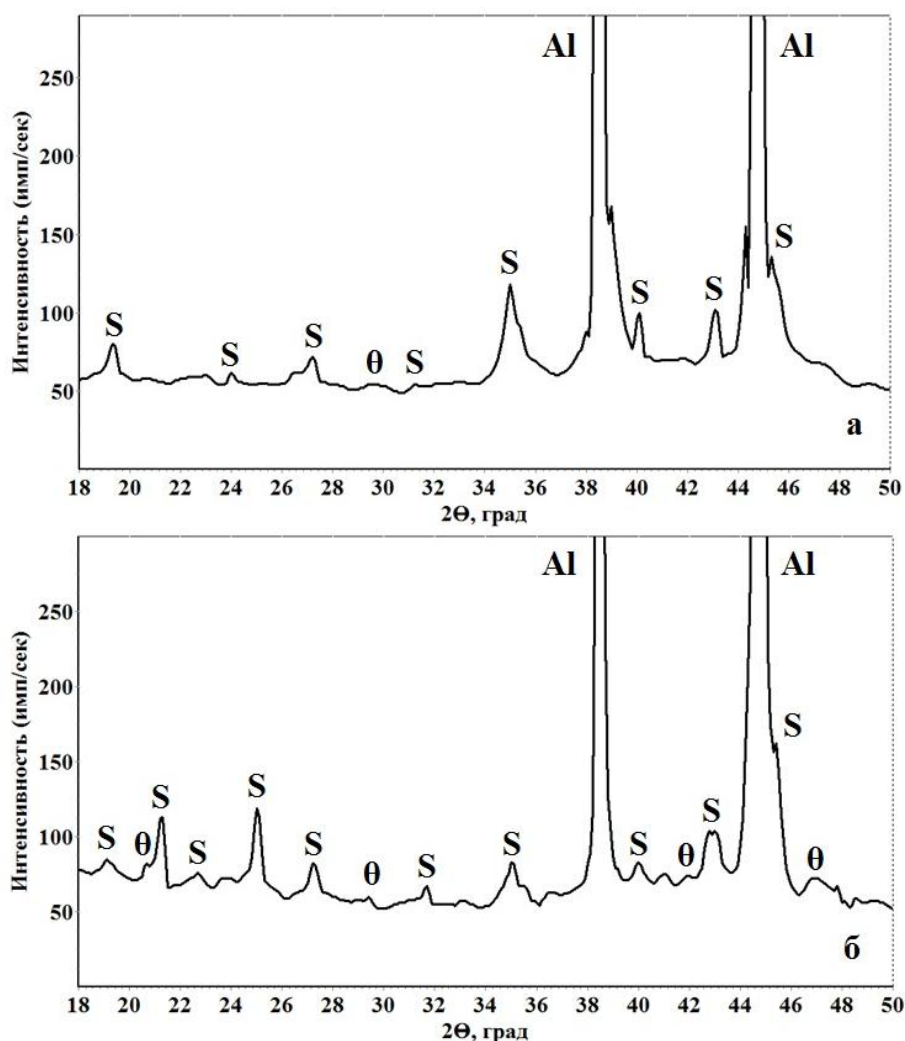


Рисунок 4.13 – Дифрактограммы состаренного при 190°C в течение 12 часов сплава без (а) и после криогенной прокатки со степенью $\epsilon \sim 2,0$ (б)

Можно четко выделить два температурных интервала старения: первый от комнатной до 150°C и второй от 150 до 190°C. Как следует из данных на рисунках 4.9–4.11, старение КП сплава в первом интервале температур сопровождается преимущественным выделением S-фазы, в то время как продуктами распада при более высоких температурах являются обе фазы различной модальности. Последнее позволяет предположить, что эффект криопробатки заключается не только в значительном ускорении распада твердого раствора и изменении его стадийности, приводя к изменениям фазового состава сплава посредством изменения морфологии и природы вторичных выделений упрочняющих фаз. Судя по разнице в морфологии фаз можно также предположить, что при всех

исследованных режимах старения фаза S и/или ее метастабильные модификации сохраняются в виде пластинчатых выделений и вносят соответствующий вклад в упрочнение матрицы. В то же время, фаза θ формируется преимущественно в виде компактных частиц в областях, где активно протекают рекристаллизационные процессы, и явно вносят меньший упрочняющий эффект, в итоге приводя к меньшей прочности этих участков и, соответственно, к разупрочнению сплава. Косвенным подтверждением этому может служить характер изменений параметра кристаллической решетки алюминиевой матрицы в процессе как криопрокатки, так и старения, что будет показано ниже.

Зафиксировано четкое различие в фазовом составе продуктов старения в интервалах температур отжига криопрокатанного сплава от комнатной до 150 и от 150 до 190°C [143-145,148-150]. При температурах до 150°C старение криопрокатанного сплава сопровождается преимущественным выделением модификаций S (Al_2CuMg) - фазы, в то время как при более высоких температурах помимо S фазы также выделяется значительное количество фазы θ (Al_2Cu), формирование которой при отжиге недеформированного сплава обычно наблюдается при температурах выше 300°C.

Необходимо также отметить, что в качестве физической предпосылки выделения фаз различной природы при старении криопрокатанного сплава также может выступать разница в коэффициентах диффузии атомов меди и магния в алюминии [132] и их влияние на диффузионные процессы в структуре, формирующейся при криодеформации и последующей термообработке.

4.4 Параметры кристаллического строения

Судя по данным измерений, приведенных в таблице 4.2, параметры кристаллической структуры деформированного сплава одновременно зависят и от процессов выделения/растворения вторичных фаз, и от изменения дефектности структуры при отжиге. В результате, наблюдали, например, увеличение параметра решетки матрицы при вылеживании криопрокатанного сплава при комнатной температуре. Кроме того, отмечали нарушение монотонного характера изменения

параметра решетки от температуры старения. Так параметр решетки, фиксируемый после старения при 150°C, оказался больше, чем после старения при более низкой температуре. Причиной последнего является обнаруженная при РСА смена стадийности распада алюминиевого твердого раствора, приведшая, например, к обнаружению вторичной θ -фазы при температурах $\geq 150^\circ\text{C}$, выделение которой способствует более быстрому обеднению твердого раствора медью и относительному увеличению параметра его решетки [132].

Таблица 4.2 – Параметры строения матрицы сплава Д16 после закалки, криопрокатки с $\epsilon \sim 2$ и старения при различных температурах

Состояние	Микронапряжения, %	Плотность дислокаций, $\text{м}^{-2} \times 10^{14}$
КП+ЕС	0,214 $\pm$ 0,004	4,41
КП+ИС (100°C, 12 ч)	0,203 $\pm$ 0,003	3,98
КП+ИС (150°C, 16 ч)	0,170 $\pm$ 0,003	3,50
КП+ИС (170°C, 2 ч)	0,142 $\pm$ 0,002	3,02
КП+ИС (170°C, 4 ч)	0,161 $\pm$ 0,002	2,88
КП+ИС (190°C, 12 ч)	0,109 $\pm$ 0,003	1,56

Следует также отметить, что изменения характера зависимостей параметров кристаллического строения криопрокатанного сплава от температуры старения при 150°C и выше согласуются с данными измерений микротвердости сплава, анализа его структурных изменений и фазового состава. А именно, при температуре 150°C, при которой происходит нарушение монотонной зависимости параметра решетки и также изменяется характер зависимости микронапряжений от температуры, достигаются максимальные значения микротвердости материала, в то время как при более высоких температурах старение приводит к деградации достигаемого при прокатке уровня микротвердости (прочности) сплава. Кроме

того, как отмечалось выше, температура 150°C обеспечивает режим старения, при котором интенсивно протекают процессы полигонизации и рекристаллизации. Качественные изменения в процессах структурообразования при этой температуре также сопровождаются одновременным изменением природы выделяющихся фаз.

4.5 Выводы

1. Показано, что в интервалах температур старения от комнатной до 150 и от 150 до 190°C характер зависимостей микротвердости криопрокатанного сплава Д16 от времени выдержки различен. Так при старении сплава при температурах до 150°C включительно с длительностью выдержки до 48 часов наблюдается либо сохранение, либо увеличение уровня микротвердости, достигаемого при криопрокатке. При старении криопрокатанного сплава при более высоких температурах (170 и 190°C), упрочняющий эффект от деформации сохраняется или незначительно усиливается только на начальной стадии старения в течение 1 часа, а с дальнейшим увеличением его длительности практически нивелируется, приводя к полной потере твердости КП сплава и ее снижению до уровня, наблюдаемого после серийной упрочняющей термической обработки.

2. Установлено, что по сравнению с серийной упрочняющей термообработкой Т1 (закалка + старение при 190°C, 12 часов), после которой твердость сплава достигает ~150-160 НV, его термомеханическая обработка, сочетавшая криопрокатку и упрочняющую термическую обработку, привела к более высокой твердости сплава ~195-215 НV. При этом, максимальный эффект от совмещения структурного (деформационного) и дисперсионного упрочнения, сопровождаемый демонстрацией уникальной твердости сплава до 215 НV, был обнаружен после обработки, включавшей закалку с температуры 505°C, изотермическую криогенную прокатку при температуре жидкого азота со степенью $\epsilon \sim 2,0$ и искусственное старение при температуре 150°C с выдержкой в течение 8-16 часов.

3. Оценка микротвердости сплава и данные структурных исследований позволили заключить, что даже при его вылеживании при комнатной температуре

активизируются процессы возврата структуры матрицы и распада предварительно пересыщенного алюминиевого твердого раствора; а при искусственном старении к ним добавляются еще и процессы полигонизации и рекристаллизации.

4. Установлено, что после отжига в интервале температур 50-150°C структура матрицы прокатанного сплава преимущественно остается ячеистой, наследуемой от криогенной деформации. При этом, с увеличением температуры и длительности старения границы ячеек становятся более четкими, а после отжига при 150°C в сплаве также выявляются группы субзерен и отдельные нанометрические зерна с четким экстинкционным контрастом границ, свидетельствуя о локальном развитии полигонизации и рекристаллизации. Одновременный распад алюминиевого твердого раствора приводит к формированию его продуктов в виде нанометрических зон и пластинчатых частиц метастабильных фаз преимущественно на элементах дислокационной структуры.

5. Показано, что отжиг криопрокатанного сплава при температурах 170 и 190°C сопровождается активным развитием процессов возврата, полигонизации и непрерывной статической рекристаллизации, а также распадом твердого раствора с формированием зон и частиц метастабильных и стабильных фаз. В результате, деформационная структура трансформируется в смешанную псевдокомпозиционную структуру, состоящую из областей ультрамелких/нанометрических зерен со сравнительно крупными компактными выделениями и нерекристаллизованных областей со структурой возврата, упрочненных дисперсными пластинчатыми выделениями.

6. Зафиксировано четкое различие в фазовом составе продуктов старения в интервалах температур отжига криопрокатанного сплава от комнатной до 150 и от 150 до 190°C. При температурах до 150°C старение криопрокатанного сплава сопровождается преимущественным выделением модификаций S (Al_2CuMg) - фазы, в то время как при более высоких температурах помимо S фазы также выделяется значительное количество фазы θ (Al_2Cu), формирование которой при отжиге недеформированного сплава обычно наблюдается при больших температурах.

7. Установлено, что в областях со структурой возврата и в областях с рекристаллизованными ультрамелкими/нанометрическими зернами,

формирующихся при искусственном старении сплава при высоких температурах, отмечается своя специфика (стадийность и кинетика) распада твердого раствора. Это приводит к формированию продуктов распада различной природы, размеров и дисперсности (плотности распределения). В областях со структурой возврата, кроме ускорения распада, нарушается, по-видимому, и его стадийность. В рекристаллизованных областях происходит формирование несвойственной для сплава упрочняющей θ -фазы, частицы которой сравнительно быстро коагулируют и формируют скопления относительно грубых компактных выделений. Последнее явилось одной из основных причин разупрочнения сплава при старении по режиму T1.

ГЛАВА 5 КОНСТРУКЦИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ КРИОПРОКАТАННОГО И СОСТАРЕННОГО СПЛАВА

5.1 Прочность и пластичность

Характеристики прочности и пластичности криопрокатанного с $\epsilon \sim 2$ и состаренного по различным режимам сплава, а также коэффициенты K_i , характеризующие анизотропию соответствующих свойств в зависимости от ориентации образца относительно направления прокатки, приведены в таблице 5.1. Видно, что условный предел текучести КП сплава после естественного и искусственного старения по разработанному режиму наибольший и достигает 610 МПа вдоль направления прокатки [145,148,149]. В то же время, в поперечном направлении он меньше и составляет 510 МПа, но при этом также является наибольшим для исследованных состояний сплава. Для сравнения, условный предел текучести после криопрокатки и старения при температуре 190°C и времени выдержки 12 часов, соответствующих стандартному режиму старения при термообработке T1 на максимальную прочность сплава, составил ~ 405 МПа, как в продольном, так и поперечном направлении. После же обработки КП сплава по режимам T и T1 (т.е. после перезакалки сплава и старения) предел текучести в продольном направлении достигал 285 и 375 МПа, а в поперечном - 270 и 365 МПа, соответственно [145,148,149].

Из таблицы 5.1 также следует, что значения предела прочности сплава после криопрокатки и естественного старения, а также после криопрокатки и искусственного старения по разработанному режиму наибольшие и составляют 640 и 665 МПа в продольном, и 540 и 550 в поперечном направлениях, соответственно [145,148,149]. Значительно меньший предел прочности показали состояния после стандартных режимов старения и полной упрочняющей термообработки сплава. Так, после старения криопрокатанного сплава при 190°C

в течение 12 часов, а также в состояниях Т и Т1, он находился в диапазонах 455-465 МПа и 430-450 МПа вдоль и поперек прокатки [145,148,149].

Таблица 5.1 – Параметры статической прочности криопрокатанного с $\epsilon \sim 2$ и термообработанного по различным режимам сплава при растяжении при комнатной температуре [145,148,149]

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа*	σ_B , МПа	δ , %	$K\sigma_{0,2}$	$K\sigma_B$	$K\delta$	$\sigma_{0,2}/\sigma_B$
КП+ЕС	590/505	640/540	5,9/2,0	1,17	1,19	2,98	0,92/0,94
КП+ИС (разраб.)	610/510	665/550	10,4/3,1	1,20	1,21	3,37	0,92/0,93
КП+ИС (190°C, 12 ч)	405/405	455/435	7,1/2,9	1,00	1,05	2,48	0,89/0,93
КП+Т	285/270	455/430	27,8/20,3	1,06	1,06	1,37	0,63/0,63
КП+Т1	375/365	465/450	12,0/8,0	1,03	1,03	1,39	0,81/0,81

*- в знаменателе вдоль направления прокатки, в числителе - поперек

В естественно состаренном и криопрокатанном сплаве относительные удлинения образцов были малы: ~ 6 % в продольном, и ~ 2 % - в поперечном направлении (табл. 5.1) [145,148,149]. После же искусственного старения по разработанному режиму их величины возрастали, соответственно, до 10,4 % и 3,1 % [145,148,149]. Очевидно, что столь заметное увеличение пластичности материала было обусловлено процессами возврата и рекристаллизации, протекавшими в сильно наклепанной при криопрокатке структуре и описанными в предыдущих главах. Если сравнить удлинения образцов этих состояний с

полученными после старения КП сплава по стандартному режиму (при 190°C), то видно, что разработанный режим дает лучший результат.

