

# Особенности измельчения структуры алюминиевых сплавов с переходными металлами

Бродова И.Г., Ширинкина И.Г., Петрова А.Н.

E-mail: brodova@imp.uran.ru

Институт физики металлов УрО РАН, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

## Features of structure refinement of aluminium alloys with transition metals

Brodova I.G., Shirinkina I.G., Petrova A.N.

Institute of Metal Physics, Ural Division, Russian Academy of Sciences, 18 S. Kovalevskaya St., Yekaterinburg, 620990 Russia

Рассмотрены особенности формирования дисперсной структуры в Al сплавах с переходными металлами различных составов в литом и деформированном состояниях. Установлены закономерности деформационного поведения бинарных и многокомпонентных композиций, полученные методом динамического прессования и при кручении под высоким квазигидростатическим давлением.

**Ключевые слова:** алюминиевый сплав, интенсивная пластическая деформация, структура, фазовый состав, свойства.

The features of ultra-fine grained structure formation in different Al alloys with transition metals in cast and deformed states were studied. General trends in deformation behavior of binary and multicomponent compositions, obtained by dynamic channel-angular pressing and by torsion under high quasi-hydrostatic pressure were established.

**Keywords:** aluminum alloy, severe plastic deformation, structure, phase composition, properties.

### 1. Введение

Алюминиевые сплавы с переходными металлами (ПМ – Ti, Cr, Fe, Mn, Zr) занимают особое место среди сплавов на основе Al за счет ряда своих особенностей [1]. В частности, небольшие добавки Ti в количестве до 0,15%<sup>1</sup> вводят в деформируемые и литейные сплавы для измельчения зерна. Цирконий является сильным антирекристаллизатором. Дисперсоиды алюминидов ПМ, выделяющиеся при распаде пересыщенного алюминиевого раствора, увеличивают прочность и замедляют процессы роста зёрен [2]. Из-за низкого коэффициента диффузии ПМ в алюминиевой матрице, образование сильно пересыщенных твердых растворов затруднено, и в сплавах, содержащих 1-8 % ПМ, возможно только при быстрой закалке расплава. Такие композиции служат основой гранулируемых сплавов [2]. Кроме того, сплавы с повышенным содержанием ПМ используют в качестве тугоплавких лигатур при производстве литейных и деформируемых сплавов. Расплавы Al-ПМ характеризуются сильной химической и структурной неоднородностью в широком температурном интервале выше температуры ликвидус. Это позволяет применять температурно-временную обработку (ТВО) жидких сплавов в качестве эффективного способа регулирова-

ния структуры и свойств этих материалов [3]. В настоящее время для измельчения зерна Al сплавов широко применяют методы интенсивной пластической деформации (ИПД). Многочисленные работы в этой области показали их эффективность для широкого диапазона материалов, в которых создание микро-, субмикро- и наноструктур привело к существенному изменению физических и механических характеристик [4, 5].

Цель данной работы – показать, как, используя специфические свойства Al-ПМ сплавов в жидком и твердом состояниях, добиться создания мелкокристаллических материалов с разным масштабом структурных составляющих.

### 2. Материалы и методика эксперимента

В качестве материалов исследования использовали бинарные и тройные композиции на основе Al с ПМ, которые синтезировали в лабораторных условиях путем плавки под флюсом в шахтной печи и разливки в стальную кокиль (скорость охлаждения расплава  $v=100$  K/c). Их составы: Al-2%Zr, Al-5%Fe, Al-3%Cr, Al-2%Zr-1,5%Cr, Al-4%Mg-1,5%Mn с добавкой Zr и Sc. Быстрая закалка расплава осуществлялась центробежным литьем в щелевой медный кристаллизатор ( $v=10^3$ - $10^4$  K/c). Образцы имели форму дисков диаметром 80 мм и толщиной 1,0-

<sup>1</sup> Все концентрации указаны в % (масс.)

0,6 мм. Температуры литья выбирали в зависимости от режимов ТВО расплава. Перегрев расплава выше соответствующих температур ликвидуса  $\Delta t = 100 - 450^\circ\text{C}$ .

Для изучения фазовых и структурных превращений в условиях ИПД применяли два метода: метод динамического канально-углового прессования – ДКУП [6], и метод кручения под высоким квазигидростатическим давлением (КГД).

КГД быстрозакристаллизованных образцов диаметром 10 мм проводили в наковальнях Бриджмена со скоростью 1 об/мин при  $P=5$  ГПа и комнатной температуре<sup>1</sup>. Степень деформации определяли числом оборотов наковальни ( $n$ ), которые варьировали от 1 до 15. Такие условия нагружения обеспечивали истинную логарифмическую степень деформации  $\epsilon=3,8-7,2$ .

