

01,14

Оптимизация физико-механических свойств ультрамелкозернистого сплава Al-Mg-Zr электротехнического назначения

© Т.С. Орлова, Д.И. Садыков, Д.А. Кириленко, А.И. Лихачев, А.А. Левин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: orlova.t@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 3 марта 2025 г.

В окончательной редакции 12 марта 2025 г.

Принята к публикации 13 марта 2025 г.

Для ультрамелкозернистого (УМЗ) сплава Al-0.95Mg-0.32Zr (wt.%), структурированного методом кручения под высоким давлением (КВД), достигнута уникальная комбинация свойств прочности (390 МПа), пластичности (~10%) и электропроводности (~49% IACS — International Annealed Copper Standard) за счет дополнительной деформационно-термической обработки (ДТО), состоящей из отжига при повышенной температуре 230 °С в течение 1 h и небольшой дополнительной деформации КВД. Исследована эволюция микроструктуры на обеих стадиях ДТО. Анализ соотношения микроструктура–свойства показал, что достигнутая пластичность обеспечена введением в результате ДТО дополнительной плотности дислокаций в релаксированную отжигом структуру границ зерен (ГЗ) и приграничные области, а также формированием значительной доли (~20%) более крупных зерен с размером ≥ 900 nm в УМЗ-структуре. Сохранение после ДТО прочности на уровне ~75% от прочности в исходном УМЗ-состоянии можно объяснить сохранением малого среднего размера зерна (510 nm) и формированием новых сегрегаций Mg на ГЗ.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, ультрамелкозернистая структура, прочность, пластичность, границы зерен, сегрегация, дислокации.

DOI: 10.61011/FTT.2025.03.60253.49-25

1. Введение

Ультрамелкозернистые (УМЗ) низколегированные алюминиевые сплавы, структурированные методами интенсивной пластической деформации (ИПД), рассматриваются перспективными кандидатами для проводниковых материалов нового поколения [1,2]. В качестве легирующих добавок используется прежде всего Zr в концентрациях до 0.6 wt.%, так как при отжиге при температурах 350–450 °С Zr способен формировать наноразмерные включения вторичной фазы Al₃Zr, способствующие стабилизации прочностных свойств при повышенных температурах [3–7]. Однако легирование только Zr не обеспечивает достаточно высокой прочности у сплавов системы Al–Zr даже в УМЗ состоянии, поэтому эту систему дополнительно легируют. Mg является подходящим легирующим элементом, поскольку способствует эффективному измельчению зерна в процессе структурирования методами ИПД [8,9]. Ранее было показано, что небольшая добавка Mg (0.5–1.2 wt.%) к системе Al–Zr приводит к колоссальному упрочнению после структурирования методами кручения под высоким давлением (КВД, high pressure torsion — НРТ) [10] и равноканального углового прессования (РКУП) [11]. Однако при этом пластичность падает ниже уровня, необходимого для практического применения.

Для увеличения пластичности УМЗ сплавов Al-(0.5–1.2)Mg-(0.27–0.34)Zr (wt.%) при сохранении прочности на высоком уровне ранее нами был

предложен подход, состоящий из низкотемпературного отжига и небольшой дополнительной деформации (ДД) методом КВД на 0.25 оборота [12,13]. Было показано, что такая деформационно-термическая обработка (ДТО) приводит к релаксации границ зерен при отжиге без существенного изменения размера зерна и внесению дополнительной деформацией дополнительных внешних (избыточных) дислокаций в релаксированную структуру границ зерен (ГЗ), что позволило значительно увеличить пластичность [12,13]. При этом прочность хотя и уменьшается, но остается на достаточно высоком уровне (на уровне ~80% от прочности в исходном УМЗ состоянии до ДТО). Следует отметить, что при увеличении концентрации легирующего элемента Mg от 0.5 до 1.2 wt.% достигнутая в результате такой ДТО (КВД+ДД) величина пластичности δ понижается [13]. Например, в сплаве Al-1.17Mg-0.32Zr (wt.%) она составила только $\delta \approx 5\%$ (удлинение до разрушения).