Наибольшую пластичность ($\delta=27,8$ % в продольном и 20,3 % в поперечном направлении) сплав демонстрировал после перезакалки и последующего вылеживания при комнатной температуре [145,148,149]. С одной стороны, такие значения были вызваны формированием равновесной рекристаллизованной структуры при нагреве и выдержке КП сплава при закалочной температуре, с другой – более однородным и равномерным распределением в его объеме избыточных фаз, имевших, к тому же, после прокатки меньшие размеры. С эти же связана повышенная пластичность сплава в состоянии после прокатки и ТО по режиму T1, обеспечившая удлинения на уровне 12 и 8,5 % в продольном и поперечном направлении, соответственно. А заметная разница в уровне пластичности вдоль и поперек направления прокатки была обусловлена наследуемой от исходного полуфабриката строчечностью избыточных фаз [145,148,149].

Известно, что разница между пределами текучести и прочности определяет интервал условных напряжений, в котором происходит равномерная пластическая деформация, а их отношение показывает соотношение диапазонов упругого и пластического состояния материала и характеризует возможность накопления в нем равномерной деформации при растяжении [11,13,17]. Судя по данным таблицы 5.1, в сплаве после криопробатки и естественного старения, а также после прокатки и искусственного старения, отношение $\sigma_{0,2}/\sigma_B$, составляет 0,90-0,94, что характерно для малопластичных материалов. После же прокатки и термообработок T и T1, оно уменьшается вплоть до 0,6, свидетельствуя о повышенном ресурсе пластичности материала, что нами и фиксировалось (табл. 5.1).

Обнаруженное поведение сплава могло быть обусловлено лишь структурно-фазовыми трансформациями, рассмотренными выше. Рассмотрим основные факторы, обуславливающие прочность и пластичность сплава после криопробатки и старения по различным режимам.

Упрочнение сплава в результате криопрокатки было обусловлено следующими факторами: значительным увеличением плотности дислокаций, структурным упрочнением, которое обеспечило формирование низкоэнергетических дислокационных структур. При этом, такие структуры с углом разориентировки $\theta \leq 2-4^\circ$ вносили вклад в упрочнение лишь как дислокации «леса» и дислокационные скопления. Более же разориентированные кристаллиты (с $\theta \geq 4^\circ$) оказывали структурное упрочнение сплава по типу упрочнения Холла-Петча. Другим фактором упрочнения сплава при КП являлись скопления вакансий, поскольку одним из эффектов предварительной закалки являлось значительное повышение концентрации вакансий [14]. Последующее повышение концентрации вакансий происходило в процессе криодеформации, когда движение дислокаций различных систем сопровождалось их взаимным пересечением. В результате на дислокациях образовывались скользящие пороги, из которых генерировали вакансии. В общем случае величина концентрации «деформационных» вакансий определялась степенью деформации, и изменялась подобно твердости. Пересыщение материала вакансиями приводило к формированию вакансионных дисков, и дислокации, при своем движении, вынуждены были перерезать их, что вызывало дополнительное упрочнение сплава.

Формирование рекристаллизованных зерен нанометрического размера, наблюдавшееся при криопрокатке с $\epsilon \sim 3,5$, также вносило определенный вклад в структурное упрочнение сплава согласно закону Холла-Петча.

Оптимальным режимом обработки, позволяющим придать криопрокатанному сплаву Д16 наиболее благоприятный комплекс параметров статической прочности и пластичности, являлось зонное/«когерентное» старение при температурах заметно ниже стандартных. Как оказалось, одновременно такие режимы старения соответствуют режимам отжига, обеспечивающим сохранение преимущественно ячеистой структуры и формирование в отдельных областях материала групп субзерен и отдельных нанометрических зерен с четким экстинционным ПЭМ контрастом. С одной стороны, такой отжиг приводил к

распаду алюминиевого твердого раствора и формированию его продуктов в виде нанометрических зон и пластинчатых частиц метастабильных фаз, преимущественно на элементах дислокационной структуры, что способствовало дополнительному упрочнению сплава за счет торможения ими дислокаций. С другой стороны, развитие возврата в указанном диапазоне температур при сохранении относительно высокой прочности за счет деформационного упрочнения позволило одновременно улучшить характеристики пластичности, достичь более благоприятного соотношения $\sigma_{0,2}/\sigma_B$ и более низкой анизотропии пластических свойств.

А интенсивное разупрочнение сплава являлось результатом формирования частично рекристаллизованной структуры, а также изменения стадийности распада алюминиевого твердого раствора и природы выделяющихся продуктов. В том числе, из-за отсутствия стадии зонного старения, происходило формирование несвойственной для данного сплава упрочняющей θ -фазы, частицы которой сравнительно быстро коагулировали и формировали скопления менее дисперсных и более компактных выделений. При этом, хотя дисперсность вторичных пластинчатых выделений в нерекристаллизованных областях криопрокатаного и отожженного сплава по-прежнему оставалась даже более высокой, чем в аналогично состаренном недеформированном состоянии сплава, это не компенсировало потерю его прочности.

Как показано в большом количестве работ, например в [7,8,33], увеличение пластичности с уменьшением размера (суб)зерен вызвано повышением однородности макро- и микропластической деформации в объеме материала. Так, в случае отсутствия в структуре матрицы приграничных зон, свободных от выделений (ЗСВ), пластическая деформация протекает внутри зерен и когерентные или полукogerентные частицы перерезаются движущимися дислокациями. Локальные скопления дислокаций образуются у границ зерен и отдельных частиц. Локализация деформации и сопровождающее локализацию повышение концентрации напряжений в приграничных областях приводит к зарождению трещин на линиях скольжения, взаимодействующих с границами

зерен. Распространение трещин обычно идет вдоль границ или грубых линий скольжения. В случае же распада твердого раствора с образованием ЗСВ пластическая деформация с самого начала локализуется в этих зонах, что приводит к высокой концентрации напряжений в приграничных областях, зарождению в них микротрещин, преимущественно в тройных стыках или на зернограничных выделениях, и непосредственному разрушению по этим зонам [9,11,50].

5.2 Трещиностойкость

Результаты оценки параметров трещиностойкости (сопротивления зарождению и росту трещин) при комнатной температуре криопрокатанных и состаренных листов представлены в таблице 5.2. Видно, что значения удельной работы зарождения трещины в сплаве в состояниях после криопрокатки и естественного старения, а также после криопрокатки и искусственного старения по стандартному и разработанному режиму составили, соответственно, 27, 31 и 42 кДж/м² для долевых (ДП) и 13, 13 и 18 кДж/м² для поперечных (ПД) образцов, соответственно [145,148,149]. Таким образом, среди исследованных состояний после криопрокатки и последующего старения, наибольшее сопротивление зарождению трещины наблюдалось после старения по новому режиму.

Вместе с тем, перезакалка сплава после криопрокатки, сопровождаемая интенсивной статической рекристаллизацией, значительно понизила степень дефектности его структуры, достигаемой при криопрокатке. Это уменьшило количество мест и концентрацию напряжений в местах возможного зарождения трещин и заметно повысило сопротивление зарождению трещин. В результате работа зарождения трещины в состояниях после перезакалки и естественного и искусственного старения увеличилась, соответственно, до 94 и 90 кДж/м² для образцов ДП и до 48 и 28 для образцов ПД [145,148,149]. Другим важным параметром, характеризующим сопротивление материала разрушению, является работа распространения трещины, A_p . Последняя напрямую коррелирует с

критическим коэффициентом интенсивности напряжений и характеризует вязкость разрушения материала [13]. По сравнению с хрупким разрушением, для вязкого разрушения требуется значительно большая энергия, поскольку область деформации охватывает область металла далеко впереди растущей трещины. При хрупком разрушении, напротив, деформация локализована в узкой области у вершины трещины, поэтому для её продвижения требуется намного меньше энергии. Соответственно, чем большая энергия расходуется на развитие трещины, тем больше конструкционная прочность материала.

Таблица 5.2 – Параметры трещиностойкости криопрокатанного с $e \sim 2$ и термообработанного по различным режимам сплава [145,148,149]

Состояние	A_z , кДж/м ²	A_p , кДж/м ²	A , кДж/м ²	σ_p , МПа	KA_z	KA_p	KA	$K\sigma_p$
КП+ЕС	27/13	4/3	32/16	495/350	2,1	1,4	1,9	1,4
КП+ИС (разраб.)	42/18	18/5	61/23	565/375	2,4	3,7	2,7	1,5
КП+ИС (190°C, 12 ч)	31/13	9/3	40/17	435/310	2,3	2,9	2,4	1,4
КП+Т	94/48	149/80	243/128	505/450	2,0	1,9	1,9	1,1
КП+Т1	90/28	48/18	13/468	555 / 415	3,2	2,7	3,0	1,3

*- образцы ДП/ПД

Как следует из таблицы 5.2, в криопрокатанном и состаренном по всем режимам сплаве удельная работа распространения трещины мала, в особенности на ПД образцах при росте трещины вдоль направления прокатки. На ДП же образцах она также не столь высока, но все же максимальна после старения по предлагаемому режиму и почти в два раза выше, чем после стандартного

искусственного старения и более чем в 4 раза выше, чем после естественного старения [145,148,149]. Однако, при этом она значительно меньше, чем работа распространения трещины в образцах, подвергнутых перезакалке после криопрокатки и последующему старению по режимам Т и Т1.

Таким образом, в сплаве Д16 после криопрокатки и старения по разработанному режиму (т.е. в состоянии, в котором материал демонстрирует уникально высокую прочность и наилучшее сочетание прочности и пластичности при одноосном растяжении) оба параметра трещиностойкости – и работа зарождения и работа распространения трещины, превышают аналогичные значения, достигаемые после криопрокатки и старения по иным исследованным режимам, включая стандартный Т1. Вместе с тем, они значительно уступают характеристикам трещиностойкости, полученным после перезакалки криопрокатанного сплава и его естественного и искусственного старения по стандартным режимам. Однако, при этом надо иметь в виду, что криопрокатанный сплав, подвергнутый повторной закалке, полностью теряет эффект структурного упрочнения, накопленный при прокатке. И эта потеря сопровождается потерей достигнутого уникального уровня прочности сплава.

Среди криопрокатанных состояний наибольшие разрушающие напряжения, σ_p , достигаются также в сплаве после криопрокатки и последующего старения по разработанному режиму (табл. 5.2). Для образцов ДП эти величины ($\sigma_p = 565$ МПа) оказываются даже выше, чем в состояниях после последующей термообработки по режимам Т и Т1 ($\sigma_p = 505$ и 555 МПа, соответственно) [145,148,149]. Однако для образцов ПД, испытанных после старения по разработанному режиму, было получено $\sigma_p = 375$ МПа, что ниже соответствующих значений после обработок Т и Т1 ($\sigma_p = 450$ и 415 МПа, соответственно) [145,148,149].

Анализ параметров трещиностойкости криопрокатанного сплава также показал, что во всех исследованных состояниях, кроме состояния КП+Т, работа зарождения трещины, как в образцах ДП, так и в образцах ПД, значительно превышает работу, затрачиваемую на ее распространение. Такое поведение

характерно для малопластичных материалов, демонстрирующих относительно низкую вязкость [17]. При этом в образцах ДП работа зарождения трещины в ~ 2 -2,5 раза, а работа распространения трещины в $\sim 1,5$ -3,5 раза выше, чем в образцах ПД (табл. 5.2). По-видимому, это связано с тем, что зарождение и распространение трещины вдоль волокон и строчек вторых фаз (образцы ПД) в волокнистой структуре, наследуемой после криопрокатки, легче, чем в поперечном направлении. Поэтому, оно мало зависит от особенностей зеренного строения сплава, и определяется в основном параметрами строчечности, которые во всех исследованных состояниях были одинаковыми.

В целом, анизотропия характеристик трещиностойкости сплава, представленных в таблице 5.2, характеризуется соотношениями величин, которые находятся в следующих пределах: соотношение A_z для образцов ДП и ПД находится в диапазоне ~ 2 -3; A_p – в диапазоне $\sim 1,5$ -3,7; $A_z + A_p$ – в диапазоне $\sim 1,9$ -3,1; σ_p – в диапазоне $\sim 1,1$ -1,5. В сплаве после криопрокатки и старения по разработанному режиму эти соотношения составляют 2,4, 3,7, 2,7, 1,5, соответственно. Т.е., по сравнению с иными режимами обработки, сплав в данном состоянии характеризуется средними и большими, чем средние, показателями коэффициентов анизотропии. Однако, если принять во внимание абсолютные значения определенных параметров, то можно считать, что сплав после указанной обработки обладает удовлетворительной трещиностойкостью. А если также принять во внимание уровень его прочности, то, в целом, можно констатировать, что сплав обладает не только уникальной прочностью, но и уникальным балансом прочности, пластичности и трещиностойкости.

Хотя сплав после прокатки и естественного старения показал рекордную прочность и сравнительно высокую пластичность, его трещиностойкость была небольшой. Судя по удельной работе разрушения долевых и поперечных образцов после криопрокатки и естественного старения (направление распространения трещины перпендикулярно и параллельно направлению прокатки, соответственно), она в 7-8 раз ниже, чем в недеформированном сплаве после естественного старения. По сути, столь малая величина удельной работы

разрушения образца не удивительна, так как трещиностойкость сильно упрочненного интенсивной пластической деформацией материала должна быть ниже трещиностойкости отожженного рекристаллизованного состояния. Однако она принципиально важна из-за крайне низкого сопротивления разрушению криопрокатанного сплава.

Из полученных результатов также следует, что формирование развитой деформационной структуры и повышение дефектности структуры (значительное повышение скалярной плотности дислокаций) заметно снизили оба параметра трещиностойкости – и работу зарождения и работу роста трещины, в особенности, последнюю. Такое поведение сплава обусловлено тем, что его перезакалка после криопрокатки, при сохранении строчечности избыточных фаз, играющих доминирующую роль в появлении микротрещин и последующем их слиянии и росте макротрещины, сопровождалась статической рекристаллизацией и формированием бездефектной зеренной структуры. Это привело к уменьшению количества мест и концентрации напряжений в местах возможного зарождения трещин, что заметно повысило сопротивление зарождению трещин, как раскрытием имевшихся в частицах, так и формированием новых по механизму раскола или декогезии частиц. В результате работа зарождения трещины в состоянии после прокатки и последующей упрочняющей термообработки Т была 94 и 48 кДж/м² для долевых и поперечных образцов, а в состоянии после прокатки и естественного старения всего 27 и 13 кДж/м².

Из сопоставления данных для состояний после прокатки и естественного старения и после прокатки и последующей упрочняющей термообработки Т также следует, что низкая полная работа разрушения образцов в криопрокатанном состоянии вызвана не только меньшей работой, затрачиваемой на зарождение трещины, но также и на ее распространение. Причем абсолютная величина последней чрезвычайно мала (всего 3-4 кДж/м²), и более чем в 30 раз меньше, чем после прокатки и последующей упрочняющей термообработки Т.

