

Структурные изменения в алюминиевых сплавах при интенсивной пластической деформации

© А.А. Мазилкин, Б.Б. Страумал, С.Г. Протасова, О.А. Когтенкова, Р.З. Валиев

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: mazilkin@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 11 сентября 2006 г.)

Исследовались структура и фазовый состав сплавов Al–Zn, Al–Mg и Al–Mg–Zn в состоянии до и после интенсивной пластической деформации. Деформация осуществлялась методом кручения под высоким давлением с истинной деформацией ~ 6 . Установлено, что в результате интенсивной пластической деформации размер зерен Al, Zn, а также обнаруженных в структуре β и τ фаз значительно уменьшается, достигая нанометрического размера. При этом пересыщенный твердый раствор Zn в Al полностью распадается, достигая равновесного состояния, соответствующего комнатной температуре. Распад менее выражен для сплавов, содержащих магний. На основе полученных экспериментальных данных сделан вывод о возможных механизмах этого процесса. Измерение микротвердости выявило разупрочнение исследуемых сплавов в результате деформации, связанное с распадом пересыщенного твердого раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 06-02-32875, 05-02-16528) и INTAS (гранты N 03-51-3779, 05-109-4951).

PACS: 61.82.Bg, 66.30.Jt, 62.20.Fc

1. Введение

В последнее время получение материалов с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой является одним из новых и перспективных путей улучшения их свойств. Обладая, например, повышенной по сравнению с обычными крупнокристаллическими материалами прочностью, они способны сохранять высокий уровень пластичности. Среди способов получения УМЗ материалов выделяются методы интенсивной пластической деформации (ИПД), такие как равноканальное угловое прессование и кручение под высоким давлением. По сравнению с обычно используемыми технологиями деформационной обработки материалов (прокатка, экструзия) методы ИПД позволяют получить объемные наноструктурные материалы, которые невозможно изготовить путем обычной термомеханической обработки. В качестве примеров можно привести получение пересыщенных сплавов Al–Fe [1], разупорядочение или даже аморфизацию интерметаллидов [2]. Однако до сих пор не до конца выяснен ряд вопросов о роли процессов, сопровождающих ИПД, в частности диффузии. Поскольку в результате больших пластических деформаций в материале образуется множество дефектов, можно сделать предположение, что даже при некоторых температурах одновременно с деформацией могут проходить процессы возврата.

Цель настоящей работы — изучение вклада процессов, контролируемых диффузией, в формирование структуры и свойств сплавов на основе Al: Al–Mg, Al–Zn и Al–Mg–Zn при ИПД. Выбор этих систем обусловлен в первую очередь тем, что они являются основой многих промышленных сплавов, в том числе и сверхпластичных. Важно также, что в литературе имеется много данных по диффузионным характеристикам для этих систем, в том числе и в зависимости от давления [3,4].

2. Методика эксперимента

Методом индукционной плавки в вакууме были выплавлены семь алюминиевых сплавов: пять двойных (с 10, 20 и 30% Zn и 5 и 10% Mg) и два тройных (2% Mg, 5% Zn и 4% Mg, 10% Zn); здесь и далее состав сплавов указан в весовых процентах. Для изготовления сплавов использовались высококачественные компоненты (5N5 Al, 5N Zn и 4N5 Mg). Образцы сплавов в виде дисков толщиной 0.3 mm и диаметром 10 mm деформировались при комнатной температуре по методу кручения под высоким давлением [5]. Образец помещался между двух пуансонов: вращающегося нижнего и неподвижного верхнего. Приложенное давление составляло 5 GPa. Степень деформации определялась числом оборотов пуансона N ($N = 0.5, 1, 2, 5$). При этом истинная логарифмическая степень деформации $\gamma = \ln(2\pi RN/l) \approx 6$ (здесь R и l — радиус и толщина образца соответственно, а $N = 5$), время деформации составляло 300 s. Температура образца при деформации с учетом большой массы пуансонов и их высокой теплопроводности не поднималась выше 50°C [5].