Исходными заготовками для ДКУП<sup>2</sup> служили образцы, диаметром 14 - 16 мм и длиной 60 - 65 мм, вырезанные из горячепрессованных прутков промышленных сплавов типа А3003 (система Al-Mn) и А7075 (система Al-Zn-Mg-Cu с добавками Zr и Cr) в отожженном состоянии.

Металлографические исследования образцов выполнены с помощью оптических микроскопов «МБС-9» и «Neophot-32». Количественные характеристики структурных компонентов сплава определяли с использованием стандартных методик. Измерение параметра решетки и фазовый анализ образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-3» в  $\text{Co K}_\alpha$  излучении. Расчёты осуществляли с помощью пакета программ «Profile». Микротвердость  $H_v$  измеряли на приборе «ПМТ-3» при нагрузке 0,2 Н (погрешность не превышала 10%). Электронно-микроскопические исследования выполняли на электронном просвечивающем микроскопе «JEM-200СХ». Размеры структурных составляющих деформированных образцов рассчитывали по темнопольным электронно-микроскопическим снимкам с помощью компьютерной программы «Siams-700». Измерения проводили по 20 снимкам, полученным при одном увеличении –  $\times 30000$ , погрешность составляла  $\pm 10$  нм. Для определения химического состава и морфологии структурных составляющих использовали сканирующий электронный микроскоп «Quanta-200» с приставкой EDAX.

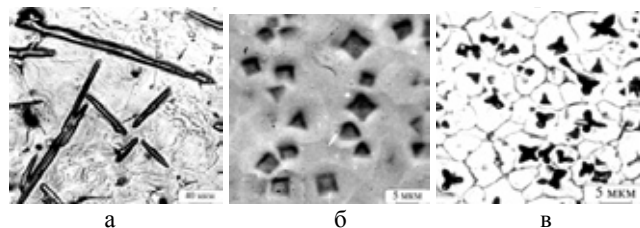
### 3. Температурно-временная обработка расплавов

Опираясь на экспериментальные данные структурно-чувствительных свойств жидких Al-ПМ сплавов (кинематическую вязкость и плотность), были разработаны режимы ТВО расплавов, которые позволили варьировать структуру быстро закристаллизованных сплавов заэвтектического (Al-Fe, Al-Sc) и заперитектического (Al-Ti, Al-Zr, Al-Cr-Zr) составов в широких пределах. Так, уже при кристаллизации со скоростями  $10^3$  К/с достигались большие переохлаждения расплава на фронте кристаллизации, и формировались метастабильные структуры [3]. В частности, аномально пересыщенные ПМ твердые растворы на основе Al, квазиэвтектики, ме-

тастабильные алюминиды ПМ и т.д. Особое место среди этих экспериментов занимают исследования по созданию эффективных лигатурных Al сплавов, содержащих в структуре метастабильные алюминиды Ti и Zr с кубической решеткой типа  $L1_2$ . После специального режима ТВО расплава материалы имеют размеры структурных составляющих микронного диапазона. Близкое структурное и размерное соответствие с решеткой алюминия и малые размеры интерметаллидов (1-2 мкм) вызывают сильный модифицирующий эффект (рис. 1). Применение таких быстрозакаленных лигатур при производстве ряда промышленных сплавов привело к значительному измельчению зерна и повышению содержания ПМ в сплавах, что, в конечном счете, проявилось в повышении временного сопротивления разрыву  $\sigma_B$  на 10-20% и технологической пластичности в 2 раза.

### 4. Обработка методами интенсивной пластической деформации

Для получения сплавов, с более мелким масштабом структурных составляющих, были применены два метода интенсивной пластической деформации: ДКУП и КГД. Первый обеспечивал создание субмикрострук-



**Рис. 1.** Эволюция структуры сплава Al-2% Zr в зависимости от условий кристаллизации: а –  $v=100$  К/с;  $Dt=150^\circ\text{C}$ ; б –  $v=104$  К/с;  $Dt=150^\circ\text{C}$ ; в –  $v=104$  К/с;  $Dt=400^\circ\text{C}$ .

лической (СМК) структуры с размером зерна от 200 до 500 нм, а второй – нанокристаллической (НК) структуры с размером зерна 35-100 нм.

При деформировании сплавов методом ДКУП, нагружение материалов происходит в сложных полях внешних воздействий (ударной волны и механического сдвига), при этом реализуются скорости деформации  $10^4 - 10^5 \text{ c}^{-1}$ .