Проведение низкотемпературного отжига ИПД сплава по стандартному режиму искусственного старения Т1, сопровождавшееся трансформацией

структуры матрицы (возвратом и рекристаллизацией), а также распадом предварительно закаленного и прокатанного алюминиевого твердого раствора, практически не изменило ситуацию: трещиностойкость и обе ее составляющие остались на прежнем уровне. Отсутствие значимых изменений было обусловлено следующим. С одной стороны, судя по сопоставлению данных механического поведения рекристаллизованных состояний после прокатки и последующих упрочняющих термообработок Т и Т1 состояний, фазовый распад твердого раствора в сравнении с зонным обусловил значительно меньшую трещиностойкость сплава. И, казалось бы, эта же тенденция должна была отмечаться и при переходе от естественного к искусственному старению криопрокатанного сплава. С другой стороны, в первом случае отмечалось заметное упрочнение сплава, а во втором, наоборот, - его разупрочнение. Из чего следуют два важных заключения. Первое, о том, что доминирующим фактором в поведении криопрокатанного и состаренного сплава являются особенности и механизмы трансформации зеренной структуры, определяющие, в свою очередь, кинетику и стадийность распада твердого раствора, равно как и морфологию и распределение упрочняющих фаз по объему и размерам. Второе, о том, что трещиностойкость криопрокатанного сплава, вероятно, можно повысить за счет целенаправленного формирования при старении определенного сочетания (набора) структурных элементов по типу квазикомпозитной структуры.

Так, старение криопрокатанного сплава при сравнительно низких температурах позволило при сохранении уникальной прочности повысить параметры его пластичности и почти в два раза – трещиностойкости. Во всяком случае, на долевых образцах, когда основным структурным фактором являлось строение матрицы, а не параметры строчечности избыточных фаз, которые, доминируя в поперечных свойствах, оставались неизменными после всех режимов старения.

Таким образом, прослеживается довольно строгая корреляция изменений характеристик пластичности и трещиностойкости сплава в зависимости от его обработки и структурного состояния. Поэтому можно полагать, что причина

обнаруженного и во многом противоположного поведения сплава при оценке параметров последней, такая же, что и отмечалась при обсуждении изменений его прочности и пластичности. А именно, механическое поведение ИПД сплава определяется не только его зерненным строением, но и в значительной степени зависит от его фазового состава и распределения упрочняющих фаз, как по объему, так и размерам.

Обнаружение пониженного сопротивления распространению трещины в криопрокатанном сплаве было наиболее ожидаемым, так как тенденции снижения этого параметра при уменьшении размера (суб)зерна и плотности дислокаций наблюдались ранее в многочисленных работах [9,10]. Однако, уменьшение сопротивления распространению трещин зачастую сопровождалось одновременным повышением сопротивления их зарождению, как например, в случае измельчения зерен до ультрамелких размеров. В случае же криопрокатки, этого, к сожалению, не произошло, и сформировалась лишь развитая ячеистая структура.

Проанализируем факторы и причины, повлиявшие на процессы трещинообразования в различных состояниях сплава с рассмотренных выше позиций.

Как уже отмечалось, зарождение микротрещин расколом частиц избыточных интерметаллидных фаз обусловлено их хрупкостью при комнатной температуре и вызвано возникновением концентрации напряжений около них, превышающей предел прочности частиц в направлении их приложения. В том случае, когда концентрация напряжений на межфазной границе достигала величины, превышающей сопротивление отрыва, но при этом недостаточной для раскола частицы, то образование микротрещин происходило декогезией. Т.е. для образования в сплаве любой микротрещины необходимо, чтобы локальная концентрация напряжений на зеренной или межфазной границе превысила некоторую критическую величину, равную $n\tau$, где n - число дислокаций в скоплении перед препятствием; τ - приложенное напряжение сдвига. Так как τ в криопрокатанном сплаве было наибольшим (пропорционально пределу

текучести), то можно считать, что трещина в нем образовывалась при меньшей плотности дислокаций в скоплениях.

5.3 Сопротивление межкристаллитной коррозии

В данном разделе приведены результаты оценки сопротивления МКК криопрокатанных и термообработанного по различным режимам листов.

При визуальном осмотре образцов, подвергнутых воздействию коррозионной среды, было обнаружено, что внешний вид торцевых поверхностей всех находившихся в контакте с коррозионной средой образцов изменился: поверхности потускнели, потеряли блеск и приобрели серовато-черный оттенок [146,147].

Сравним сначала картины коррозионного поражения сплава без прокатки, а лишь после термообработок Т и Т1 (рис. 5.1, табл. 5.3). Главное, что следует отметить – в состоянии Т коррозионное поражение было едва различимо, в отличие от искусственно состаренного образца, где коррозия прошла довольно интенсивно. Это можно объяснить тем, что в процессе естественного старения сплава имело место выделение лишь ЗГПБ, которые, судя по данным [7,132] не могли оказать существенного влияния на межкристаллитную коррозию, вследствие малых размеров. При этом, степень обеднения приграничных зон медью была невелика. Соответственно, малой была и разница в уровнях потенциалов между границами, телом зерна и приграничными участками, являющихся основной движущей силой МКК. Поэтому, в состоянии Т чувствительность сплава к МКК практически отсутствовала. Сильное же коррозионное поражение после искусственного старения объясняется тем, что при старении происходило выделение метастабильных фаз (θ' и S'). Выделяясь как в теле, так и по границам зерен и субзерен, и имея потенциал, отличный от потенциала твердого раствора, они, кроме того, формировали еще и приграничные зоны, свободные от выделений. Все эти факторы и привели к возникновению обедненных медью приграничных зон и к возникновению

значительной разности потенциалов между границами и телом зерен и субзерен. При контакте с коррозионной средой такие зоны легко корродировали. При этом было отчетливо видно, что расстояния между очагами поражения соизмеримы с толщиной волокна. Это означало, что поражение идет преимущественно вдоль границ волокон, т.е. высокоугловых границ. А ветвистая форма поражения, судя по данным ПЭМ, приведенным в третьей главе, свидетельствовала о том, что она обусловлена наличием субзерен внутри волокон.

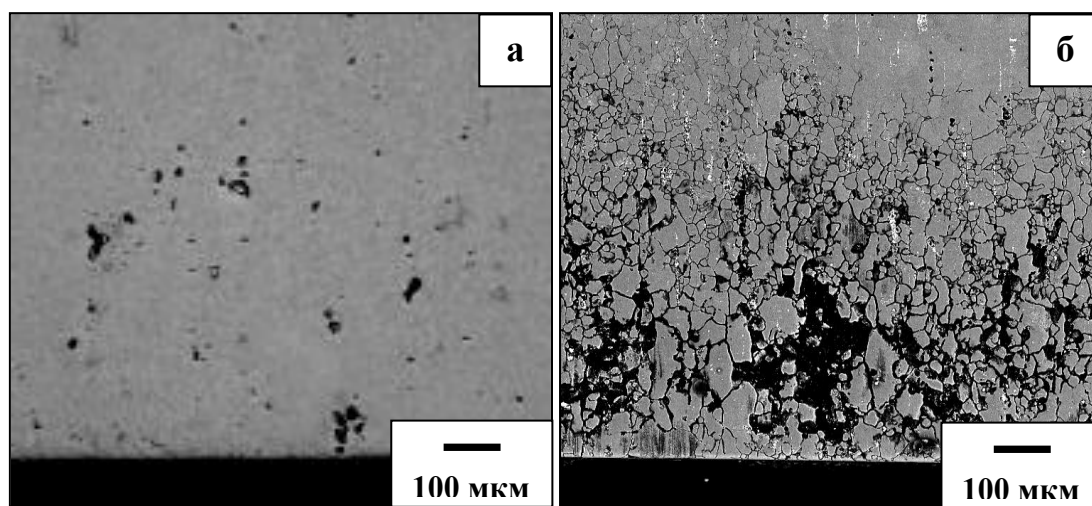


Рисунок 5.1 – Коррозионное поражение естественно (Т) (а) и искусственно (Т1) (б) состаренного сплава Д16 после закалки [145,148,149]

При сравнении результатов коррозионных испытаний исходных и криопрокатанных естественно состаренных состояний (рис. 5.2, табл. 5.3), отмечается, что после криопрокатки коррозионные поражения встречаются намного чаще, чем без нее. Это, по-видимому, также связано с изменениями структуры сплава при прокатке - с измельчением (фрагментацией, утонением) волокон и изменениями в размере и распределении избыточных фаз, о чем подробно говорилось выше. А именно, в результате деформации частицы избыточных фаз разрушались и усиливали строчечность, увеличивая плотность частиц в строках и образуя практически непрерывные цепочки из них и, как следствие, увеличивая долю межфазных границ на перпендикулярной им контактной поверхности образца.

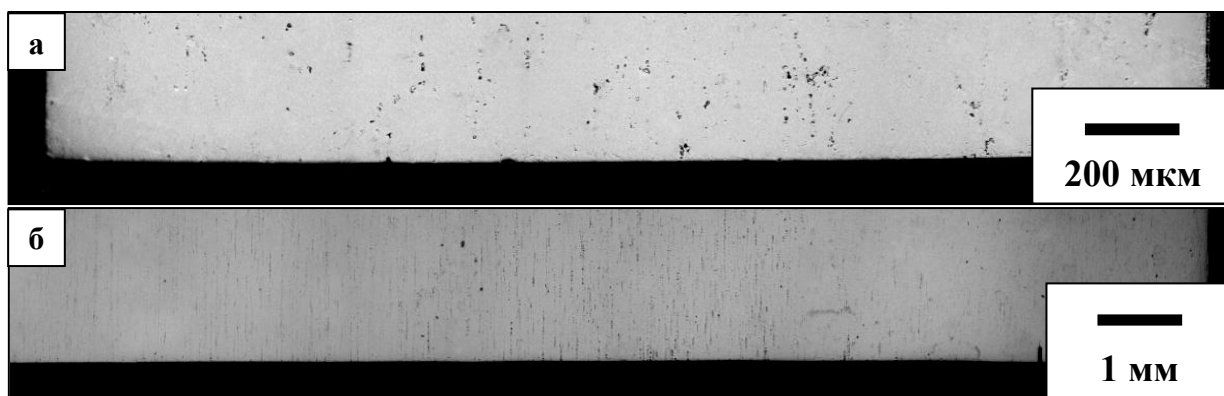


Рисунок 5.2 – Коррозионное поражение естественно состаренного сплава Д16 после закалки (а) и последующей криопрокатки (б) [146,147]

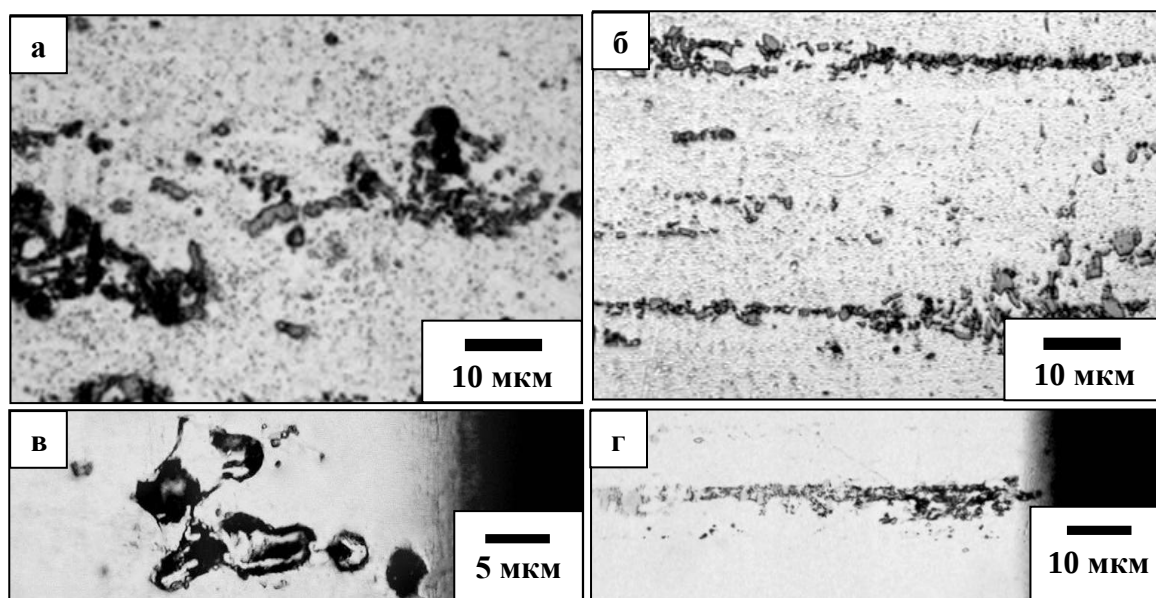


Рисунок 5.3 – Избыточные фазы (а, б) и очаги коррозионного поражения (в, г) в естественно состаренном сплаве Д16 после закалки (а, в) и последующей криопрокатки (б, г) [146,147]

Наиболее сильное коррозионное поражение сплава наблюдали после криогенной прокатки и искусственного старения по стандартному режиму (рис. 5.4 б, табл. 5.3) [146,147]. Это связано с тем, что в отличие от естественного старения, при искусственном старении происходило выделение метастабильных и стабильных фаз, локализуемых на границах зерен и ячеек, вследствие чего,

очаги коррозии формировались легче. Кроме того, облегчению коррозии способствовало, видимо, и наличие микротрещин в избыточных фазах, зачастую также расположенных на зеренных границах матрицы сплава. Всё это, как следствие, приводит к возникновению разности потенциалов и коррозионному поражению. Еще одним фактором могло служить то, что в результате криогенной прокатки волокна сплющивались и вытягивались в направлении прокатки. Следовательно, продольные границы волокон становились ближе друг к другу, что могло активизировать их поражение.

Коррозионные испытания сплава без и после криогенной прокатки в естественного и искусственно состаренных состояниях показали, что наибольшую интенсивность коррозионного поражения (~88 %) имеет сплав после криогенной прокатки и искусственного старения по режиму Т1 [146,147]. При этом глубина его поражения немного меньше, чем в аналогично состаренном состоянии без прокатки. Наибольшая же глубина поражения МКК зафиксирована у образца в состоянии Т1 (табл. 5.3).

Картина же коррозионного поражения криопрокатанного и состаренного по разработанному режиму сплава характеризовалась отдельными, хорошо различимыми очагами поражения. При этом, сплав демонстрировал сравнительно невысокую глубину (50 мкм) и интенсивность (23 %) коррозионного поражения (рис. 5.4 а, табл. 5.3).