Образцы сплавов в состоянии до и после деформации исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-4000FX. Для исследований применялся также метод рентгеновского дифракционного анализа с использованием дифрактометра SIEMENS-500 с излучением CuK_α . Для определения параметра решетки изучаемых сплавов брались рентгеновские отражения из прецизионного углового интервала с углами отражения $2\theta > 100^\circ$ и использовалась процедура экстраполяции по Нельсону–Рейли [6]. Относительная ошибка при определении параметра решетки составляла не более 0.01%. Образцы для исследований

Таблица 1. Зависимость параметра решетки a (nm) твердого раствора (Al) от концентрации легирующих элементов в сплавах Al–Zn, Al–Mg и Al–Zn–Mg до и после деформации

Состав		Al–Zn			Al–Mg		Al–Mg–Zn	
		10% Zn	20% Zn	30% Zn	5% Mg	10% Mg	2% Mg–5% Zn	4% Mg–10% Zn
Исходное состояние		0.40468	0.40448	0.40444	0.40780	0.40911	0.40578	0.40625
Деформированное состояние	$N = 0.5$			0.40944				
	$N = 1$			0.40496				
	$N = 2$			0.40495				
	$N = 5$	0.40495	0.40496	0.40495	0.40716	0.40890	0.40556	0.40606

вырезались на расстоянии 5 mm от центра деформированного диска. Микротвердость сплавов измерялась на установке Nanoindenter (MTS Nano Instruments) с трехгранной пирамидой и соотношением „площадь отпечатка/глубина“ таким же, как у индентора Викерса. Прибор имеет разрешение по нагрузке 50 nN и пространственное — 0.01 nm соответственно. На каждую точку было выполнено не менее 15 измерений. Относительная ошибка определения микротвердости не превышала 10%. Величина отпечатка составляла 10–12 μm . Необходимо отметить, что измерения выполнены в той же части образцов, откуда была получены структурные данные.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные исследования. На основе данных рентгеноструктурного анализа было показано, что в структуре всех трех сплавов присутствует твердый раствор на основе алюминия [7]. При этом сплавы Al–Zn являются двухфазными: в них присутствует фаза (Zn). В сплавах же Al–Mg и Al–Mg–Zn других фаз обнаружено не было, что может свидетельствовать об их малой объемной доле. Для изучаемых сплавов была определена зависимость параметра решетки твердого раствора (Al) от содержания легирующего элемента в сплаве до и после деформации (число оборотов пуансона при деформации $N = 5$). В табл. 1 представлены результаты измерений для изучаемых сплавов. В системе Al–Zn в исходном состоянии (до деформации) параметр решетки твердого раствора непрерывно уменьшается с ростом содержания Zn в сплаве. Деформация приводит к увеличению параметра решетки (Al) по сравнению с исходным состоянием. Он практически не зависит от содержания Zn в сплаве и близок к параметру решетки чистого алюминия. Аналогичные результаты для сплавов, содержащих Mg, показывают, что в результате деформации параметр решетки (Al) в них уменьшается, также приближаясь к параметру чистого Al, однако это изменение не столь значительно, как в случае сплавов Al–Zn.

Основываясь на полученных результатах о параметре решетки (Al) и опубликованных данных [8], мы могли

оценить содержание Zn и Mg в твердом растворе (Al). Для недеформированных сплавов с 10, 20 и 30% Zn оно соответствует 6, 12 и 15% Zn в твердом растворе. Для сплавов с 5 и 10% Mg в том же состоянии содержание Mg в твердом растворе близко к 4 и 8% соответственно. Содержание Zn в (Al) в сплавах Al–Zn в результате деформации резко падает и не превышает 1%. В двух других группах сплавов содержание легирующих элементов в (Al) также уменьшается, но, как уже отмечалось, не столь значительно. Согласно данным о фазовом равновесии для сплавов Al–Zn и Al–Mg, растворимость Zn и Mg в Al при комнатной температуре не превышает 1% [9]. Иными словами, твердый раствор (Al) в исходных сплавах находится в пересыщенном состоянии. Приложенная деформация приводит систему в состояние, более близкое к термодинамическому равновесию, чем то, в котором находился исходный материал. Данные для сплавов Al–30% Zn (табл. 1) с разной степенью деформации говорят о том, что эта система достигает состояния равновесия довольно быстро: уже при $N = 0.5$ наблюдается практически полный распад пересыщенного твердого раствора.