В наших экспериментах скорость деформирования ( $V$ ) сплавов А3003 и А7075 составляла 80-350 м/с, а число циклов ( $N$ ) через два пересекающихся канала варьировалось от 1 до 4 [7, 8]. Изучение механизмов деформации и релаксации напряжений в объемных образцах осуществлялось методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) путем сравнения фазовых и структурных превращений до и после воздействия. Было установлено, что уже после 1-2 циклов ДКУП в материалах формируется структура с размером фрагментов  $< 500$  нм (СМК структура).

В термически неупрочняемом сплаве А3003 (исходная микротвердость  $H_v=450$  МПа) процесс образования СМК структуры носит циклический характер и осуществляется либо фрагментацией, либо динамической рекристаллизацией. Эксперименты ПЭМ показали, что при  $N \leq 2$ ,  $V \leq 300$  м/с, образование СМК структуры про-

<sup>1</sup> Эксперимент проведен в УГАТУ-ИФПМ (г.Уфа).

<sup>2</sup> Образцы получены в РФЯЦ-ВНИИТФ (г.Снежинск).

исходит путем фрагментации ячеек, за счет изгиба кристаллической решетки и ротационных мод деформации. Образованная таким механизмом структура состоит из кристаллитов, разделенных большеугловыми неравновесными границами и содержащих скопления решеточных дислокаций (Рис. 2а). При  $V \geq 300$  м/с и  $N \geq 4$  формирование СМК структуры происходит в результате протекания других процессов релаксации упругой энергии, а именно, динамического возврата и динамической рекристаллизации по непрерывному механизму. В этом случае СМК структура состоит из кристаллитов, разделенных большеугловыми равновесными границами, плотность решеточных дислокаций резко уменьшается

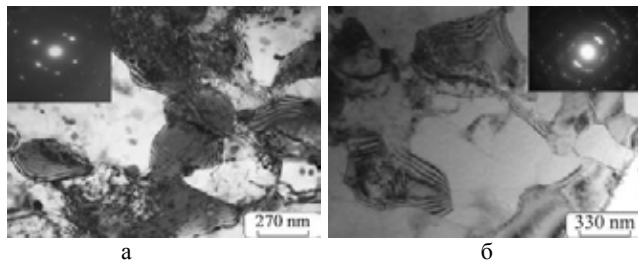


Рис. 2. Микроструктура сплава А3003 при  $V=150$  м/с,  $N=1$  (а) и  $V=300$  м/с,  $N=4$  (б).

(Рис. 2б). Уровень микроискажений решетки матрицы, определенный по уширению рентгеновской линии (331) Al матрицы, также падает.

Несмотря на разные пути измельчения структуры, средний размер кристаллитов оказался одинаков – 350–400 нм, а твердость материала по сравнению с отожжённым крупно кристаллическим состоянием увеличилась в 2–2,5 раза. Образование СМК структуры в объемных образцах положительным образом сказалось на их механических свойствах. Было установлено, что по сравнению с исходным отожженным состоянием значение временного сопротивления разрыву повышается в 1,5 раза, достигая значений  $\sigma_b$  после нагартовки, и сохраняется достаточно высокая пластичность ( $\delta=16\%$ ).

Другой сплав – сплав А7075 является сложнелегированным алюминиевым сплавом, основу которого составляет пересыщенный  $\alpha$ -твердый раствор с микротвёрдостью  $H_v=680$  МПа. Установлено, что рост твёрдорастворного упрочнения усиливает фрагментацию и инициирует формирование более дисперсной, чем в сплаве А3003, СМК структуры (200 нм) (Рис. 3а). Согласно результатам ПЭМ, после двух циклов ДКУП при  $V=150$  м/с наблюдается высокая плотность решеточных дислокаций и размытые неравновесные большеугловые границы, разделяющие отдельные кристаллиты с внутренним неоднородным контрастом (Рис. 3б).

Все вышеперечисленные характеристики структуры свидетельствуют о том, что в этом сплаве механизмом релаксации упругой энергии является пластическая деформация. В этом случае СМК структура с большеугловыми неравновесными границами образуется за счет кристаллографического сдвига, который осуществляется перемещением решеточных дислокаций, и последующего некристаллического сдвига – перемещения зернограницных дислокаций и дисклинаций. В отличие от сплава А3003, с ростом числа циклов ДКУП напри-

женно-деформированное состояние в сплаве А7075 сохраняется. Возможной причиной отсутствия признаков динамической рекристаллизации является блокировка границ интерметаллидной фазой  $MgZn_2$  и алюминидов ПМ.