В настоящей работе предлагается альтернативный подход для оптимизации свойств прочность–пластичность–электропроводность низколегированных УМЗ-сплавов системы Al-Mg-Zr на примере сплава Al-0.95Mg-0.32Zr (wt.%), приводящий к более значительному увеличению пластичности за счет лишь небольшого уменьшения прочности и сохранения уровня электропроводности. В предложенном подходе применяется отжиг при повышенной температуре и небольшая дополнительная деформация КВД, которые позволили не только изменить дислокационную

структуру ГЗ, но и внесли изменения в распределение зерен по размеру, что и обусловило оптимизацию свойств: прочность–пластичность.

2. Образцы и экспериментальные методы

Исследовался экспериментальный тройной сплав Al-0.95Mg-0.32Zr (wt.%). Исходные прутки сплава были получены методом литья с последующей горячей прокаткой при $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ в Национальном исследовательском технологическом университете „МИСиС“ (Москва, Россия) и более детально охарактеризованы в [14]. Выбранная температура прокатки обеспечивает минимальный неконтролируемый распад пересыщенного цирконием твердого раствора алюминия, образующегося при кристаллизации сплава [10].

Для гомогенизации твердого раствора и осаждения наноразмерных преципитатов (НП) метастабильной фазы Al_3Zr (L_{12}) [3–7] прутки сплава $d = 12\text{ mm}$ подвергались искусственному старению (aging — AG) при температуре $375\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 140 h. УМЗ структура исходных крупнозернистых (КЗ) образцов была сформирована методом КВД при давлении $P = 2\text{ GPa}$ и количестве оборотов $n = 10$ в условиях комнатной температуры (КТ). Для обработки методом КВД использовались заготовки сплава в форме цилиндров диаметром $d = 12\text{ mm}$ и высотой $h = 4.2\text{ mm}$, которые после обработки методом КВД приобретали форму дисков с $d = 20\text{ mm}$ и $h = 1.2\text{ mm}$. Данное состояние далее обозначено как НРТ. Часть УМЗ-образцов в виде дисков подвергалась дополнительной обработке при $T_{\text{AN}} = 230\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 h (состояние НРТ+АН(230)) с и без последующей дополнительной деформации методом КВД на $n = 0.25$ оборота при $P = 2\text{ GPa}$ в условиях КТ (состояние НРТ+АН(230)+0.25НРТ). Подобная деформационно-термическая обработка типа „отжиг при повышенной температуре (ОТП)+ДД“ далее обозначена как ДТО.

Микроструктуру сплава Al-0.95Mg-0.32Zr (wt.%) в различных состояниях исследовали различными взаимодополняющими методами, такими как просвечивающая электронная и просвечивающая растровая электронная микроскопия (ПЭМ/ПРЭМ), рентгенодифракционный анализ (РДА), дифракция обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС).

Исследования методами ПЭМ и ПРЭМ проводились на микроскопе JEOL JEM-2100 F при ускоряющем напряжении 200 kV и разрешении 0.19 nm/dot, исследования ЭДС проводились *in situ* в ПРЭМ с пробой $\leq 1\text{ nm}$. Фольги для проведения электронно-микроскопических исследований получали механической полировкой и последующей двухструйной электрохимической полировкой в растворе азотной кислоты (20%) и этанола (80%) при температуре $-10\text{ }^\circ\text{C}$, при рабочем напряжении 18 V.

РДА проводился на порошковом рентгеновском дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS, Германия) с вертикальной геометрией Брэгга–Брентано с $\text{CuK}\alpha$ -излучением (средняя длина волны $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$), отфильтрованным никелевой фольгой. Для детектирования рентгенодифракционного (РД) сигнала применялся полупроводниковый линейный позиционно-чувствительный детектор LYNXEYE (Bruker AXS). Рентгеновские измерения проводились в режиме симметричного θ – 2θ сканирования. Рентгенофазовый анализ измеренных дифрактограмм проводился с помощью программы EVA [15] в сочетании с базой данных Powder Diffraction File-2 (PDF-2) [16].