Электронно-микроскопические исследования свидетельствуют, что в результате деформации зеренная структура сплавов значительно измельчается. На рис. 1 представлена структура сплава Al–10% Zn после деформации при $N = 5$. В структуре присутствуют зерна двух фаз: (Al) с размером ~ 600 nm (до деформации — 500 μm) и (Zn) с размером ~ 200 nm (до деформации — 3–5 μm). Зерна (Al) — равноосные, с хорошо различимыми контурами экстинкции и низкой для столь большой деформации плотностью дислокаций: $\sim 10^{12} \text{ m}^{-2}$. Подобная структура характерна, скорее, для режимов горячей деформации, в то время как температура обработки изучаемых образцов не поднималась выше 50°C.

В сплавах Al–Mg и Al–Zn–Mg деформация приводит к формированию довольно схожей по виду структуры (рис. 2, a и b соответственно). Средний размер зерна в сплавах Al–Mg составляет 150 и 90 nm для 5 и 10% Mg; для сплавов Al–5% Zn–2% Mg и Al–10% Zn–4% Mg величина зерна равна соответственно 150 и 120 nm (до деформации — 500 μm). Структура сплавов характеризуется высокой плотностью дислокаций ($> 10^{14} \text{ m}^{-2}$). В соответствии с данными электронной дифракции в

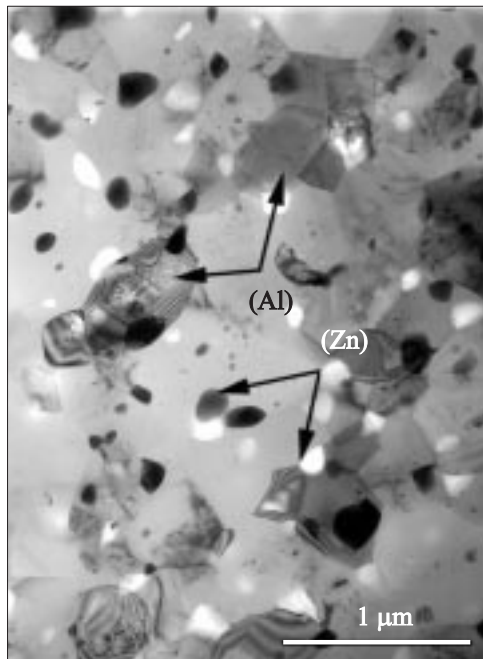


Рис. 1. Микроструктура сплавов Al–10% Zn после интенсивной пластической деформации, стрелками показаны зерна (Al) и (Zn).

структуре сплавов как в исходном, так и в деформированном состоянии содержатся интерметаллидные фазы: для системы Al–Mg это β -фаза (Al_3Mg_2), для Al–Zn–Mg — τ -фаза [$\text{Mg}_{32}(\text{ZnAl})_{49}$]. В деформированных образцах частицы фаз, размер которых составляет около 10 nm, равномерно распределены по объему материала.

Таким образом, в результате деформации изучаемых сплавов было обнаружено: (1) измельчение их зеренной структуры и (2) распад пересыщенного твердого раствора (Al). Для (Al), обогащенного Zn, распад проходит полностью с образованием фаз, соответствующих равновесию при комнатной температуре. Зоны Гинье–Престона (GPI, GPII), а также фазы α'_R и α'_m , последовательно появляющиеся при медленном распаде пересыщенных твердых растворов [10], не наблюдались в наших образцах. Для (Al), содержащего Mg, распад пересыщенного твердого раствора также наблюдался, хотя и был выражен слабее. Иными словами, ИПД привела к формированию фазового состояния, которое ближе к термодинамически равновесному, чем исходное недеформированное состояние.