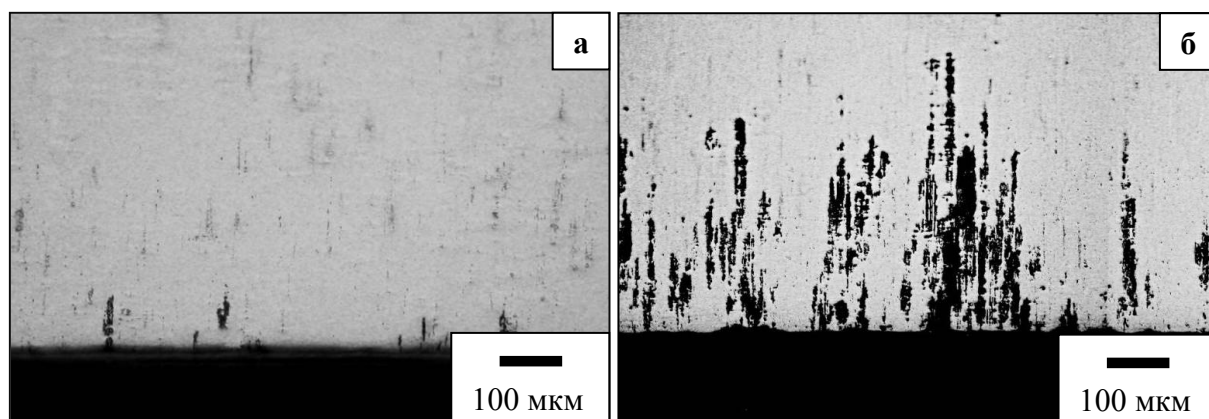


Рисунок 5.4 – Коррозионное поражение сплава Д16 после закалки, криопрокатки и искусственного старения при 100°С в течение 12 часов (а) и при 190°С в течение 12 часов (б) [146,147]

Таблица 5.3 – Параметры МКК криопрокатанного с $\epsilon \sim 2$ и термообработанного по различным режимам сплава [146,147]

Состояние	Средняя глубина, мкм	Максимальная глубина, мкм	Интенсивность, %
КП+ЕС	35	200	14
КП+ИС (разраб.)	50	210	23
КП+ИС (190°C, 12 ч)	475	1020	88
ЕС	25	55	4
ИС (190°C, 12 ч)	525	1000	50

Рассмотрим физические предпосылки обнаруженного поведения сплава, вызванные его криодеформированием.

Основная причина обусловлена геометрическим фактором – уменьшением толщины волокон, вдоль которых располагались грубые избыточные фазы, являющиеся основным источниками коррозионного поражения. Кроме того, большая накопленная деформация привела к формированию дислокационных ячеек намного меньшего размера, чем исходные субзерна. Соответственно, увеличилась протяженность границ, и возросло количество мест их выхода на поверхность, а следовательно и плотность очагов МКК.

При отсутствии фазового эффекта выделений стабильных упрочняющих фаз в обоих естественно состаренных состояниях отмечалась небольшая разница в глубине коррозионного поражения и морфологии каналов поражения. В недеформированном состоянии процесс развивался в основном «в ширину», а в криодеформированном – больше «вглубь». Эта разница была обусловлена тем, что при криопркатке происходило замещение полигонизованной структуры с субзернами размером $\sim 2\text{-}5$ мкм неравновесной ячеистой структурой с на порядок меньшими ячейками (~ 200 нм). Поэтому развитие коррозионного поражения вглубь образца вдоль неравновесных границ волокон и ячеек было облегчено

вследствие структурно-геометрического фактора. То есть, коррозия в субзеренной структуре могла реализоваться во всей ширине исходного волокна, а в криопрокатанном, – лишь в объеме, ограниченном более узким деформированным волокном.

Следующим структурным фактором была различная коррозионная активность границ. Границы волокон, видимо, легко корродировали, но «запирали» канал коррозии в пределах одного волокна. А неравновесные дислокационные границы, вследствие интенсивной диффузии по трубкам дислокаций, которая облегчала процесс транспорта ионов к очагу поражения в ячеистой структуре, обеспечивали более высокую скорость коррозии в криодеформированном состоянии. К аналогичным выводам приходили, например, в [126] при исследовании холоднокатаной стали. В частности, в нем было показано, что увеличение степени деформации стали увеличивало ее склонность к МКК, что авторы напрямую связали с эффектом увеличения плотности дислокаций, ускоренная диффузия по трубкам которых интенсифицировала процесс поражения. Полученный нами результат также хорошо согласуется с данными работы [127], в которой установлено, что коррозионное поражение УМЗ РКУП высокочистого модельного сплава Al-Mg развивалось в виде отдельных, направленных вглубь образца очагов. В то же время, в крупнозернистом аналоге очаги коррозии имели разветвленный характер.

К другой группе относятся факторы, характеризующие «фазовую» МКК, определяемую природой и параметрами вторых фаз, такими как: химический состав и морфология фаз, их распределение по размерам и объему материала и зерна, структура межфазной границы и др. Фазовая МКК, вызванная образованием разницы электрохимических потенциалов между частицами и твердым раствором, а также зонами, обедненными легирующими элементами, оказывает доминирующее влияние на коррозионное разрушение состаренных алюминиевых сплавов [114].

Фазовые факторы были реализованы в сплаве уже на этапе криогенной прокатки. А именно, она вызвала механическое дробление крупных частиц

первичных фаз и увеличила развитость строчечности расположения избыточных фаз (глава 3), что выразилось в формировании более узких «цепочек» частиц меньшего размера и большей плотности в криопрокатанном состоянии (рисунок 5.3). Соответственно, с меньшим межчастичным расстоянием как вдоль, так и поперек направления прокатки. Этот фактор выступает в дополнение к структурному фактору, приведшему к увеличению интенсивности и глубины поражения сплава в результате криопрокатки.

Основное же влияние фазовые факторы оказали на процесс коррозии пост-деформационно отожженного сплава. При этом, следует отметить, что перестройка структуры, имевшая место при отжиге (искусственном старении) криопрокатанного сплава, также приводила к реализации воздействия на МКК вышеописанных структурных факторов. Таким образом, коррозионное поражение было обусловлено синергетическим эффектом структурных и фазовых факторов с преимущественным влиянием последних. Так при низких температурах старения (ниже 150°C) в сплаве произошли релаксационные процессы, снизившие уровень микронапряжений, и структурно выявившиеся в основном в виде уменьшения плотности дислокаций. При этом ячеистая структура в целом не претерпела значительных изменений. Одновременно в сплаве происходил распад твердого раствора с формированием нанометрических зон и пластинчатых частиц метастабильных фаз. А его коррозионное поражение было представлено отдельными, неглубокими, узкими очагами.

Развитие процессов возврата и рекристаллизации при высоких температурах старения способствовало интенсивному распаду твердого раствора, который также проходил по-разному не только в разных участках волокон, но и в разных зонах. Причина – формирование новых нанометрических рекристаллизованных зерен с характерным ПЭМ контрастом, внутри которых формировались компактные некогерентные выделения стабильных S и θ фаз. В то же время в областях со структурой возврата распад проходил с образованием более дисперсных частично когерентных частиц, преимущественно веретенообразной формы. В результате таких структурных превращений в этих

состояниях наблюдалось самое сильное коррозионное поражение. Причины следующие. С одной стороны, повышение равновесности структуры границ ячеек в процессе отжига должно было уменьшить склонность к МКК из-за снижения свободной энергии и уменьшения их диффузионной способности. Однако, вследствие выделения именно в этих областях некогерентных стабильных частиц, происходило формирование более широких зон поражения. Этому также способствовало наличие значительной доли границ ячеек, обеспечивавших интенсивную диффузию коррозионной среды вглубь образца. Последнее также способствовало и большей глубине поражения (рис. 5.1 б).

На процесс распада твердого раствора при 190°C оказала также существенное влияние разница в структуре матрицы недеформированного и криопрокатанного сплава, вызвав появление различий в стехиометрическом составе, морфологии и размерах выделений. Так, в недеформированном сплаве распад протекал с выделением пластинчатой S''-фазы, при этом размер выделений по границам субзерен был больше, чем в теле субзерен. Соответственно, коррозионное поражение характеризовалось большой глубиной и разветвленностью, что было вызвано выделением фаз по границам субзерен и, соответственно, большей движущей силой коррозии (разницей электрохимического потенциала). При этом, как видно из рисунка 5.1 б, пораженная область состояла из преимущественно равноосных фасеток со средним размером ~2 мкм, который совпадает с размером субзерен. Картина же поражения криодеформированного сплава после искусственного старения при этой температуре была иной, а именно, наблюдались сравнительно узкие глубокие каналы поражения, в некоторых случаях они сливались в сплошные коррозионные очаги. Такая картина была обусловлена распадом твердого раствора, приведшим к выделению в рекристаллизованных областях крупных частиц стабильных S и θ фаз, а в областях со структурой возврата – дисперсных пластинчатых фаз S и θ .

5.4 Выводы

1. Наибольшие и близкие значения прочности при растяжении при комнатной температуре показали два состояния сплава: после криопрокатки и естественного старения в течение 144 часов, а также после криопрокатки и искусственного старения по разработанному режиму. Предел текучести вдоль и поперек направления прокатки в этих состояниях составил 590/505 и 610/510, а предел их прочности достигал 640/540 и 665/550, соответственно.

2. Среди исследованных состояний, наилучшим комплексом параметров статической прочности при одноосном растяжении при комнатной температуре обладает криопрокатанный сплав, состаренный по разработанному режиму. Он демонстрирует наибольшие по величине и наиболее благоприятные по сочетанию показатели прочности и пластичности сплава, и более низкое отношение предела текучести к пределу прочности, а также удовлетворительную анизотропию указанных свойств.

3. Наибольшее разрушающее напряжение из криопрокатанных состояний также показал сплав после криопрокатки и последующего старения по разработанному режиму. Для ДП образцов оно составило 565 МПа и было выше, чем в состояниях после последующих термообработок по режимам Т и Т1 (505 и 555 МПа, соответственно). Напряжения же разрушения ПД образцов для всех криопрокатанных и состаренных состояний были близки и ниже, чем после обработок Т и Т1.

4. Сплав Д16 после криопрокатки и старения по разработанному режиму демонстрирует также лучшие показатели трещиностойкости. А именно, работы зарождения и распространения трещины, определенные по методу Кана, превысили уровни, зафиксированные после испытаний сплава в других криопрокатанных и состаренных состояниях, включая старение при более высоких температурах, и старение по стандартными режимами Т и Т1. Вместе с тем, необходимо отметить, что параметры трещиностойкости криопрокатанного сплава значительно уступают зафиксированным после его перезакалки и

стандартного старения, когда достигнутый уровень упрочнения сплава от криопрокатки полностью нивелируется.

5. Достигнутые параметры прочности сплава значительно выше, чем промышленно выпускаемых с использованием всех известных видов деформационно-термического упрочнения листов. При этом пластичность криопрокатанных листов соизмерима с пластичностью промышленно нагартованных и искусственно состаренных листов. Такой баланс свойств свидетельствует о придании сплаву Д16 за счет использования криопрокатки нового, ранее не наблюдавшегося качества, выразившегося в достижении уникально высокой прочности без потери пластичности. Такая прочность криопрокатанного сплава обеспечивается сочетанием эффектов структурного упрочнения от криопрокатки и дисперсионного твердения от пост-деформационного, преимущественного зонного, старения. При этом эффект достигается за счет искусственного старения, проводимого при значительно меньших температурах, чем при стандартной упрочняющей термообработки сплава на максимальную прочность.

6. Обнаружено, что сплав после криогенной прокатки и искусственного старения по серийному режиму характеризуется высокой интенсивностью (~88%) коррозионного поражения при его глубине (475 мкм) немного меньше, чем в аналогично состаренном состоянии без прокатки. Состаренный же по разработанному режиму криопрокатанный сплав демонстрирует сравнительно невысокие и глубину (50 мкм) и интенсивность (23 %) МКК.

ГЛАВА 6 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРОМЫШЛЕННОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе на лабораторном уровне была произведена оценка потенциала криогенной деформации сплава Д16 при температуре жидкого азота, как метода промышленного получения высокопрочных листов с улучшенной пластичностью, трещиностойкостью и удовлетворительным сопротивлением коррозии. В результате были разработаны режимы термомеханической обработки сплава, включающей закалку, криопрокатку до $\epsilon \sim 2$ с последующим естественным или искусственным старением по разработанному режиму, позволяющие получать листовые заготовки с уникальным набором параметров конструкционной прочности сплава.

Механические свойства, достигаемые сплавом Д16 в криопрокатанном и состаренном по разработанному режиму листе, а также в промышленно выпускаемых и стандартно обработанных листах, представлены в таблице 6.1. Видно, что пределы текучести и прочности при комнатной температуре криопрокатанного сплава значительно выше, чем в листах, полученных с использованием известных промышленных методов их упрочнения. Достигнутые же удлинения до разрушения соизмеримы с таковыми для полностью нагартованных и искусственно состаренных листов (состояние Т1Н). При этом удлинения вдоль направления прокатки более чем в 1,5 раза выше, а поперек - незначительно меньше, чем в промышленных листах.

Сочетание (баланс) прочности и пластичности является одной из важнейших характеристик конструкционного материала. Так, типичные их значения, обнаруживаемые в алюминиевых сплавах после различных видов ТО и ТМО, представлены в виде диаграммы на рисунке 6.1 в координатах «удлинение до разрушения – предел текучести» в сравнении с данными, полученными для низкоуглеродистой стали [110,115] и в настоящей работе для сплава Д16. Эта диаграмма показывает общую и хорошо известную тенденцию снижения

пластичности сплавов при повышении их прочности за счет легирования. А именно, область, соответствующая алюминиевым сплавам, наклонена «справа – налево»: минимальную прочность и наиболее высокую пластичность при этом показывает чистый алюминий, максимальную прочность и минимальную пластичность – литейные алюминиевые сплавы, содержащие хрупкие частицы избыточных фаз. Область, характеризующая свойства криопрокатанного и состаренного сплава Д16, «расположена» в правой верхней части диаграммы. Это соответствует оптимальному сочетанию прочности и пластичности материала, т.е. его повышенной конструкционной прочности. Характеристики конструкционной прочности криопрокатанного алюминиевого сплава, при его значительно меньшей плотности, могут быть даже соизмеримы с характеристиками низкоуглеродистой стали.