Параметр a кубической элементарной ячейки алюминиевого сплава в исследуемых состояниях рассчитывался из углов Брэгга $2\theta_{hkl}$ всех наблюдаемых рентгеновских рефлексов Al, скорректированных на угловые поправки, и их индексов Миллера hkl методом наименьших квадратов с использованием программы Celsiz [17].

Расчет среднего размера области когерентного рассеяния (D_{CSD}) и среднего абсолютного значения микродеформации ϵ_s (также известного как уровень упругих микроискажений $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$) проводился в программе SizeCr [18] по величинам полных ширин рефлексов на половине максимума (full width at half maximum, FWHM) с использованием двух различных графических методов: метода построения графика Уильямсона–Холла (Williamson–Hall plot, WHP) [19] и метода построения графика „размер кристаллита — микродеформация“ (size-strain plot, SSP) [20]. Использовались процедуры корректировок инструментального вклада в FWHM и расчета WHP и SSP для отражений с профилями, описываемыми псевдо-функцией Фогта [18–20], которые наблюдались на измеренных РД картинах.

Значение интегральной плотности дислокаций (L_{dis}) определялось по формуле [21,22]

$$L_{\text{dis}} = \frac{2\sqrt{3}\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}}{D_{\text{CSD}} \cdot b}, \quad (1)$$

где b — значение вектора Бюргерса решеточной дислокации в Al (0.286 nm [23]).

Для проведения исследований методом ДОРЭ использовался растровый электронный микроскоп (РЭМ) JSM 7001F (JEOL, Япония), оснащенный детектором HKL Nordlys EBSD Detector (Oxford Instruments, Англия). Поверхность образца облучалась электронным пучком с энергией 10 keV под углом 7° к нормали к поверхности образца. Размер области сканирования составил $20 \times 20\text{ }\mu\text{m}^2$, шаг сканирования — 50 nm. Полученные ДОРЭ-карты включали не менее 1000 зерен для каждого состояния и использовались для определения среднего размера зерна (d_G), доли большеугловых границ ($f_{\geq 15}$) и среднего угла разориентировки (θ_{av}). Размер зерна методом ДОРЭ рассчитывался как диаметр окружности с площадью, эквивалентной площади зерна. Границы зерен с разориентировкой ($2.0 < \theta < 15^\circ$) относили

Таблица 1. Физико-механические свойства УМЗ-сплава Al-0.95Mg-0.32Zr (wt.%) в различных состояниях

Состояние	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_{UTS} , МПа	δ , %	δ_1 , %	ω , MS/m	ω , % IACS	Ссылка
НРТ	440 ± 15	557 ± 10*	1.4 ± 0.4	–	27.6 ± 0.2	47.5 ± 0.4	Наст. работа
НРТ+АН(230)	211 ± 5	219 ± 6	12.6 ± 1.4	0.4 ± 0.1	29.0 ± 0.2	50.1 ± 0.3	
НРТ+АН(230)+0.25НРТ	336 ± 5	389 ± 8	10 ± 1.2	2.4 ± 0.2	28.1 ± 0.2	48.4 ± 0.3	
НРТ+АН(150)	371 ± 8	414 ± 6*	0.6 ± 0.1	–	28.6 ± 0.2	49.4 ± 0.3	[14]
НРТ+АН(150)+0.25НРТ	371 ± 14	458 ± 18	6.9 ± 1.3	2.6 ± 0.5	27.8 ± 0.3	47.9 ± 0.5	

Примечание. * Значения соответствуют пределу прочности при разрушении (σ_R).

к малоугловым (МУГЗ), а с разориентировкой ($\theta \geq 15^\circ$ к большеугловым (БУГЗ) границам.