Наблюдаемый распад, очевидно, контролируется диффузионными механизмами, а именно объемной диффузией и диффузией по границам зерен. Попытаемся оценить вклад этих механизмов в процесс распада пересыщенного твердого раствора, основываясь на полученных структурных данных. Полагая диффузионный путь равным 500 nm (средний размер зерна) и учитывая время процесса деформации (300 s), получим величину коэффициента объемной диффузии, рав-

ную $D(300\text{ K}) \approx 4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Опубликованные данные по объемной диффузии Zn в Al дают $D(300\text{ K}) \approx 1.0 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [11,12]. Для диффузии Mg в монокристаллах Al $D(300\text{ K}) \approx 1.7 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [13]. Видно, что оба значения на 8–9 порядков ниже, чем дает экспериментальная оценка. Таким образом, объемная диффузия не может обеспечить распада пересыщенного твердого раствора при деформации.

Распад твердого раствора (Al) может контролироваться также зернограничной диффузией атомов Zn и Mg вдоль границ зерен. Действительно, если принять во внимание, что примеси в растворе располагаются вдоль линий дислокаций, образовавшихся при деформации, а процесс перераспределения дислокаций и является одним из способов формирования новых границ зерен, то эти границы будут значительно обогащены Zn и Mg. Зернограничная диффузия характеризуется так называемым тройным произведением $sD_b\delta$ (s — коэффициент сегрегации, D_b — коэффициент зернограничной диффузии, δ — ширина границы). Экспериментально определить D_b довольно затруднительно, и существует всего несколько прямых измерений этой величины. Однако расчеты показывают, что отношение $D_b/D \sim 10^2$ [14]. С учетом этого и полагая $\delta = 0.5 \text{ nm}$ и $s = 1$, получаем оценку для коэффициента зернограничной диффузии $sD_b\delta = 2 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Экстраполяция данных на $T = 300 \text{ K}$ дает для Zn $sD_b\delta = 3 \cdot 10^{-24} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ и для Mg $5 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Видно, что для Zn разница между литературными данными и нашими оценками уже значительно меньше по сравнению со случаем объемной диффузии. Тем не менее зернограничной диффузии все еще недостаточно для осуществления распада пересыщенного твердого раствора.

Необходимо также учесть влияние еще двух факторов на процессы диффузии, проходящие при пластической деформации материала: появившихся неравновесных вакансий и повышенного давления. Эти факторы действуют в противоположных направлениях: избыточные вакансии ускоряют диффузию, а приложенное давление замедляет ее. Электронно-микроскопические наблюдения *in situ* за образованием вакансий при деформации меди [15] и золота [16] показали, что концентрация избыточных вакансий при степени деформации $e \approx 1$ может достигать значений 10^{-5} – 10^{-4} , что сопоставимо с концентрацией вакансий в точке плавления. Таким образом, в нашем случае ($e \approx 6$) следует ожидать, что степень пересыщения материала вакансиями может быть весьма значительной. Второй фактор связан с зависимостью коэффициента диффузии от приложенного гидростатического давления. В условиях используемой схемы деформации давление, действующее на образец, не гидростатическое. При внешнем давлении 5 GPa соответствующая компонента шарового тензора деформации составит $\sim 1.7 \text{ GPa}$. Согласно [17], такое гидростатическое давление приведет к уменьшению коэффициента диффузии не более чем на порядок.