Таблица 6.1 – Механические свойства при растяжении при комнатной температуре плакированных [87,162] и криопрокатанных листов из сплава Д16

Обработка	Толщина листов, мм	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Т	0,5-1,9	350/275*	440/415	17,0/13,0
Т1	0,5 - 0,7	390/350	460/400	13,0/5,0
Т1Н	1,5 - 1,9	420/430	460/460	6,0/3,0
КП + Т1	0,7	405/405	455/435	7,1/2,9
КП+ИС (разраб.)	0,7	610/510	665/550	10,4/3,1

*вдоль/поперек

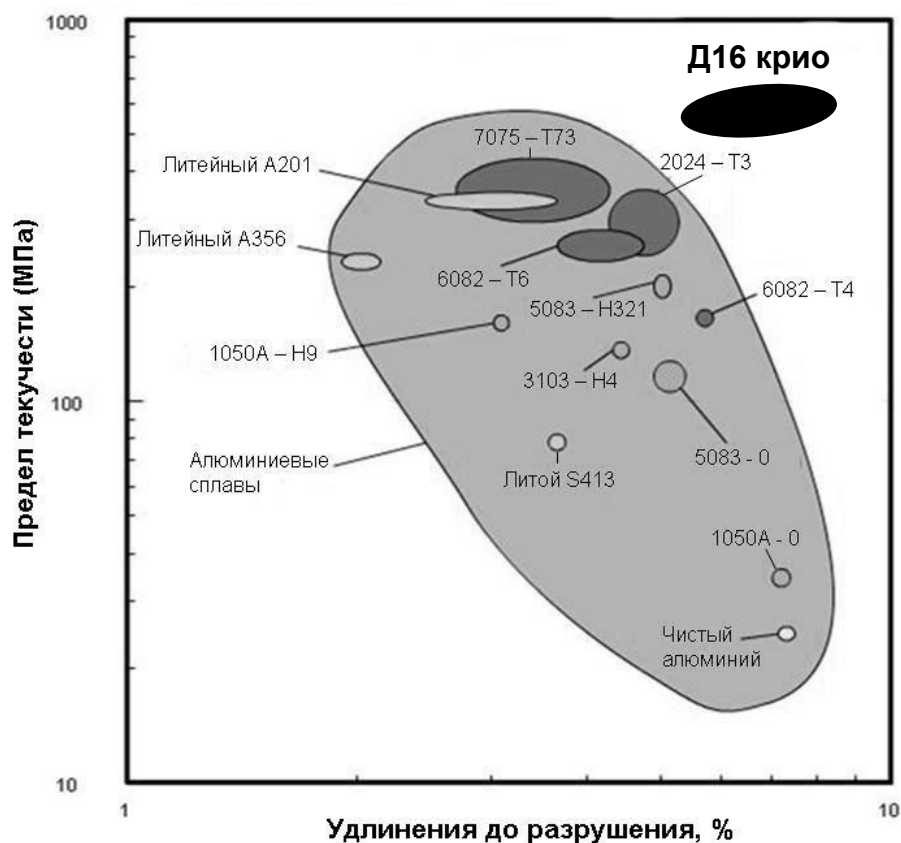


Рисунок 6.1 – Типичные соотношения предела текучести и удлинения до разрушения при комнатной температуре Al сплавов в различных состояниях в сравнении с полученными для криопрокатанного сплава Д16 после старения по разработанному режиму (заштрихованная область)

Одним из наиболее важных и критичных условий использования сплавов в ряде отраслей промышленности, таких как аэрокосмическая промышленность, автомобилестроение, судостроение и т.д., является снижение веса машин и конструкций при обеспечении высоких прочностных свойств изделий. В этой связи высокую информативность и значимость для анализа эффективности полученных результатов приобретает оценка изменения прочностных свойств сплава в зависимости от удельного веса или плотности материала. На рисунке 6.2 представлена диаграмма в координатах «плотность - предел текучести» для наиболее употребляемых материалов [110,115]. Известно, что плотность является структурно нечувствительным свойством материалов, которое практически не

изменяется при их легировании, тогда как предел их текучести варьируется в значительной мере. Например, предел текучести алюминиевых сплавов может изменяться более чем в 20 раз – от ~ 30 до ~ 600 МПа. Параметры прочности, достигнутые в настоящей работе и соответствующие криопрокатанному и состаренному по указанным выше режимам сплаву Д16, занимают верхнюю часть этого диапазона (зачерненная область) на рисунке 6.2. Как видно на диаграмме, по соотношению параметров плотности и прочности, сплав Д16 после предлагаемой ТМО, включавшей криопрокатку, может успешно конкурировать с известными конструкционными материалами, такими как стали, титановые, магниевые сплавы и композиционные материалы.

На диаграмме «предел текучести – плотность», построенной в логарифмических координатах, величины, соответствующие одному и тому же значению удельной прочности, располагаются на одной прямой, характеризуемой тангенсом угла ее наклона к оси абсцисс, равным единице. Смещение данной прямой (показано пунктирными линиями и стрелкой на рисунке 6.2) иллюстрирует повышение предела текучести сплава Д16 с ~ 350 до $\sim 510-610$ МПа при проведении ТМО по оптимальному режиму. Важным также является тот факт, что при сохранении/повышении прочности одновременно снижается/сохраняется вес конструкции, что открывает большие перспективы для использования криопрокатанного сплава Д16.

Другим важным параметром технико-экономического потенциала полученных результатов является соотношение достигаемых свойств с ценой материала. Диаграмма, построенная в координатах «цена (базовая стоимость 1 кг материала без учета затрат на его обработку) – предел текучести» для различных конструкционных материалов, представлена на рисунке 6.3 [110,115] и отражает компромисс, устанавливающийся между его прочностью и ценой. Стоимость одного килограмма материала представлена на оси абсцисс в условных единицах, соответствующих 1 евро. Уровень повышения прочности сплава Д16 за счет криопрокатки и последующего старения по разработанному в настоящей работе режиму показан на диаграмме стрелкой. Видно, что при достигнутом уровне

прочности сплав Д16 оказывается значительно дешевле и, соответственно, может успешно конкурировать с рядом конструкционных материалов, таких как медные, никелевые, титановые сплавы, а также некоторые композиты. В то же время, стоимость алюминиевых сплавов оказывается выше стоимости чугунов и низколегированных сталей, которые, к тому же, показывают более высокий уровень прочности. Следует, однако, учесть, что выполнение такой технологической операции, как криопрокатка, конечно же, приведет к повышению себестоимости материала. Однако, из-за простоты ее выполнения и использования стандартного оборудования, это повышение не будет многократным и окажется не столь ощутимым.

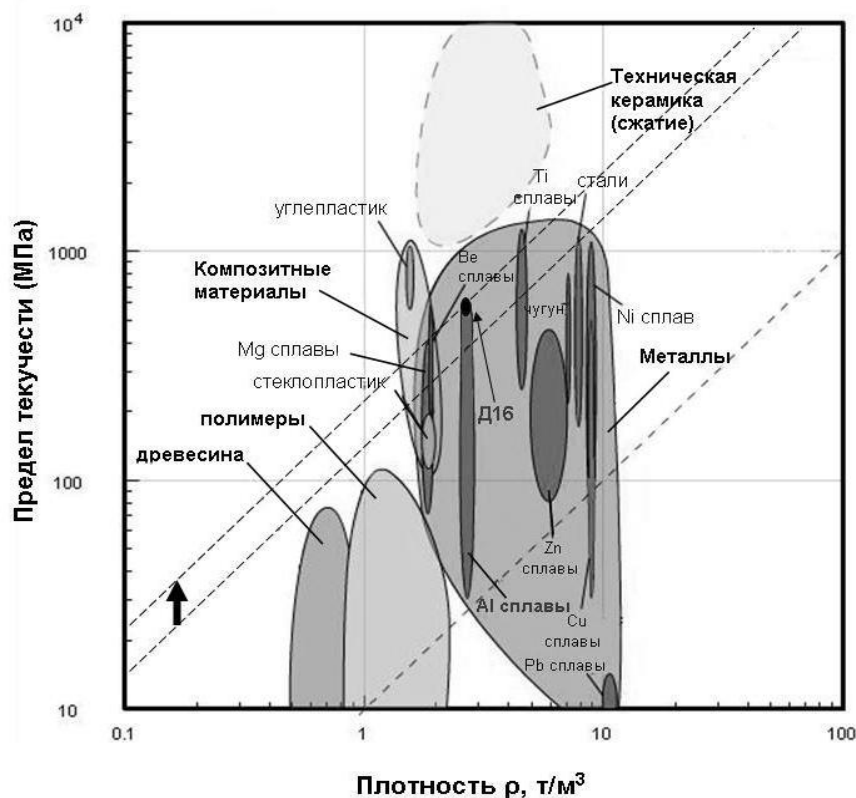


Рисунок 6.2 – Соотношения между величинами пределов текучести и плотности для различных материалов. Наклонные пунктирные линии характеризуются постоянной величиной удельной прочности материалов. Верхняя пунктирная линия и стрелка в левом нижнем углу показывают эффект повышения уровня удельной прочности сплава Д16 при повышении его предела текучести за счет криопрокатки и последующего старения по разработанному режиму

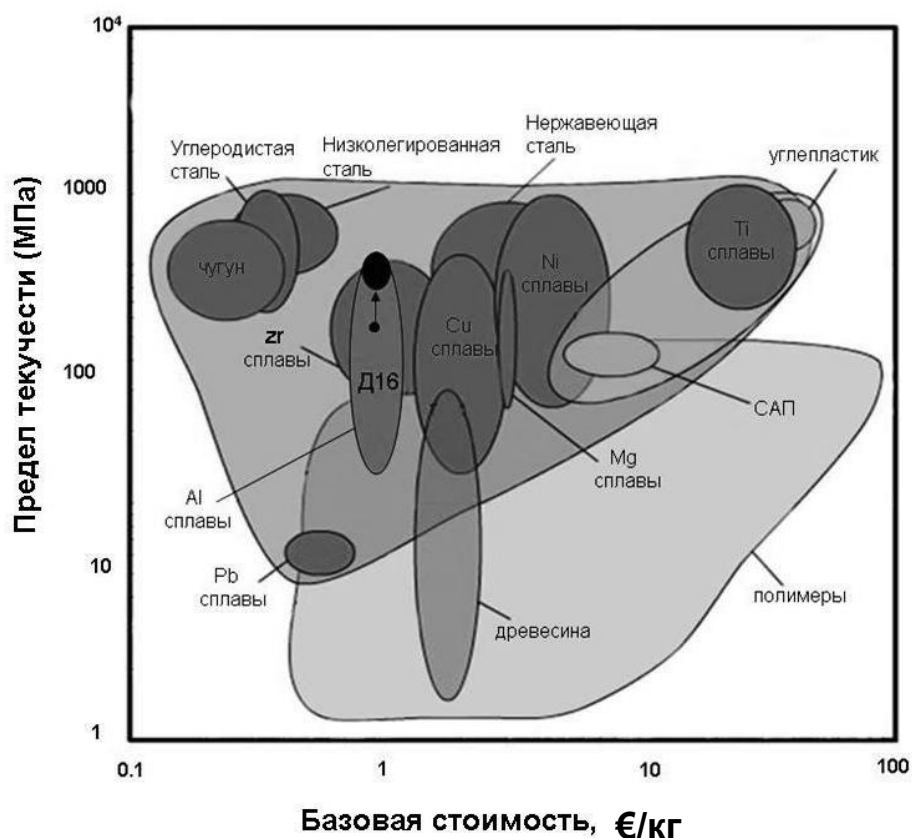


Рисунок 6.3 – Соотношения между величинами пределов текучести и базовой стоимости для различных материалов. Эффект повышения уровня предела текучести за счет криопроточки и последующего старения по разработанному режиму показан стрелкой

Таким образом, листы из сплава Д16, полученные обработкой, включавшей закалку, криогенную прокатку и старение, благодаря оптимальному сочетанию высокой прочности и пластичности, низкой плотности и удельной стоимости базового материала, могут составить успешную конкуренцию другим известным конструкционным материалам при производстве изделий и конструкций ответственного назначения. Например, при прочих равных требованиях, криопроточанный алюминиевый сплав может заменить более дорогие титановые сплавы и композиционные материалы при изготовлении изделий, используемых в машиностроении, архитектуре, строительстве, производстве спортивного инвентаря, и т.д.

Повышенная удельная прочность позволяет рассматривать криопрокатанные листы из сплава Д16 в качестве потенциальных кандидатов для использования их в элементах конструкций нового поколения авиационной и космической техники, автомобилей и малогабаритных судов, где условие снижения веса является определяющим. В частности, из них можно будет изготавливать тонкие элементы конструкции корпуса ракет и планера самолета, такие, как обшивка фюзеляжа и крыла, внутренние перегородки и силовые элементы и т.д., что обеспечит более низкий полетный вес.

Полученные в работе результаты могут быть рекомендованы для использования в ОАО «ВИАМ», ИМЕТ РАН, ИФМ УрО РАН, ОАО «ВИЛС», ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», НПО «Энергия», авиационных конструкторских бюро, других организациях и учреждениях, занимающихся разработкой, внедрением и производством спецтехники, а также новых материалов и технологических процессов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Изменение структуры закаленного сплава Д16 при криогенной прокатке при температуре жидкого азота до степеней $\epsilon \sim 2$ протекает в направлении от однородного распределения дислокаций к образованию полос, содержащих ячеистую структуру, и ее совершенствование. При больших степенях деформации имеет место наноструктурирование с формированием смешанной структуры с размером зерен и субзерен 100-200 нм. При этом в процессе прокатки в 8-9 раз увеличивается плотность дислокаций, в три раза повышаются микронапряжения кристаллической решетки, а ее параметр изменяется немонотонно: сначала, до $\epsilon \sim 0,9$, он резко уменьшается, а затем повышается, приближаясь к значениям в состаренном на максимальную прочность сплаве. Одновременно, криогенная деформация не вызывает значимого динамического старения сплава, регистрируемого методами ПЭМ и РСА, а алюминиевый твердый раствор остается пересыщенным основными легирующими элементами и способным к последующему старению.

2. ТМО горячепрессованного сплава Д16, включающая закалку, многопереходную изотермическую прокатку при температуре жидкого азота до суммарной степени $\epsilon \sim 2$ и естественное старение, обеспечивает достижение высокопрочного состояния с $\sigma_{0,2} = 590$ МПа, $\sigma_b = 640$ МПа и $\delta = 5,9$ % за счет синергетического эффекта от реализации четырех основных механизмов упрочнения: твердорастворного, дислокационного, зернограничного и дисперсионного.

3. Совмещение структурного и дисперсионного упрочнения при пост-деформационном отжиге КП сплава в интервале температур 100-150 °С приводит к заметному повышению его прочности. Максимальное упрочнение достигается при старении с выдержкой 8-16 часов. Дополнительное упрочнение крипрокатанного сплава обусловлено структурными изменениями, протекающими преимущественно на стадии возврата и зонного распада пересыщенного твердого раствора с продуктами в виде нанометрических зон и

пластинчатых частиц метастабильных фаз, равномерно распределенных на элементах дислокационной структуры.

4. При более высоких температурах пост-деформационного отжига (вплоть до 190 °С), упрочняющий эффект от криодеформации сохраняется или незначительно усиливается только на начальной стадии (в течение 1 часа), а затем полностью теряется. Интенсивное разупрочнение сплава происходит как за счет возврата и рекристаллизации структуры, так и за счет изменения стадийности распада алюминиевого твердого раствора и природы выделяющихся продуктов. Деформационная структура трансформируется в смешанную, состоящую из областей рекристаллизованных зерен с компактными выделениями и нерекристаллизованных областей со структурой возврата, упрочненных более дисперсными пластинчатыми выделениями.

5. ТМО горячепрессованного сплава Д16, включающая закалку, многопереходную изотермическую прокатку при температуре жидкого азота до суммарной степени $\varepsilon \sim 2$ и искусственное старение по разработанному режиму, обеспечивает высокую статическую прочность при растяжении при комнатной температуре и уникальное сочетание прочностных и пластических свойств. Так предел текучести вдоль и поперек направления прокатки составил 610/510 МПа, предел прочности - 665/550 МПа, при относительном удлинении 10,4/3,1 %, соответственно. При этом сплав обладает удовлетворительной трещиностойкостью и сопротивлением межкристаллитной коррозии.