Механические свойства исследовались путем одноосного растяжения на универсальной разрывной машине Shimadzu AG-50kNX при постоянной скорости деформации $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Для растяжения использовались образцы в виде плоских лопаток с размерами рабочей части $2 \times 1 \times 6 \text{ mm}^3$, вырезанные из дисков на расстоянии 5 mm от центра диска. Испытания приводились при КТ. Деформация образцов в процессе растяжения измерялась с помощью видеоэкстензометра TRViewX 55S. По результатам механических испытаний определялись величины условного предела текучести ($\sigma_{0.2}$), предела прочности (σ_{UTS}) и относительного удлинения до разрушения (δ), а также однородной деформации (δ_1). Для получения достоверных результатов для каждого состояния испытывалось не менее трех образцов.

Удельная электропроводность определялась в соответствии с требованиями ГОСТ 27333–87 „Контроль неразрушающий. Измерение удельной электрической проводимости цветных металлов вихретоковым методом“ вихретоковым измерителем для цветных металлов ВЭ-27НЦ/4-5 с относительной погрешностью $\pm 2\%$. Полученные значения электропроводности были переведены в единицы международного стандарта % IACS (International Annealed Copper Standard — Международный стандарт отожженной меди), используя формулу

$$\% \text{ IACS} = \frac{\omega_{\text{Al}_{\text{alloy}}}}{\omega_{\text{Cu}}} \cdot 100, \quad (2)$$

где $\omega_{\text{Al}_{\text{alloy}}}$ — величина электропроводности исследуемого Al сплава, ω_{Cu} — величина электропроводности меди (58.0 MS/m).

Измерения электропроводности, как и исследования микроструктуры, проводились на расстоянии 5 mm от центров дисков КВД, т.е. в области, приходящейся на середину рабочей зоны образцов для механических испытаний, вырезанных из дисков.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Механические свойства и электропроводность

На рис. 1 представлены кривые напряжение–деформация, полученные для УМЗ-сплава

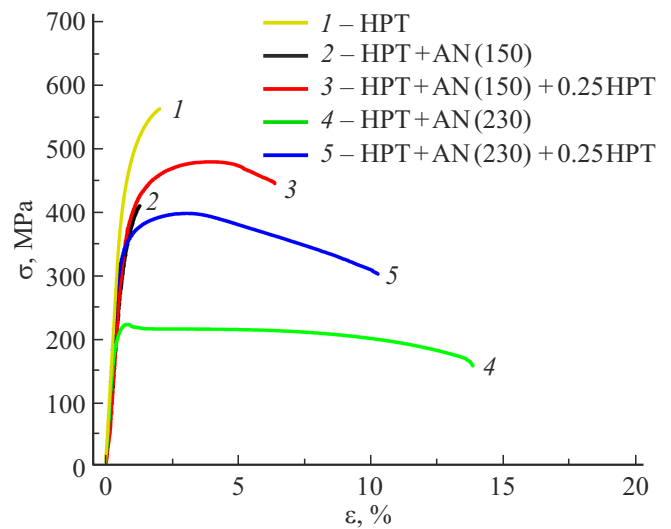


Рис. 1. Кривые напряжение–деформация, полученные при растяжении образцов УМЗ-сплава Al-0.95Mg-0.32Zr (wt.%) в различных состояниях.

Al-0.95Mg-0.32Zr (wt.%) в различных состояниях: НРТ, НРТ+АН(230) и НРТ+АН(230)+0.25НРТ. Для сравнения приведены деформационные кривые, полученные нами ранее для этого сплава в состояниях НРТ+АН(150) и НРТ+АН(150)+0.25НРТ [14]. Основные механические характеристики ($\sigma_{0.2}$, σ_{UTS} , δ , δ_1), определенные путем анализа полученных деформационных кривых, а также величины электропроводности приведены в табл. 1.