Учитывая высокую производительность метода ДКУП, а также возможность эффективного измельчения структуры и повышения прочностных характери-

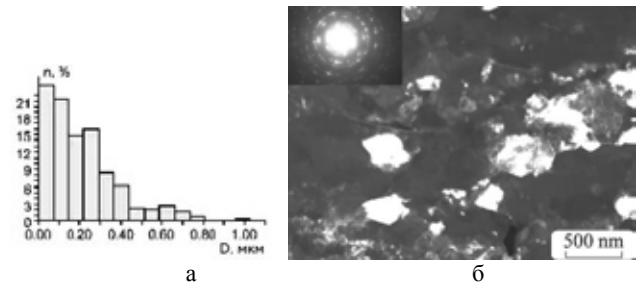


Рис. 3. Распределение размеров фрагментов структуры по количеству (а) и темнопольное изображение микроструктуры сплава А7075 при  $N=2$ ,  $V=150$  м/с (б).

стик объемных материалов, можно считать, что такой способ имеет большой потенциал для практического использования.

Наноструктурное состояние с размером зерен менее 100 нм, было получено только при высоких степенях деформации, реализуемых при КГД. При изучении деформационного поведения бинарных и тройных Al-ПМ сплавов были выявлены следующие закономерности. Установлено, что при КГД протекают три конкурирующие между собой процесса: фрагментация структурных составляющих, деформационное растворение алюминидов ПМ и образование пересыщенных Al твердых растворов [9, 10].

Многоплановые исследования методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции показали, что после деформации кручением ( $e=4,5-6,0$   $n=3-5$ ) достигается предельный средний размер зерен, который в зависимости от состава сплава, колеблется от сотен до десятков нанометров. Так, в бинарных композициях минимальный средний размер кристаллитов составил 150 мкм, в тройном Al-Cr-Zr сплаве – 70 мкм, в Al-Mg-Mn сплавах, легированных Zr, – 60 нм, а при добавлении Sc – 35 нм. Следовательно, повышение твердости основы путем дополнительного легирования тугоплавкими металлами стимулирует формирование наномасштабных элементов структуры [11].

Такое структурное состояние обеспечивает высокие значения твердости НК материалов. Она достигает 1,8–2,5 ГПа, что в 2,5–3 раза превышает микротвердость матрицы в быстрозакаленном состоянии и в 5 раз – в литом сплаве. В отличие от Al-Zn и Al-Mg сплавов, в которых при КГД наблюдается деформационное старение и формируется более стабильное, чем до деформации, состояние [12], алюминиевые сплавы, легированные тугоплавкими металлами (Mn, Zr, Sc, Cr), демонстрируют другое деформационное поведение. Образовавшиеся в результате комплексной обработки (быстрой закалки и КГД) аномально пересыщенные твердые растворы на основе алюминия являются достаточно устойчивыми в

процессе деформационного цикла и, несмотря на наличие дефектов (неравновесных вакансий и дислокаций), не распадаются на равновесные фазы и замедляют процесс рекристаллизации. Структура быстрозакаленных сплавов после КГД характеризуется высокой плотностью дислокаций, которые в основном сконцентрированы в неравновесных размытых границах микрокристаллитов [9-11].

Проведено сравнение и выявлены особенности деформационного поведения метастабильных и стабильных алюминидов ПМ, находящихся в окружении пластичной Al – матрицы. Установлено, что кинетика деформационного растворения алюминидов зависит от их размеров и типа кристаллической решетки. Быстрее всего, при  $n=1$  ( $e=4,5$ ) растворяются метастабильные фазы с кубической решеткой ( $Al_3Zr$ ,  $Al_3Sc$ ), несколько хуже, при  $n=2-5$  ( $e=5,1-5,8$ ) – интерметаллиды с орторомбической решеткой ( $Al_6Fe$ ) и труднее всего, при  $n>5$  ( $e>5,8$ ) – кристаллы с моноклинной решеткой ( $Al_7Cr$ ). Методами рентгеновского анализа обнаружено, что комплексная обработка сплавов в жидком и твердом состояниях (перегрев, быстрая закалка расплава и КГД) повышает степень пересыщения Al-твердого раствора переходными металлами относительно равновесного состояния в 3-10 раз.