6. Оценка потенциала полученных результатов показала, что по величине удельной прочности, а также по соотношению прочности и базовой стоимости, сплав Д16 после обработки, включающей закалку, криопроблатку и старение может успешно конкурировать со многими известными конструкционными материалами не только на алюминиевой основе.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ИПД – интенсивная пластическая деформация

УМЗ – ультрамелкозернистый

МЗ – мелкозернистый

СМК – субмикрокристаллический

НК – нанокристаллический

МУГ – малоугловая граница

ВУГ – высокоугловая граница

ТО – термическая обработка

ТМО – термомеханическая обработка

КП – криогенная прокатка

e – логарифмическая степень деформации

КВД – кручение под высоким давлением

РКУП – равноканальное угловое прессование

ОКР – область когерентного рассеяния

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РСА – рентгеноструктурный анализ

ОМ – оптическая металлография

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

EBSD – electron backscatter diffraction (дифракция обратно-рассеянных электронов)

ГЦК – гранецентрированная кубическая

$T_{пл}$ – температура плавления

ДР – динамическая рекристаллизация

ЗГПБ – зоны Гинье-Престона-Багаряцкого

ЗСВ – зоны, свободные от выделений

МКК – межкристаллитная коррозия

$\Theta_{ср}$ – средний угол разориентировки

D_3 – размер зерна

D_{C3} – размер субзерна

S_B – толщина волокнистого зерна

V_3 – объемная доля зерен

ЭДУ – энергия дефекта упаковки

a – параметр кристаллической решетки

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

ρ – плотность дислокаций

K_{IC} – вязкость разрушения

HV – микротвердость по Виккерсу

A_3 – удельная работа зарождения трещины

A_P – удельная работа роста трещины

σ_P – разрушающее напряжение

$\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести

σ_B – условный предел прочности

δ – относительное удлинение

K – коэффициент анизотропии

T – режим термической обработки алюминиевых сплавов, включающий закалку и естественное старение

T1 – режим термической обработки алюминиевых сплавов, включающий закалку и искусственное старение на максимальную прочность

TН – режим термомеханической обработки алюминиевых сплавов, включающий закалку, пластическую деформацию и естественное старение

T1Н – режим термомеханической обработки алюминиевых сплавов, включающий закалку, пластическую деформацию и искусственное старение на максимальную прочность

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валиев, Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
2. Утяшев, Ф.З. Деформационные методы получения и обработки ультрамелкозернистых и наноструктурных материалов / Ф.З. Утяшев, Г.И. Рааб. – Уфа.: Гилем, НИК «Башкирская энциклопедия», 2013. – 376 с.
3. Мулюков, Р.Р. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: эксперимент, теория, технологии / Р.Р. Мулюков, Р.М. Имаев, А.А. Назаров, В.М. Имаев, М.Ф. Имаев, В.А. Валитов, Р.М. Галлеев, С.В. Дмитриев, А.В. Корзников, А.А. Круглов, Р.Я. Лутфуллин, М.В. Маркушев, Р.В. Сафиуллин, О.Ш. Ситдилов, В.Г. Трифионов, Ф.З. Утяшев; под ред. Мулюкова Р.Р., Имаева Р.М., Назарова А.А., Имаева В.М., Имаева М.Ф. – М.: Наука, 2014. – 284 с.
4. Валиев, Р.З. Получение ультрамелкозернистых металлов и сплавов методами интенсивной пластической деформации: новые подходы в разработке технологий / Р.З. Валиев, Г.И. Рааб, А.В. Боткин, С.В. Дубинина // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2012. – № 9. – С. 54-57.
5. Sabirov, I. Nanostructured aluminum alloys produced by severe plastic deformation: New horizons in development / I. Sabirov, M.Yu. Murashkin, R.Z. Valiev // Materials Science and Engineering: A. – 2013. – V. 560. – P. 1-24.
6. Хаймович, П.А. Криодеформация металлов при всестороннем сжатии / П.А. Хаймович // Вопросы атомной науки и техники. – 2006. – № 4. – С. 28-34.
7. Zhao, Y.H. Simultaneously increasing the ductility and strength of nanostructured alloys / Y.H. Zhao, X.Z. Liao, S. Cheng, E. Ma, Y.T. Zhu / Advanced Materials. – 2006. – V. 18. – P. 2280-2283.
8. Cheng, S. 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. – P. 5822–5832.

9. Маркушев, М.В. О природе разрушения и трещиностойкости интенсивно пластически деформированных алюминиевых сплавов / М.В. Маркушев // Деформация и разрушение металлов. – 2007. – № 12. – С. 26-32.
10. Рабинович, М.Х. Влияние размера зерна на трещиностойкость алюминиевых сплавов / М.Х. Рабинович, М.В. Маркушев // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1994. – № 8. – С. 25-30.
11. Золоторевский, В.С. Механические свойства металлов: учебник для вузов / В.С. Золоторевский. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1983. – 352 с.
12. Humphreys, F.J. Recrystallization and related annealing phenomena / F. J. Humphreys, M. Hatherly. – 2nd Edition, Oxford: Elsevier, 2004. – 658 p.
13. Реслер И. Механическое поведение конструкционных материалов: учебное пособие / И. Реслер, Х. Хардерс, М. Бекер; пер. с нем. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. – 504 с.
14. Новиков, И.И. Теория термической обработки металлов / И. И. Новиков. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
15. Штремель, М.А. Прочность сплавов. Часть II. Деформация: учебник для вузов / М.А. Штремель. – М.: Издательство МИСИС, 1997. – 527 с.
16. Гольдштейн, М.И. Металлофизика высокопрочных сплавов: учебное пособие для вузов / М.И. Гольдштейн, В.С. Литвинов, Б.М. Бронфин. – М.: Металлургия, 1986. – 312 с.
17. Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. – М.: Мир, 1972. – 408 с.
18. ГОСТ 21957-76 Межгосударственный стандарт. Техника криогенная. Термины и определения. – М.: Стандартиформ, 2005. – 7 с.
19. Гиндин, И.А. О структуре и механических свойствах меди, прокатанной при 4,2-300°K / И.А. Гиндин, М.Б. Лазарева, В.П. Лебедев, Я.Д. Стародубов, В.М. Мацевитый, В.И. Хоткевич // Физика металлов и металловедение. – 1967. – Т. 24. – № 2. – С. 347-353.

20. Гиндин, И.А. Структура и прочностные свойства металлов с предельно искажённой кристаллической решёткой / И.А. Гиндин, Я.Д. Стародубов, В.К. Аксёнов // Металлофизика. – 1980. – Т. 2. – № 2. – С. 49-67.

21. Стародубов, Я.Д. Квазигидроэкструдирование металлов в диапазоне температур 300-4,2° К / Я.Д. Стародубов, П.А. Хаймович // Проблемы прочности. – 1975. – № 10. – С.116-117.

22. Гиндин, И.А. Влияние температуры прокатки на структуру и свойства поликристаллической меди / И.А. Гиндин, В.М. Мацевитый, Я.Д. Стародубов // Физика металлов и металловедение. – 1970. – Т. 30. – С. 986-900.

23. Гиндин, И.А. О дефектах кристаллической решетки меди, прокатанной при низких температурах / И.А. Гиндин, М.Б. Лазарева, В.М. Мацевитый, Я.Д. Стародубов, В.П. Лебедев // Физика металлов и металловедение. – 1967. – Т. 23. – № 4. – С. 756-758.

24. Глезер, А.М. Происхождение высокоугловых границ зерен в металлах, подвергнутых мегапластической деформации / А.М. Глезер, В.Н. Варюхин, А.А. Томчук, Н.А. Малеева // Доклады Академии наук. – 2014. – Т. 457. – № 5. – С. 535-539.

25. Глезер, А.М. Принципы создания многофункциональных конструкционных материалов нового поколения / А.М. Глезер // Успехи физических наук. – 2012. – Т. 182. – № 5. – С. 559-566.

26. Liu, Q. Effect of grain orientation on deformation structure in cold-rolled polycrystalline aluminum / Q. Liu, D.J. Jensen, N. Hansen // Acta materialia. –1998. – V. 46. – P. 5819-5838.

27. Liu, Q. Microstructure and strength of commercial purity aluminum (AA 1200) cold-rolled to large strains / Q. Liu, X. Huang, D.J. Lloyd, N. Hansen // Acta materialia. – 2002. – V. 50. – P. 3789–3802

28. Delannay, L. Quantitative analysis of grain subdivision in cold rolled aluminium / L. Delannay, O.V. Mishin, D.J. Jensen, P.V. Houtte // Acta materialia. – 2001. – V. 49. – P. 2441–2451.

29. Tsuji, N. Microstructural change of ultrafine-grained aluminium during high-speed plastic deformation / N. Tsuji, T. Toyoda, Y. Minamino, Y. Koizumi, T. Yamane, M. Komatsu, M. Kiritani // *Materials Science and Engineering A*. – 2003. V. 350. – P. 108-116.
30. Hansen, N. Structure and strength after large strain deformation / N. Hansen, X. Huang, R. Ueji, N. Tsuji // *Materials Science and Engineering A*. – 2004. V. 387–389. P. 191–194.
31. Мурашкин, М.Ю. Особенности структуры и механические свойства алюминиевого сплава 1570, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением / М.Ю. Мурашкин, А.Р. Кильмаметов, Р.З. Валиев // *Физика металлов и металловедение*. – 2008. – Т. 106. – № 1. – С. 93-99.
32. Горелик, С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1978. – 568 с.
33. Гордиенко, Л.К. Субструктурное упрочнение металлов и сплавов / Л.К. Гордиенко. – М.: Наука, 1973. – 224 с.
34. Shanmugasundaram, T. Development of ultrafine grained high strength Al–Cu alloy by cryorolling / T. Shanmugasundaram, B.S. Murty, V.S. Sarma // *Scripta Materialia*. – 2006. – V. 54. – P. 2013-2017.
35. Sarma, V.S. Effect of rolling temperature on the evolution of defects and properties of an Al–Cu alloy / V.S. Sarma, W.W. Jian, J. Wang, H. Conrad, Y.T. Zhu // *Journal of Materials Science*. – 2010. – V. 45. – P. 4846-4850.
36. Balogh, L. Influence of stacking-fault energy on microstructural characteristics of ultrafine-grain copper and copper–zinc alloys / L. Balogh, T. Ungár, Y. Zhao, Y.T. Zhu, Z. Horita, Ch. Xu, T.G. Langdon // *Acta Materialia*. – 2008. – V. 56. – P. 809-820.
37. Guo, D. Effect of strain rate on microstructure evolutions and mechanical properties of cryorolled Zr upon annealing / D. Guo, M. Li, Y. Shi, Zh. Zhang, H. Zhang, X. Liu, X. Zhang // *Materials Letters*. – 2012. – V. 66. – P. 305-307.
38. Mazilkin, A.A. Softening of nanostructured Al–Zn and Al–Mg alloys after severe plastic deformation / A.A. Mazilkin, B.B. Straumal, E. Rabkin, B. Baretzky, S.

Enders, S.G. Protasova, O.A. Kogtenkova, R.Z. Valiev // *Acta Materialia*. – 2006. – V. 54. – P. 3933-3939.

39. Yin, J. Nanostructural formation of fine grained aluminium alloy by severe plastic deformation at cryogenic temperature / J. Yin, J. Lu, H. Ma, P. Zhang // *Journal of Materials Science*. – 2004. – V. 39. – P. 2851-2854.

40. Panigrahi, S.K. Development of ultrafine-grained Al 6063 alloy by cryorolling with the optimized initial heat treatment conditions / S.K. Panigrahi, R. Jayaganthan // *Materials & Design*. – 2011. – V. 32. – P. 2172-2180.

41. Wang, Y.M. Nanocrystalline grain structures developed in commercial purity Cu by low-temperature cold rolling / Y.M. Wang, M.W. Chen, H.W. Sheng, E. Ma // *Journal of Materials Research*. – 2002. – V. 17. – P. 3004-3007.

42. Doherty, R.D. Current issues in recrystallization: a review / R.D. Doherty, D.A. Hughes, F.J. Humphreys, J.J. Jonas, D.J. Jensen, M.E. Kassner // *Materials Science and Engineering A*. – 1997. – V. 238. – P. 219–274.

43. Sheng, J. The lattice parameter of nanocrystalline Ni as function of crystallite size / J. Sheng, G. Rane, U. Welzel, E.J. Mittemeijer // *Physica E*. – 2011. – V. 43. – P. 1155-1161.

44. Roven, H.J. Nanostructures and microhardness in Al and Al–Mg alloys subjected to SPD / H.J. Roven, M. Liu, M.Yu. Murashkin, R. Valiev, A.R. Kilmametov, T. Ungár, L. Balogh // *Materials Science Forum*. – 2009. – V. 604-605. – P. 175-185.

45. Lee, Y.B. Annealing behavior of 5083 Al alloy deformed at cryogenic temperature / Y.B. Lee, D.H. Shin, W.J. Nam // *Journal of materials science*. – 2005. – V. 40. – P. 797– 799.

46. Мазилкин, А.А. Структурные изменения в алюминиевых сплавах при интенсивной пластической деформации / А.А. Мазилкин, Б.Б. Страумал, С.Г. Протасова, О.А. Когтенкова, Р.З. Валиев // *Физика твердого тела*. – 2007. – Т. 49. – № 5. – С. 824-829.

47. Alexandrov, I.V. X-ray studies of crystallite size and structure defects in ultrafine-grained copper / I.V. Alexandrov, K. Zhang, K. Lu // *Annales de Chimie Francais*. – 1996. – V. 21. – P. 407-416.

48. 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. – P. 141-148.

49. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: учебное пособие для вузов / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Издательство МИСИС, 2002. – 360 с.

50. Пастухова, Ж.П. Динамическое старение сплавов / Ж.П.Пастухова, А.Г. Рахштадт, Ю.А. Каплун. – М.: Металлургия, 1985.–223 с.

51. Markushev, M.V. Room temperature mechanical properties of submicrocrystalline commercial aluminum alloys processed by severe plastic deformation, in Severe Plastic Deformation: Towards Bulk Production of Nanostructured Materials. M.V. Markushev, A. Vinogradov. – New York: Nova Science Publishers, 2006. – P. 233-247.

52. Estrin, Y. Fatigue behavior of light alloys with ultrafine grain structure produced by severe plastic deformation: An overview / Y. Estrin, A. Vinogradov // International Journal of Fatigue. – 2010. – V. 32. – P. 898–907.

53. Markushev, M.V. Structure and mechanical properties of commercial Al-Mg 1560 alloy after equal-channel angular extrusion and annealing / M.V. Markushev, M.Yu. Murashkin // Materials Science and Engineering A. – 2004. – V. 367. – P. 234-242.

54. Бродова, И.Г. Эволюция структуры и фазового состава быстрозакристаллизованных Al–Mg–Mn–Sc–Zr сплавов при деформации в наковальне Бриджмена / И.Г. Бродова, И.Г. Ширинкина, О.В. Антонова, А.В. Чиркова, С.В. Добаткин, В.В. Захаров // Деформация и разрушение материалов. – 2009. – № 4. – С. 25-32.