После КВД-структурирования сплав демонстрирует высокую прочность ($\sigma_{0.2} \approx 440 \text{ МПа}$, $\sigma_{UTS} \approx 560 \text{ МПа}$) и очень низкую пластичность $\delta \approx 1.4\%$. Отжиг при $T_{\text{АН}} = 230^\circ \text{C}$, $t = 1 \text{ h}$ (состояние НРТ+АН(230)) приводит к резкому снижению прочности при значительном увеличении пластичности (табл. 1, рис. 1); величина $\sigma_{0.2}$ уменьшилась более чем в 2 раза (с 440 до $\sim 210 \text{ МПа}$) при повышении пластичности почти на порядок величины (с 1.4 до $\sim 13\%$). Такая тенденция изменения механических характеристик — снижение прочности при повышении пластичности в результате отжига — характерна для КЗ-материалов. Дополнительная деформация КВД на $n = 0.25$ оборота (состояние НРТ+АН(230)+0.25НРТ) привела к значительному увеличению прочности: $\sigma_{0.2}$ возросла на $\sim 60\%$ (с ~ 210

Таблица 2. Результаты профильного анализа РД рефлексов, полученные для УМЗ-сплава Al-0.95Mg-0.32Zr (wt.%) в различных состояниях

Состояние	a , Å	WHP			SSP			Ссылка
		D_{CSD} , nm	ε_s , %	L_{dis} , 10^{13} m^{-2}	D_{CSD} , nm	ε_s , %	L_{dis} , 10^{13} m^{-2}	
НРТ	4.0530 ± 0.0004	128 ± 21	0.066 ± 0.004	6.2 ± 1.1	119 ± 9	0.064 ± 0.003	6.5 ± 0.6	Наст. работа
НРТ+АН(230)	4.0546 ± 0.0001	218 ± 10	0.014 ± 0.001	0.78 ± 0.1	216 ± 4	0.0142 ± 0.0009	0.80 ± 0.05	
НРТ+АН(230)+0.25НРТ	4.0544 ± 0.0001	164 ± 35	0.072 ± 0.004	5.3 ± 1.7	162 ± 22	0.072 ± 0.004	5.4 ± 0.8	
НРТ+АН(150)	4.0544 ± 0.0002	181 ± 8	0.018 ± 0.001	1.20 ± 0.09	181 ± 4	0.018 ± 0.001	1.20 ± 0.07	[14]
НРТ+АН(150)+0.25НРТ	4.0536 ± 0.0002	130 ± 22	0.067 ± 0.005	6.2 ± 1.2	124 ± 11	0.066 ± 0.004	6.4 ± 1.2	

до ~ 340 МПа), а σ_{UTS} — на $\sim 80\%$ (с 220 до ~ 390 МПа) при незначительном снижении пластичности с 12.6 до $\sim 10\%$. Подобный характер изменения механических свойств — уменьшение пластичности при повышении прочности в результате дополнительной деформации — также характерен для деформационно-упрочняемых КЗ-сплавов. Подобно случаю отжига при 150°C и ДД методом КВД на $n = 0.25$ [14], отжиг при 230°C и последующая ДД незначительно изменяют электропроводность: в состоянии НРТ $\omega = 47.5\%$ IACS, а в состоянии НРТ+АН(230)+0.25НРТ $\omega = 48.4\%$ IACS. Это указывает на то, что ДТО с $T_{\text{АН}} = 230^\circ\text{C}$ (состояние НРТ+АН(230)+0.25НРТ), как и ДТО с $T_{\text{АН}} = 150^\circ\text{C}$ (состояние НРТ+АН(150)+0.25НРТ) не изменяют значительно концентрацию примесных элементов в твердом растворе.

Таким образом, изменение механических свойств после ДТО с $T_{\text{АН}} = 230^\circ\text{C}$ принципиально отличается от случая ДТО с $T_{\text{АН}} = 150^\circ\text{C}$, когда отжиг понижал пластичность до хрупкого состояния, а последующая ДД приводила к значительному увеличению пластичности (эффекту увеличения пластичности деформацией). Однако в результате применения ДТО с $T_{\text{АН}} = 230^\circ\text{C}$ (состояние НРТ+АН(230)+0.25НРТ) была также достигнута хорошая комбинация свойств: предела текучести ~ 340 МПа, предела прочности ~ 390 МПа, пластичности $\delta \approx 10\%$ ($\delta_1 > 2\%$) и электропроводности (48.4% IACS), которая лишь незначительно уступает по прочности, а по пластичности значительно превосходит достигнутую величину δ в результате применения подобной ДТО с $T_{\text{АН}} = 150^\circ\text{C}$ (состояние НРТ+АН(150)+0.25НРТ).