Исходя из изложенного выше, а также учитывая полученные экспериментальные данные, можно сделать

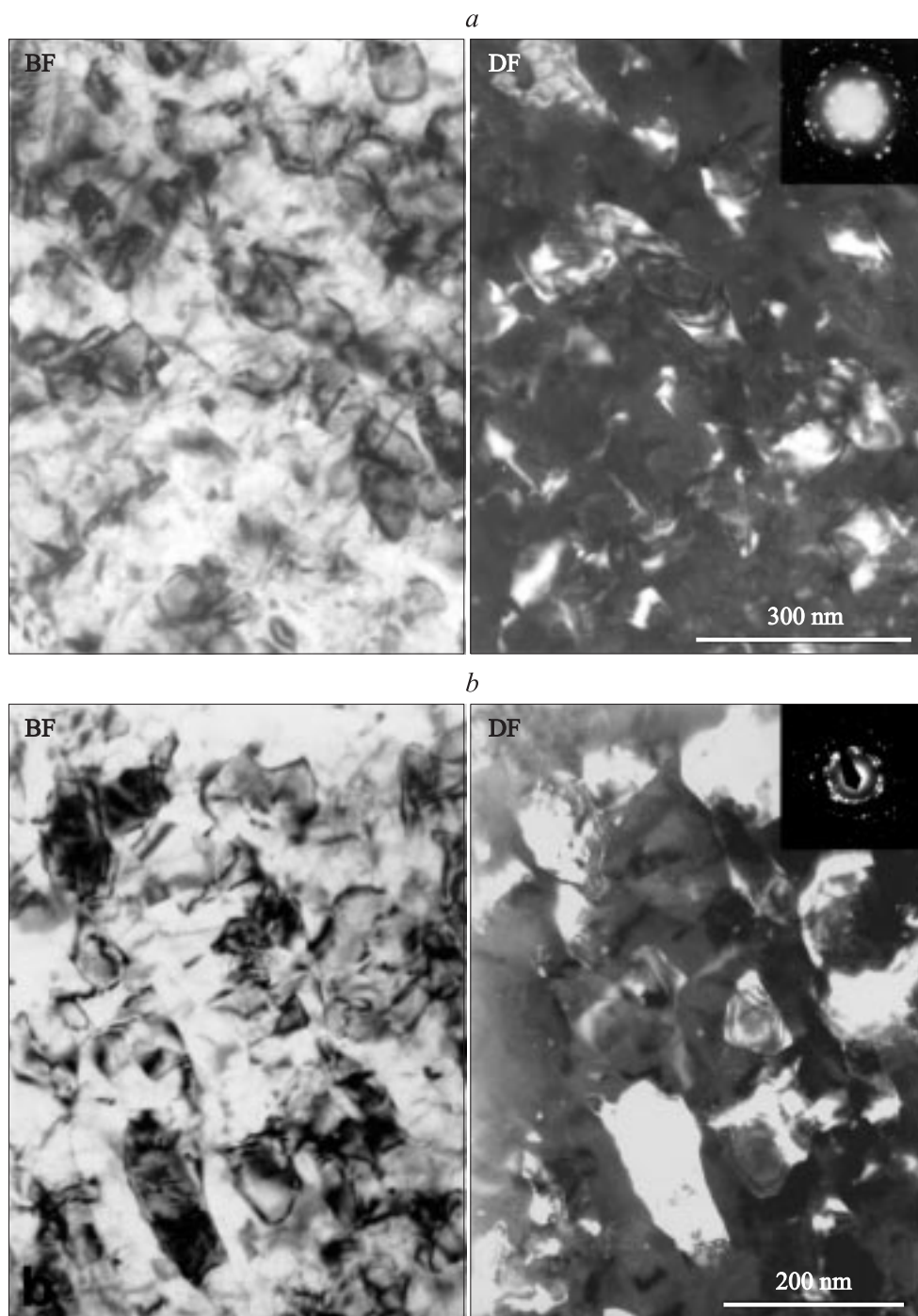


Рис. 2. Микроструктура деформированных сплавов Al–5% Mg (*a*) и Al–2% Mg–5% Zn (*b*); на соседних снимках показаны участки, снятые в светлом (BF) и темном (DF) поле соответственно.