55. Мурашкин, М.Ю. Особенности структуры и механические свойства алюминиевого сплава 1570, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением / М.Ю. Мурашкин, А.Р. Кильмаметов, Р.З. Валиев // Физика металлов и металловедение. – 2008. – Т. 106. – № 1. – С. 1-8.

56. 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.

57. Крымский, С.В. Влияние кручения под высоким давлением на первичные фазы высокопрочного алюминиевого сплава / С.В. Крымский, Д.К. Никифорова, М.Ю. Мурашкин, М.В. Маркушев // Перспективные материалы. – 2011. – № 12. – С. 387-391.

58. Шаршагин, Н.А. Динамическое деформационное старение при обработке давлением алюминиевых сплавов / Н.А. Шаршагин, Ю.М. Вайнблат // Технологии легких сплавов. – 1999. – № 1-2. – С. 61-66.

59. Roven, H.J. Dynamic precipitation during severe plastic deformation of an Al-Mg-Si aluminium alloy / H.J. Roven, M. Liu, J.C. Werenskiold // Materials science and engineering A. – 2008. – V. 483-484. – P. 54-58.

60. Мурашкин, М.Ю. Особенности структуры и механические свойства алюминиевого сплава 6061, подвергнутого обработке равноканальным угловым прессованием в параллельных каналах / М.Ю. Мурашкин, Е.В. Бобрук, А.Р. Кильмаметов, Р.З. Валиев // Физика металлов и металловедение. – 2009. – Т. 108. – № 4. – С. 439-447.

61. Мазилкин, А.А. Структурные изменения в алюминиевых сплавах при интенсивной пластической деформации / А.А. Мазилкин, Б.Б. Страумал, С.Г. Протасова, О.А. Когтенкова, Р.З. Валиев // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – № 5. – С. 824-829.

62. 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.

63. Хачатурян, А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / А.Г. Хачатурян. – М.: Наука, 1974.–384 с.

64. Panigrahi, S.K. Development of ultrafine-grained Al 6063 alloy by cryorolling with the optimized initial heat treatment conditions / S.K. Panigrahi, R. Jayaganthan // *Materials & Design*. – 2011. – V. 32. – P. 2172-2180.

65. Ракин, В.Г. Влияние пластической деформации на устойчивость частиц распада в сплаве алюминий-медь / В.Г. Ракин, Н.Н. Буйнов // *Физика металлов и металловедение*. – 1961. – Т.11. – № 1. – С. 59-73.

66. Deschamps, A. Low temperature dynamic precipitation in a supersaturated Al-Zn-Mg alloy and related strain hardening / A. Deschamps M. Niewczas, F. Bley, Y. Brechet, D. Embury, L. Lesinq, F. Livet // *Philosophical Magazine*. – 1999. V. 79. –P. 2485–2504.

67. Сагарадзе, В.В. Низкотемпературное деформационное растворение интерметаллидных фаз $\text{Ni}_3\text{Al}(\text{Ti}, \text{Si}, \text{Zr})$ в Fe-Ni сплавах с ГЦК-решеткой / В.В. Сагарадзе, В.А. Шабашов, Т.М. Лапина // *Физика металлов и металловедение*. – 1994. – Т.78. – № 6. – С. 49-61.

68. Шабашов, В.А. Мессбауэровское исследование кинетики деформационного растворения интерметаллидов в аустените Fe-Ni-Ti / В.А. Шабашов, В.В. Сагарадзе, С.В. Морозов // *Металлофизика*. – 1990. – Т.12. – №4. – С. 107-114.

69. Сагарадзе, В.В. Растворение сферических и пластинчатых интерметаллидов в Fe-Ni-Ti аустенитных сплавах при холодной пластической деформации / В.В. Сагарадзе, С.В. Морозов, В.А. Шабашов / *Физика металлов и металловедение*. – 1988. – Т.66. – № 2. – С. 328-338.

70. Бродова, И.Г. Образование ультрадисперсной структуры в быстрозакристаллизованном Al сплаве с цирконием под воздействием интенсивной пластической деформации / И.Г. Бродова, В.В. Столяров, А.Б. Манухин // *Физика металлов и металловедение*. – 2001. – Т. 91. – С. 68-74.

71. Senkov, O.N. Microstructure of Al-Fe alloys subjected to severe plastic deformation / O.N. Senkov, F.H. Froes, V.V. Stolyarov // *Scripta Materialia*. – 1998. – V. 38. – P.1511-1516.

72. Murayama, M. Microstructure of two-phase Al-1.7at% Cu alloy deformed by equal-channel angular pressing / M. Murayama, Z. Horita, K. Hono // *Acta Materialia*. – 2001. – V. 49. – P. 21-29.

73. Lee, Y.B. Effect of annealing temperature on tensile behavior of 5052 Al alloy deformed at cryogenic temperature / Y.B. Lee, D.H. Shin, W.J. Nam // *Journal of materials science*. – 2005. – V. 40. – P. 1313-1315.

74. Gang, U.G. The evolution of microstructure and mechanical properties of a 5052 aluminium alloy by the application of cryogenic rolling and warm rolling / U.G. Gang, S.H. Lee, W. J. Nam // *Materials Transactions*. – 2009. – V. 50. – P. 82–86.

75. Lee, Y.B. Effect of annealing temperature on microstructures and mechanical properties of a 5083 Al alloy deformed at cryogenic temperature / Y.B. Lee, D.H. Shin, K.T. Park, W.J. Nam // *Scripta Materialia*. – 2004. – V. 51. – P. 355–359.

76. Song, H.R. Mechanical properties of ultrafine grained 5052 Al alloy produced by accumulative roll-bonding and cryogenic rolling / H.R. Song, Y.S. Kim, W.J. Nam // *Metals and Materials International*. – 2006. – V. 12. – P. 7-12.

77. Lee, Y.B. Effect of deformation temperature on the formation of ultrafine grains in the 5052 Al alloy / Y.B. Lee, D.H. Shin, W.J. Nam // *Metals and Materials International*. – 2004. – V. 10. – P. 407-410.

78. Niranjani, V.L. Development of high strength Al-Mg-Si AA6061 alloy through cold rolling and ageing / V.L. Niranjani, K.C.H. Kumar, V.S. Sarma // *Materials Science and Engineering A*. – 2009. – V. 515. – P. 169-174.

79. Valiev, R.Z. On the origin of the extremely high strength of ultrafine-grained Al alloys produced by severe plastic deformation / R.Z. Valiev, N.A. Enikeev, M.Yu. Murashkin, V.U. Kazykhanov, X. Sauvage // *Scripta Materialia*. – 2010. – V. 63. – P. 949–952.

80. Panigrahi, S.K. A study on the mechanical properties of cryorolled Al–Mg–Si alloy / S.K. Panigrahi, R. Jayaganthan // *Materials Science and Engineering A*. – 2008. – V. 480. – P. 299-305.

81. Гиндин, И.А. Исследование дефектной структуры поликристаллического алюминия после низкотемпературной прокатки и отжига /

И.А. Гиндин, Я.Д. Стародубов, В.М. Мацевитый, И.Ф. Борисова, В.К. Аксенов // Физика металлов и металловедение. – 1973. – Т. 35. – № 6. – С. 1256-1263.

82. Гиндин, И.А. О низкотемпературной рекристаллизации меди, прокатанной при 77 и 20°К / И.А. Гиндин, Б.Г. Лазарев, Я.Д. Стародубов, М.Б. Лазарева // Доклады Академии наук СССР. – 1966. – Т. 171. – № 3. – С. 552-554.

83. Гарбер, Р.И. Программирование упрочнения технического железа / Р.И. Гарбер, И.А. Гиндин, Б.Г. Лазарев, И.М. Неклюдов // Физика металлов и металловедение. – 1963. – Т.15. – № 6. – С. 909-913.

84. Гиндин, И.А. Дефектная структура монокристаллов ниобия, деформированных прокаткой при 77 К / И.А. Гиндин, В.К. Аксенов, В.М. Мацевитый, Я.Д. Стародубов // Физика металлов и металловедение. – 1973. – Т. 35. – № 3. – С. 1084-1090.

85. Konkova, T. Microstructural response of pure copper to cryogenic rolling / T. Konkova, S. Mironov, A. Korznikov, S.L. Semiatin // Acta Materialia. – 2010. – V. 58. – P. 5262-5273.

86. Konkova, T. Microstructure instability in cryogenically deformed copper / T. Konkova, S. Mironov, A. Korznikov, S.L. Semiatin // Scripta Materialia. – 2010. – V. 63. – P. 921-924.

87. Беляев, А.И. Металловедение алюминия и его сплавов: справ. изд. / А.И. Беляев, О.С. Бочвар, Н.Н. Буйнов, Н.И. Колобнев, А.А. Колпачев, Л.А. Костюков, К.С. Походаев, О.Г. Сенаторова, Р.Р. Романова, Е.А. Ткаченко, И.Н. Фридляндер. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1983. – 280 с.

88. Келли А., Дисперсионное твердение; пер. с англ. /А. Келли, Р. Николсон; под ред. Гордиенко Л.К., Власовой Е.Н. – М. Металлургия, 1966. – 300 с.

89. Sha, G. Influence of equal-channel angular pressing on precipitation in an Al–Zn–Mg–Cu alloy / G. Sha, Y.B. Wang, X.Z. Liao, Z.C. Duan, S.P. Ringer, T.G. Langdon // Acta Materialia. – 2009. – V. 57. – P. 3123–3132.

90. Xu, X.Ch. Evolution of precipitates of Al-Cu alloy during equal-channel angular pressing at room temperature / X.Ch. Xu, Zh.Yi. Liu, Y.T. Li, P. Dang, S.M.

Zeng // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2008. – V. 18. – P. 1047-1052.

91. Panigrahi, S.K. Effect of cryorolling on microstructure of Al–Mg–Si alloy / S.K. Panigrahi, R. Jayaganthan, V. Chawla // Materials Letters. – 2008. – V. 62. – P. 2626–2629.

92. Panigrahi, S.K. Development of ultrafine grained Al–Mg–Si alloy with enhanced strength and ductility / S.K. Panigrahi, R. Jayaganthan // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 470. – P. 285–288.

93. Panigrahi, S.K. A DSC study on the precipitation kinetics of cryorolled Al 6063 alloy / S.K. Panigrahi, R. Jayaganthan, V. Pancholi, M. Gupta // Materials Chemistry and Physics. – 2010. – V. 122. – P. 188-193.

94. Huang, Y. The formation of nanograin structures and accelerated room-temperature theta precipitation in a severely deformed Al–4 wt. % Cu alloy // Y. Huang, J.D. Robson, P.B. Prangnell // Acta Materialia. – 2010. – V. 58. – P. 1643–1657.

95. Apps, P.J. The effect of dispersoids on the grain refinement mechanisms during deformation of aluminium alloys to ultra-high strains / P.J. Apps, M. Berta, P.B. Prangnell // Acta Materialia. – 2005. – V. 53. – P. 499-511.

96. Liddicoat, P.V. 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 Communication. – 2010. – V. 63. – P. 1-7.

97. Ferragut, R. Chemistry of grain boundary environments in nanocrystalline Al / R. Ferragut, P.V. Liddicoat, X.Zh. Liao, Y.H. Zhao, E.J. Lavernia, R.Z. Valiev, A. Dupasquier, S.P. Ringer // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V. 495. – P. 391-393.

98. Kumar, K.S. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys / K.S. Kumar, H.V. Swygenhoven, S. Suresh // Acta Materialia. – 2003. – V. 51. – P. 5743–5774.

99. Choi, H.H.J. Tensile behavior of bulk nanocrystalline aluminum synthesized by hot extrusion of ball-milled powders / H.H.J. Choi, S.W. Lee, J.S. Park, D.H. Bae // Scripta Materialia. – 2008. – V. 59. – P. 1123–1126.

100. Krasilnikov, N. Tensile strength and ductility of ultra-fine-grained nickel processed by severe plastic deformation / N. Krasilnikov, W. Lojkowski, Z. Pakiela, R. Valiev // *Materials Science and Engineering A*. – 2005. – V. 397. – P. 330–337.

101. Valiev, R.Z. Towards superstrength of nanostructured metals and alloys, produced by SPD / R.Z. Valiev, N.A. Enikeev, T.G. Langdon // *Kovove Materialy*. – 2011. – V. 49. – P. 1-9.

102. Panigrahi, S.K. Development of ultrafine grained high strength age hardenable Al 7075 alloy by cryorolling / S.K. Panigrahi, R. Jayaganthan // *Materials & Design*. – 2011. – V. 32. – P. 3150-3160.

103. Jayaganthan, R. Microstructure and texture evolution in cryorolled Al 7075 alloy / R. Jayaganthan, H.G. Brokmeier, B. Schwebke, S.K. Panigrahi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 496. – P. 183–188.

104. Chinh, N.Q. Developing a strategy for the processing of age-hardenable alloys by ECAP at room temperature / N.Q. Chinh, J. Gubicza, T. Czeppe, J. Lendvai, Ch. Xu, R.Z. Valiev, T.G. Langdon // *Materials Science and Engineering A*. – 2009. – V. 516. – P. 248–252.

105. Duan, Z.C. Developing processing routes for the equal-channel angular pressing of age-hardenable aluminum alloys / Z.C. Duan, N.Q. Chinh, C. Xu, T.G. Langdon // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2010. – V. 41. – P. 802-809.

106. Venkateswarlu, K. On the feasibility of using a continuous processing technique incorporating a limited strain imposed by ECAP / K. Venkateswarlu, M. Ghosh, A.K. Ray, C. Xu, T.G. Langdon // *Materials Science and Engineering A*. – 2008. – V. 485. – P. 476–480.

107. Cepeda-Jiménez, C.M. Mechanical properties at room temperature of an Al–Zn–Mg–Cu alloy processed by equal channel angular pressing / C.M. Cepeda-Jiménez, J.M. García-Infanta, O.A. Ruano, F. Carreño // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – P. 8649–8656.

108. El-Danaf, E.A. Mechanical properties, microstructure and texture of single pass equal channel angular pressed 1050, 5083, 6082 and 7010 aluminum alloys with different dies / E.A. El-Danaf // *Materials & Design*. – 2011. – V. 32. – P. 3838–3853.