3.2. Эволюция микроструктуры в процессе ДТО

Для выявления ключевых параметров микроструктуры, обеспечивших достигнутые физико-механические свойства в результате применения ДТО, состоящей из отжига (230°C , 1 h) и ДД (КВД на $n = 0.25$ оборота), были проведены исследования особенностей мик-

роструктуры сплава в состояниях НРТ, НРТ+АН(230) и НРТ+АН(230)+0.25НРТ.

Детальное исследование микроструктуры сплава в состоянии НРТ было проведено нами ранее [14]. В табл. 2 приведены результаты профильного анализа наблюдаемых РД рефлексов для всех исследованных состояний.

Оба метода (WHP и SSP) определения параметров D_{CSD} и ε_s дали близкие значения и соответственно близкие величины плотности дислокаций (табл. 2). Поскольку стандартные отклонения оцененных параметров были меньше в случае SSP, далее будут рассматриваться только значения, полученные с помощью SSP.

После отжига $T_{\text{АН}} = 230^\circ\text{C}$ (состояние НРТ+АН(230)), величина D_{CSD} увеличивается до 216 nm, величина ε_s уменьшается с 0.064 до $\sim 0.014\%$, что можно объяснить процессами возврата дефектной структуры, протекающими при отжиге. Последующая дополнительная деформация (состояние НРТ+АН(230)+0.25НРТ) приводит к уменьшению D_{CSD} до 162 nm и увеличению уровня упругих искажения ε_s до 0.072%, т.е. уровень упругих искажений возвращается примерно к уровню до отжига (табл. 2). Качественно аналогичные эффекты увеличения D_{CSD} до 181 nm и релаксации ε_s до 0.018% наблюдаются и после отжига при $T_{\text{АН}} = 150^\circ\text{C}$ (состояние НРТ+АН(150)). В отличие от образца, отожженного при более высокой температуре $T_{\text{АН}} = 230^\circ\text{C}$, образец после отжига при $T_{\text{АН}} = 230^\circ\text{C}$ и последующей ДД (состояние НРТ+АН(150)+0.25НРТ) возвращается примерно к исходным значениям по D_{CSD} и ε_s (табл. 2).

В состоянии НРТ плотность дислокаций составила $L_{\text{dis}} = 6.5 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$. Отжиг при 230°C (состояние НРТ+АН(230)) привел к более значительному уменьшению плотности дислокаций по сравнению с отжигом при 150°C (табл. 2). Величина L_{dis} упала приблизительно в ~ 8 раз ($L_{\text{dis}} = 0.80 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$) после отжига при 230°C и в ~ 5 раз после отжига при 150°C ($L_{\text{dis}} = 1.2 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$), что связано с более эффективными процессами возврата дефектной структуры и аннигиляции дислокаций в процессе отжига при более высокой $T_{\text{АН}}$. Дополнительная деформация