Изучена последовательность пост деформационных явлений (возврата, старения и рекристаллизации) в быстрозакалённых сплавах с Cr, Zr и Fe при низкотемпературном отжиге. Установлено, что процесс старения «накладывается» на процесс возврата и за счет эффекта дисперсионного твердения компенсирует потерю упрочнения материала, которая неизбежна при релаксации внутренних напряжений, связанной с нагревом. Определена температурная граница стабильности НК состояния, которая для сплавов Al-ПМ составляет ~ 0,5 Тпл., что на 0,1-0,2 Тпл. выше, чем для промышленных алюминиевых сплавов. Высокая термическая устойчивость наноструктурных сплавов обусловлена блокировкой большеугловых границ зёрен алюминидами, которые образуются при старении или сохраняются при КГД.

Результаты, полученные на модельных Al-ПМ сплавах, были дополнены исследованиями фазовых и структурных превращений при кручении промышленного сплава А7075.

Образцы были вырезаны из термообработанного по режиму T1(закалка и старение) и отожженного прутка и имели субзеренную структуру Al матрицы с интерметаллидами  $MgZn_2$  и алюминидами ПМ (Mn, Fe, Cr). Исследования показали, что при КГД с  $e=5,5-6,4$  формируется НК состояние с размером зерен 80-55 нм, соответственно. В процессе КГД наблюдается растворение интерметаллидов стабильной фазы  $MgZn_2$  с последующим выделением из пересыщенного Al твердого раствора дисперсной метастабильной упрочняющей фазы  $\eta'$ . Наличие в структуре алюминидов ПМ препятствует процессу динамической рекристаллизации, и образование НК структуры происходит сдвиговым и ротационным механизмами деформации. С ростом степени деформации  $e>6,4$ , наблюдается деформационное растворение алюминидов ПМ, и в материале активизирует-

ся процесс роста зерен, и их средний размер увеличивается до 115 нм.

## 5. Заключение

Из анализа представленных экспериментальных данных следует, что, воздействуя на жидкие и твердые Al сплавы с ПМ, можно измельчить зеренную структуру в широком диапазоне размеров, а именно, от десятков микрон до десятков нанометров. Для получения в литых сплавах микроструктуры с 5-10 мкм зерном целесообразна комплексная обработка расплава, заключающаяся в его нагреве до определенной по политерме вязкости температуры, выдержке и быстрой закалке со скоростью  $10^3$  К/с. Для создания СМК структуры в объемных образцах эффективно применять метод ДКУП. Нанокристаллическое состояние достигается только при ИПД методом сдвига при КГД.

*Авторы выражают благодарность Яблонских Т.И. и Астафьеву В.В. за помощь в проведении металлографического анализа.*

*Электронномикроскопические исследования выполнены в отделе электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрО РАН «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов». Работа выполнена по программе Президиума РАН «Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий и физика сильно сжатого вещества» (проекты № 09-П-2-1017) и проекта РФФИ № 11-03-00047.*

## Литература

1. V.I. Elagin. Alloying of deformed Al alloys with transition metals. Moskva Metallurgiya (1975) 248 p. (in Russian)
2. V.I. Dobatkin, V.I. Elagin, V.M. Fedorov. Izvestiya AN SSSR. Metalli. 3, 93 (1983). (in Russian)
3. I.G. Brodova, P.S. Popel. G.I. Eskin. Liquid metal processing: Application to Aluminum Alloy Production. New York Taylor and Francis (2002) 269 p.
4. R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita et. al. Jom. 4, 33 (2006).
5. M.Yu. Murashkin, M.V. Markushev, Yu.V. Ivanisenko, R.Z. Valiev. Sol. State Phenomena. 114, 91 (2006).
6. E.V. Shorokhov, I.N. Zhgilev, and R.Z. Valiev. RF Patent No. 2283717. Byull. Izobret. 26 (2006). (in Russian)
7. I.G. Brodova, I.G. Shirinkina, O.V. Antonova, E.V. Shorokhov, I.I. Zhgilev. Mat. Sci. Eng. A 503, 103 (2009).
8. I.G. Brodova, I.G. Shirinkina, T.I. Yablonskikh, V.V. Astaf'ev, E.V. Shorokhov, I.N. Zhgilev. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 73, 1257 (2009).
9. I.G. Brodova, T.I. Yablonskikh, D.V. Bashlikov Phys. Met. Metallogr. 94, 882 (2002).
10. I.G. Brodova, I.G. Shirinkina, O.V. Antonova Physics of Metals and Metallography. 104, 281 (2007).
11. I.G. Brodova, I.G. Shirinkina. Deformatziya i Razrushenie 7, 21 (2009). (in Russian)
12. A.A. Mazilkin, B.B. Straumal, S.G. Protasov. Fizika Tverdogo Tela. 49, 824 (2007). (in Russian)