109. Kim, W.J. Microstructure of the post-ECAP aging processed 6061 Al alloys / W.J. Kim, J.Y. Wang // *Materials Science and Engineering A*. – 2007. – V. 464. – P. 23–27.
110. Ashby, M.F. The deformation of plastically non-homogeneous materials / M.F. Ashby // *Philosophical Magazine*. – 1970. – V. 21. – P. 399–424.
111. Вассерман, А.М. Методы контроля и исследования легких сплавов: справочник / А.М. Вассерман, В.А. Данилкин, О.С. Коробов, В.Г. Кудряшов, Н.М. Наумов, В.М. Поляков, В.С. Синявский, Г.И. Фридман, С.С. Хаюров. – М.: Металлургия, 1985.–510 с.
112. Kishkina, S.I. Structural features of growth of short cracks in a high-strength steel / S.I. Kishkina, K.G. Manaeva, N.V. Guk // *Materials Science*. – 1992. – V. 27. – P. 471-476.
113. Starke, E.A. Application of modern aluminum alloys to aircraft / E.A. Starke, J.T. Staley // *Progress in Aerospace Science*. – 1996. – V. 32. – P. 131-172.
114. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. 2-е изд. перераб. и доп. / В.С. Синявский, В.Д. Вальков, В.Д. Калинин. – М.: Металлургия, 1986.–386 с.
115. AluMATTER [Электронный ресурс] / European Aluminium Association; ред. С. Leroy ; Web-мастер А. Green — Электрон. дан. — Liverpool. : University of Liverpool, 2010 — Режим доступа: <http://aluminium.matter.org.uk/aluselect/default.asp>, свободный. — Загл. с экрана. — Яз. англ., нем., фр., нидерл.
116. Beaunier, L. Corrosion of grain boundaries: initiation processes and testing / L. Beaunier // *Journal de Physique Colloques*. – 1982. – V. 43. – P. 271-282.
117. Ralston, K.D. Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals / K.D. Ralston, N. Birbilis, C.H.J. Davies // *Scripta Materialia*. – 2010. – V. 63. – P. 1201-1204.
118. Ralston, K.D. Effect of grain size on corrosion of high purity aluminium / K.D. Ralston, D. Fabijanic, N. Birbilis // *Electrochimica Acta*. – 2011. – V. 56. – P. 1729–1736.

119. Wei, W. Corrosion and tensile behaviors of ultra-fine grained Al–Mn alloy produced by accumulative roll bonding / W. Wei, K.X. Wei, Q.B. Du // *Materials Science and Engineering A*. – 2007. – V. 454–455. – P. 536–541.

120. Sharma, M.M. Pitting and stress corrosion cracking susceptibility of nanostructured Al-Mg alloys in natural and artificial environments / M.M. Sharma, C.W. Ziemian // *Journal of materials engineering and performance*. – 2008. – V. 17. – P. 870-878.

121. Naeini, M.F. On the chloride-induced pitting of ultra fine grains 5052 aluminum alloy produced by accumulative roll bonding process / M.F. Naeini, M.H. Shariat, M. Eizadjou // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – P. 4696–4700.

122. Hockauf, M. Mechanical properties and corrosion behaviour of ultrafine-grained AA6082 produced by equal-channel angular pressing / M. Hockauf, L.W. Meyer, D. Nickel, G. Alisch, T. Lampke, B. Wielage, L. Krüger // *Journal of Materials Science*. – 2008. – V. 43. – P. 7409-7417.

123. Chung, M.K. Effect of the number of ECAP pass time on the electrochemical properties of 1050 Al alloys / M.K. Chung, Y.S. Choi, J.G. Kim, Y.M. Kim, J.Ch. Lee // *Materials Science and Engineering A*. – 2004. – V. 366. – P. 282–291.

124. Balyanov, A. Corrosion resistance of ultra fine-grained Ti / A. Balyanov, J. Kutnyakova, N.A. Amirkhanova, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, X.Z. Liao, Y.H. Zhao, Y.B. Jiang, H.F. Xu, T.C. Lowe, Y.T. Zhu // *Scripta Materialia*. – 2004. – V. 51. – P. 225–229.

125. Miyamoto, H. Corrosion of ultra-fine grained copper fabricated by equal-channel angular pressing / H. Miyamoto, K. Harada, T. Mimaki, A. Vinogradov, S. Hashimoto // *Corrosion Science*. – 2008. – V. 50. – P. 1215-1220.

126. Peguet, L. Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steels / L. Peguet, B. Malki, B. Baroux // *Corrosion Science*. – 2007. – V. 49. – P. 1933–1948.

127. Brunner, J.G. Localized corrosion of ultrafine-grained Al–Mg model alloys / J.G. Brunner, J. May, H.W. Höppel, M. Göken, S. Virtanen // *Electrochimica Acta*. – 2010. – V. 55. – P. 1966–1970.

128. Амирханова, Н.А. Влияние равноканального углового прессования на коррозионное поведение ультрамелкозернистых материалов: никеля, алюминиевых сплавов, титанового сплава ВТ 1-0, магниевого сплава и УМЗ меди, полученной по различным маршрутам / Н.А. Амирханова, Р.З. Валиев, И.В. Александров, Р.К. Исламгалиев, Ю.Б. Кутнякова, С.Л. Адашева, Е.Ю. Черняева, А.Г. Бабянов, А.Т. Даутова, Р.Р. Хайдаров // *Вестник УГАТУ*. – 2006. – Т. 7. – № 3. – С. 42-51.

129. Tsai, T.C. Role of grain size on the stress corrosion cracking of 7475 aluminum alloys / T.C. Tsai, T.H. Chuang // *Materials Science and Engineering A*. – 1997. – V. 225. – P. 135–144.

130. Rangaraju, N. Effect of cryorolling and annealing on microstructure and properties of commercially pure aluminium / N. Rangaraju, T. Raghuram, B.V. Krishna, K.P. Rao, P. Venugopal // *Materials Science and Engineering A*. – 2005. – V. 398. – P. 246–251.

131. Krishna, K.G. Localized corrosion of an ultrafine grained Al–4Zn–2Mg alloy produced by cryorolling / K.G. Krishna, K. Sivaprasad, T.S.N.S. Narayanan, K.C. H. Kumar // *Corrosion Science*. – 2012. – V. 60. – P. 82-89.

132. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо. – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.

133. Алиева, С.Г. Промышленные алюминиевые сплавы: справ. изд. / Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарцумян С.М. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1984. – 528 с.

134. Салтыков, С.А. Стереометрическая металлография / С.А. Салтыков. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1970. – 376 с.

135. Humphreys, F.J. Grain and subgrain characterization by electron backscatter diffraction / F.J.Humphreys // *Journal of Materials Science*. – 2001. – V. 18. – P. 3833-3854.

136. Humphreys, F.J. Characterization of fine-scale microstructures by electron backscatter diffraction (EBSD) / F.J. Humphreys // *Scripta Materialia*. – 2004. – V. 51. – P. 771-776.

137. Метод дифракции отраженных электронов в материаловедении; под ред. Шварца А., Кумара М., Адамса Б., Филда Д. – М.: Техносфера, 2014.–544 с.

138. Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld // *Journal of Applied Crystallography*. – 1969. – V. 2. – P. 65–71.

139. MAUD [Электронный ресурс] / *Materials Analysis Using Diffraction*, ред. L. Lutterotti;— Электрон. дан. — Trento.: University of Trento, 2015 — Режим доступа: <http://maud.radiographema.com>, свободный. — Загл. с экрана. — Яз. англ.

140. ГОСТ 9.021-74 Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы ускоренных испытаний на межкристаллитную коррозию. – М.: Издательство стандартов, 1978.–4 с.

141. Крымский, С.В. Структура алюминиевого сплава Д16 криопрокатанного с различной степенью / С.В. Крымский, Е.В. Автократова, О.Ш. Ситдилов, А.В. Михайловская, М.В. Маркушев // *Физика металлов и материаловедение*. – 2015. – Т. 116. – № 7. – С. 714-723.

142. Автократова, Е.В. Особенности структуры алюминиевого сплава Д16, интенсивно деформированного при температуре жидкого азота / Е.В. Автократова, С.В. Крымский, М.В. Маркушев, О.Ш. Ситдилов // *Письма о материалах*. – 2011. – Т. 1. – № 2. – С. 92-95.

143. Крымский, С.В. К вопросу о наноструктурировании алюминиевого сплава Д16 с использованием криогенной деформации / С.В. Крымский, Е.В. Автократова, М.В. Маркушев, О.Ш. Ситдилов // *Перспективные материалы*. – 2011. – № 12. – С. 262-266.

144. Крымский, С.В. Твердость криопрокатанного и искусственно состаренного алюминиевого сплава Д16 / С.В. Крымский, Е.В. Автократова, О.Ш. Ситдилов, М.В. Маркушев // *Письма о материалах*. – 2012. – Т. 2. – № 1. – С. 45-48.

145. Krymskiy, S.V. Strength of cryorolled commercial heat hardenable aluminum alloy with multilevel nanostructure / S.V. Krymskiy, O.Sh. Sitdikov, E.V. Avtokratova, M.Yu. Murashkin, M.V. Markushev // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2012. – V. 31. – № 2. – P.145-150.

146. Крымский, С.В. Межкристаллитная коррозия алюминиевого сплава Д16 после криопрокатки и старения / С.В. Крымский, Е.В. Автократова, О.Ш. Ситдилов, М.В. Маркушев // *Письма о материалах*. – 2012. – Т. 2. – № 4. – С. 227-230.

147. Крымский, С.В. Об эффекте криодеформирования на сопротивление межкристаллитной коррозии алюминиевого сплава Д16 / С.В. Крымский, Е.В. Автократова, О.Ш. Ситдилов, М.В. Маркушев // *Перспективные материалы*. – 2013. – № 15. – С. 61-66.

148. Маркушев, М.В. Прочность и трещиностойкость криопрокатанного и состаренного алюминиевого сплава Д16 / М.В. Маркушев, Е.В. Автократова, С.В. Крымский, О.Ш. Ситдилов // *Перспективные материалы*. – 2013. – №15. – С. 74-78.

149. Крымский, С.В. Прочность и трещиностойкость криопрокатанного и состаренного алюминиевого сплава Д16 / С.В. Крымский, Е.В. Автократова, О.Ш. Ситдилов, М.В. Маркушев // *Вестник Тамбовского государственного университета*. – 2013. – Т. 18. – Вып. 4. – С. 1601-1602.

150. Avtokratova, E. Nanostructuring of 2XXX Aluminum Alloy Under Cryorolling to High Strains / S. Krymskiy, A. Mikhaylovskaya, O. Sitdikov, M. Markushev // *Materials Science Forum*. – 2016. – V. 838-839. – P. 367-372.

151. Беккерт, М. Справочник по металлографическому травлению; пер. с нем. / М. Беккерт, Х. Клемм. – М.: Металлургия, 1979.–336 с.

152. Kobayashi, C. Ultrafine grain development in copper during multidirectional forging at 195 K / C. Kobayashi, T. Sakai, A. Belyakov, H. Miura // *Philosophical Magazine Letters*. – 2007. – V. 87. – P. 751-766.

153. Gourdet, S. An experimental study of the recrystallization mechanism during hot deformation of aluminium / S. Gourdet, F. Montheillet // *Materials Science and Engineering A*. – 2000. – V. 283. – P. 274-288.
154. Gubicza, J. Microstructure of ultrafine-grained fcc metals produced by severe plastic deformation / J. Gubicza, N.Q. Chin, G. Krallics, I. Schiller, T. Ungar // *Current Applied Physics*. – 2006. – V. 6. – P. 194-199.
155. Zhang, K. Structural characterization of nanocrystalline copper by means of X-ray diffraction / K. Zhang, K. Lu, I.V. Alexandrov, R.Z. Valiev // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – V. 80. – P. 5617-5624.
156. Yin, J. Nanostructural formation of fine grained aluminium alloy by severe plastic deformation at cryogenic temperature / J. Yin, J. Lu, H. Ma, P. Zhang // *Journal of Materials Science*. – 2004. – V. 39. – P. 2851-2854.
157. Jazaeri, H. The transition from discontinuous to continuous recrystallization in some aluminium alloys: I – deformed state / H. Jazaeri, F.J. Humphreys // *Acta materialia*. – 2004. – V. 52. – P. 3239-3250.
158. Sakai, T. Dynamic recrystallization: mechanical and microstructural considerations / T. Sakai, J.J. Jonas // *Acta Metallurgica*. – 1984. – V. 32. – P. 189-209.
159. Sitdikov, O. Ultra fine-grain structure formation in an Al-Mg-Sc alloy during warm ECAP / O. Sitdikov, E. Avtokratova, T. Sakai, K. Tsuzaki // *Metals and Materials Transactions A*. – 2013. – V. 44. – P. 1087-1100.
160. Chen, Y. The influence of cryoECAP on microstructure and property of commercial pure aluminum / Y. Chen, Y. Li, L. He, Ch. Lu, H. Ding, Q. Li // *Materials Letters*. – 2008. – V. 62. – P. 2821–2824.
161. Krishna, K.G. Tensile behavior of ultrafine-grained Al-4Zn-2Mg alloy produced by cryorolling / K.G. Krishna, N. Singh, K. Venkateswarlu, K.C.H. Kumar // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2011. – V. 20. – P. 1569–1574.
162. Panigrahi, S.K. Effect of plastic deformation conditions on microstructural characteristics and mechanical properties of Al 6063 alloy / S.K. Panigrahi, R. Jayaganthan, V. Pancholi // *Materials and Design*. – 2009. – V. 30. – P. 1894–1901.

163. Markushev, M.V. Mechanical properties of submicrocrystalline aluminum alloys after severe plastic deformation by angular pressing / M.V. Markushev, M.Yu. Murashkin // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2000. – V. 90. – P. 506-515.

164. Liu, M. Structural characterization by high-resolution electron microscopy of an Al-Mg alloy processed by high-pressure torsion / M. Liu, H.J. Roven, M. Murashkin, R.Z. Valiev // *Materials Science and Engineering A*. – 2009. – V. 503. – P. 122-125.

165. Sitdikov, O. Microstructure behavior of Al-Mg-Sc alloy processed by ECAP at elevated temperature / O. Sitdikov, T. Sakai, E. Avtokratova // *Acta Materialia*. – 2008. – V. 56. – P. 821-834.

166. Panigrahi, S.K. Comparative study on mechanical properties of Al 7075 alloy processed by rolling at cryogenic temperature and room temperature / S.K. Panigrahi, R. Jayaganthan // *Materials Science Forum*. – 2008. – V. 584-586. – P. 734-740.

167. Berg, L.K. GP-zones in Al-Zn-Mg alloys and their role in artificial aging / L.K. Berg, J. Gjønnes, V. Hansen, X.Z. Li, M. Knutson-Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers, L.R. Wallenberg // *Acta Materialia*. – 2001. – V. 49. – P. 3443-3451.

168. Silcock, J.M. Structural aging characteristics of binary aluminum–copper alloys / J.M. Silcock, T.J. Heal, H.K. Hardy // *Journal of Institute of Metals*. – 1953-1954. – V. 82. – P. 239-248.

169. Mazurina, I. Partial grain refinement in Al-3%Cu alloy during ECAP at elevated temperatures / I. Mazurina, T. Sakai, H. Miura, O. Sitdikov, R. Kaibyshev // *Materials Transactions*. – 2009. – V. 50. – P. 101-110.

170. Бер, Л.Б. Диаграммы фазовых превращений алюминиевых сплавов систем Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si-Cu и Al-Mg-Li / Л.Б. Бер, Е.Я. Капусткин // *Физика металлов и металловедение*. – 2001. – Т. 92. – № 2. – С. 101-111.

171. Kim, W. J. Effect of aging treatment on heavily deformed microstructure of a 6061 aluminum alloy after equal channel angular pressing / J.K Kim, H.G Jeong, S.I Hong, Y.S Kim, W.J Kim // *Scripta Materialia*. – 2001. V. 45. – P. 901-907.