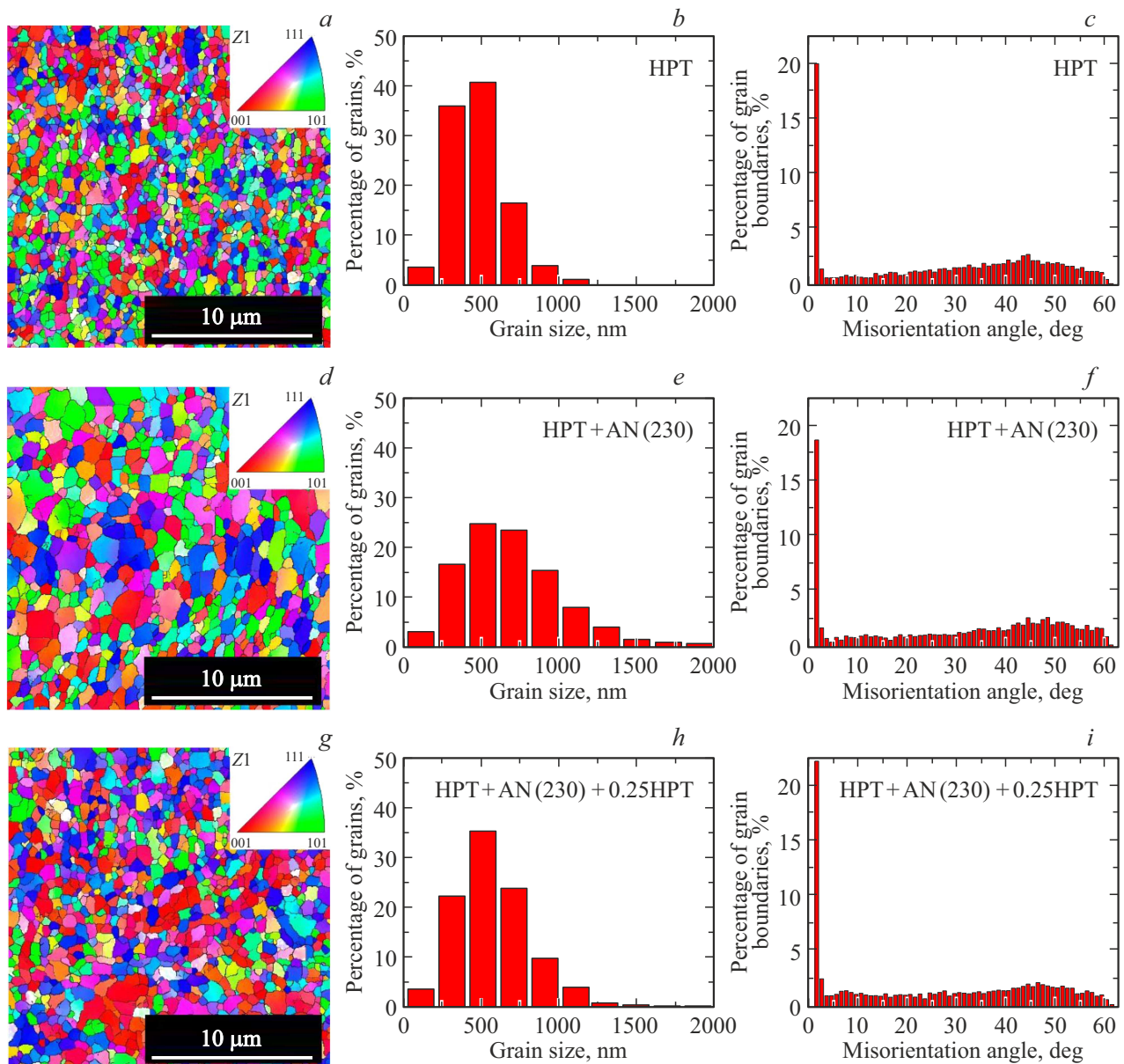


Рис. 2. ДОРЭ-карты (*a, d, g*), распределения зерен по размерам (*b, e, h*) и ГЗ по углам разориентировки (*c, f, i*), полученные для УМЗ-Al-Mg-Zr в следующих состояниях: *a, b, c* — НРТ; *d, e, f* — НРТ+АН(230); *g, h, i* — НРТ+АН(230)+0.25НРТ.

на $n = 0.25$ оборота приводит к увеличению плотности дислокаций, возвращая значение L_{dis} практически к исходному в состоянии до отжига (состояние НРТ). В состоянии НРТ+АН(150)+0.25НРТ плотность дислокаций L_{dis} составила $6.4 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$, а в состоянии НРТ+АН(230)+0.25НРТ $L_{\text{dis}} = 5.4 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$. Тенденция изменения параметров микроструктуры, определяемых профильным анализом из РД данных, и оцениваемой по ним плотности дислокаций на обоих этапах ДТО с $T_{\text{АН}} = 230^\circ\text{C}$ аналогична таковой, как в случае ДТО с $T_{\text{АН}} = 150^\circ\text{C}$, с учетом поправки на более высокую температуру отжига. Подобный характер изменения дислокационной плотности в результате отжига и последующей небольшой КВД деформации наблюдался