вывод, что наиболее вероятным механизмом распада пересыщенного твердого раствора при деформации сплавов Al–Zn является зернограничная диффузия, ускоренная потоком неравновесных вакансий. Аналогичное поведение наблюдается у сплавов Al–Mg и Al–Mg–Zn, однако в тех же условиях деформации процесс в них идет намного медленнее. Причиной этому может быть более низкая величина коэффициента зернограничной диффузии Mg (на 4 порядка меньше, чем у Zn).

3.2. Измерение механических свойств. Для описания изменения механических свойств сплавов в результате воздействия ИПД была измерена их микротвердость H . Результаты измерений представлены в табл. 2. Видно, что для всех трех групп сплавов в исходном состоянии величина микротвердости растет с ростом содержания Mg или Zn. Поскольку в недеформированных образцах наблюдались низкая плотность дислокаций (10^{10} m^{-2}) и большая величина зерна (око-

Таблица 2. Зависимость твердости H (GPa) сплавов Al–Zn, Al–Mg и Al–Zn–Mg от концентрации легирующих элементов до и после деформации

Состав		Al–Zn			Al–Mg		Al–Mg–Zn	
		10% Zn	20% Zn	30% Zn	5% Mg	10% Mg	2% Mg–5% Zn	4% Mg–10% Zn
Исходное состояние		0.95	1.55	1.90	2.42	2.78	2.06	1.88
Деформированное состояние	$N = 0.5$			0.59				
	$N = 1$			0.77				
	$N = 2$			0.80				
	$N = 5$	0.84	0.93	0.95	2.32	2.61	2.53	2.25

ло $500 \mu\text{m}$, что заведомо больше размера отпечатка индентора), измеренная величина соответствует твердости пересыщенного твердого раствора и рост микротвердости связан с явлением твердорастворного упрочнения.

Твердость деформированных сплавов Al–Mg и Al–Mg–Zn немного возрастает с увеличением концентрации Mg и Zn, что также объясняется твердорастворным упрочнением. Деформация этих сплавов приводит к небольшому снижению микротвердости. Более существенное падение величины микротвердости в результате деформации наблюдается в сплавах Al–Zn. Здесь следует отметить, что величина отпечатка превышает размер зерна в деформированных сплавах. Величина H для них определяется как вкладом от твердорастворного упрочнения, так и от величины зерна (соотношение Холла–Петча) и от наклепа.

Довольно необычное поведение сплавов, когда при деформации вместо упрочнения материала наблюдается падение его прочностных характеристик, можно объяснить с учетом описанных выше структурных изменений. Действительно, основываясь на соотношении Холла–Петча, следовало бы ожидать упрочнения материала вследствие значительного измельчения структуры. Однако помимо уменьшения размера зерна, в результате деформации происходит распад пересыщенного твердого раствора, когда вся избыточная примесь (как в случае сплавов Al–Zn) или ее часть (сплавы

Al–Mg и Al–Mg–Zn) уходит из него. Влияние эффекта Холла–Петча в чистом виде на твердость материала наблюдалось для сплава Al–30% Zn с различной степенью деформации (рис. 3). Действительно, для этих образцов степень пересыщения твердого раствора приблизительно одинакова, так как в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа распад твердого раствора практически завершается уже при $N = 0.5$ (табл. 1). Величины плотности дислокаций для всех четырех состояний также приблизительно равны, и различие в твердости материала определяется лишь размером зерна.

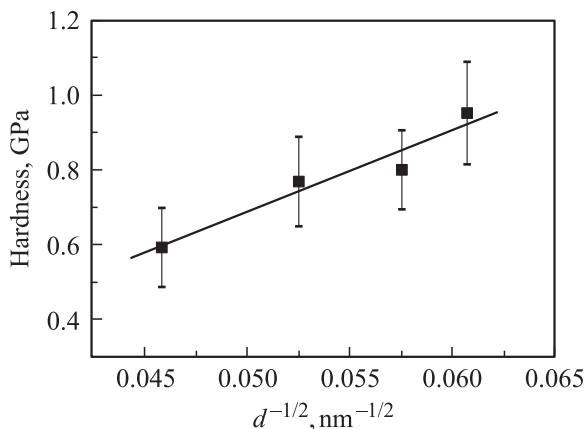
В результате того, что эффект разупрочнения, связанный с распадом пересыщенного твердого раствора, преобладает над упрочнением, вызванным уменьшением размера зерна и ростом плотности дислокаций, наблюдается уменьшение прочности материала при деформации. Более медленный распад твердого раствора для сплавов, содержащих Mg, объясняет, почему разупрочнение в этих сплавах выражено в меньшей степени.

4. Выводы

1) Интенсивная пластическая деформация Al сплавов приводит к сильному уменьшению размера зерен Al, Zn и частиц интерметаллидных фаз. В результате деформации происходит распад пересыщенного твердого раствора Al, и система эволюционирует к состоянию, соответствующему равновесной фазовой диаграмме.

2) Наиболее вероятным механизмом достижения системой равновесного состояния является диффузия по границам зерен, ускоренная потоком вакансий, образующихся при деформации.

3) Твердость сплавов в исходном состоянии возрастает с ростом содержания Zn и Mg благодаря твердорастворному упрочнению. После деформации суммарный эффект наклепа, разупрочнения, связанного с распадом пересыщенного твердого раствора, и упрочнения, связанного с измельчением зерен, приводит к падению твердости в изучаемых сплавах. Наиболее сильное разупрочнение наблюдается в сплавах Al–Zn, в которых распад пересыщенного твердого раствора проходит практически полностью.

**Рис. 3.** Зависимость Холла–Петча для сплава Al–30% Zn с различной степенью деформации.

Список литературы

- [1] V.V. Stolyarov, L.O. Shestakova, Y.T. Zhu, R.Z. Valiev. *Nanostruc. Mater.* **12**, 923 (1999).
- [2] A.V. Korznikov, O. Dimitrov, G.F. Korznikova, J.P. Dallas, A. Quivy, R.Z. Valiev, A. Mukherjee. *Nanostruc. Mater.* **11**, 17 (1999).
- [3] Y.S. Kang, H. Araki, Y. Minamino, T. Yamane, S. Saji, K. Azuma, Y.J. Miyamoto. *J. Japan Inst. Met.* **57**, 990 (1993).
- [4] Y. Fujinaga, T.J. Sato. *Alloys & Compounds* **209**, 311 (1994).
- [5] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov. *Progr. Mater. Sci.* **45**, 103 (2000).
- [6] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. *Металлургия*, М. (1970). 225 с.
- [7] A.A. Mazilkin, O.A. Kogtenkova, B.B. Straumal, R.Z. Valiev, B. Baretzky. *Def. Diff. Forum* **237-240**, 739 (2005).
- [8] E.C. Ellwood. *J. Inst. Met.* **80**, 217 (1952).
- [9] T.B. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, Materials Park, Ohio (1993). 2224 p.
- [10] H. Löffler. *Structure and structure development of alloys*. Akademie Verlag, Berlin (1995). 487 p.
- [11] N.L. Peterson, S.J. Rothman. *Phys. Rev. B* **1**, 3264 (1970).
- [12] I. Gödény, D.L. Beke, F.J. Kedves. *Phys. stat. sol. (a)* **13**, K155 (1972).
- [13] S.J. Rothman, N.L. Peterson, L.J. Nowicki, L.C. Robinson. *Phys. stat. sol. (b)* **63**, K29 (1974).
- [14] Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. *Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах*. *Металлургия*, М. (1974). 196 с.
- [15] M. Kiritani, K. Yasunaga, Y. Matsukawa, M. Komatsu. *Radiat. Eff. Def. Solids* **157**, 3 (2002).
- [16] M. Kiritani. *Mater. Sci. Eng. A* **350**, 1 (2003).
- [17] G. Erdelyi, W. Lojkowski, D.L. Beke, I. Gödény, F.J. Kedves. *Phil. Mag. A* **56**, 673 (1987).