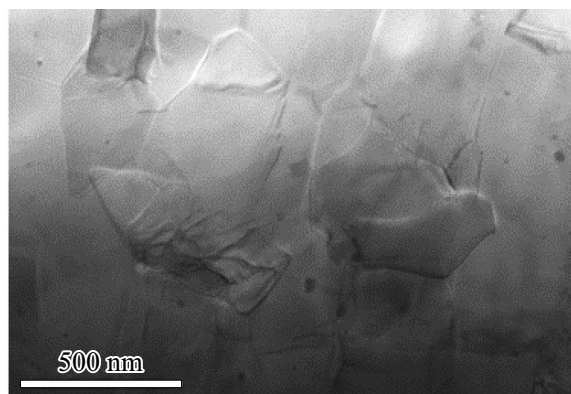
нами ранее в УМЗ сплавах Al-1.47Cu-0.34Zr (wt.%) [24] и Al-0.53Mg-0.27Zr (wt.%) [11], также структурированных методом КВД.

На рис. 2 приведены типичные ДОРЭ-карты и полученные на их основе распределения зерен по размерам и ГЗ по углам разориентировки для УМЗ-Al-0.95Mg-0.32Zr (wt.%) в состояниях: НРТ, НРТ+АН(230) и НРТ+АН(230)+0.25НРТ. Основные микроструктурные параметры (средний размер зерна d_G , доля большеугловых границ зерен $f_{\geq 15}$, средняя разориентировка границ зерен θ_{av}) приведены в табл. 3.

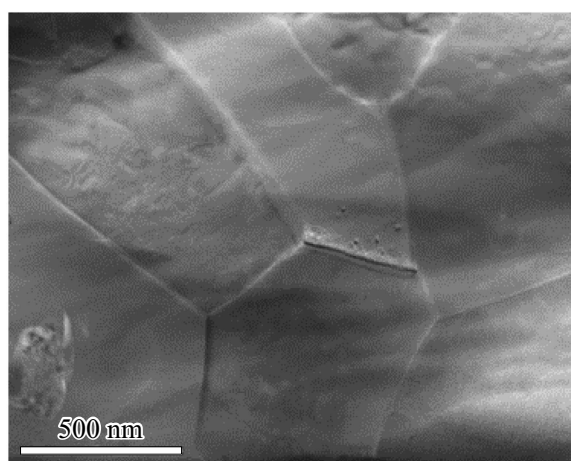
Во всех исследуемых состояниях наблюдается УМЗ-структура с формой зерна, близкой к равноосной, и преимущественно большеугловой разориентировкой

Таблица 3. Результаты ДОРЭ, полученные для УМЗ-Al-0.95Mg-0.32Zr (wt.%) в различных состояниях

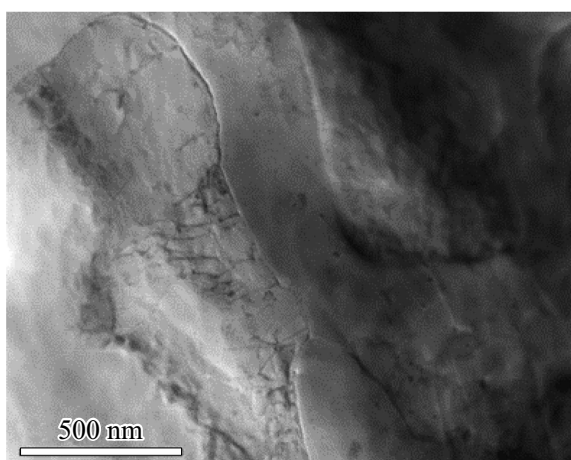
Состояние	d_G , nm	$f_{\geq 15}$, %	θ_{av} , deg	Ссылка
НРТ	410 ± 60	70.6	28.8 ± 0.3	Наст. работа
НРТ+AN(230)	690 ± 50	69.8	30.0 ± 0.3	
НРТ+AN(230)+0.25НРТ	510 ± 30	62.1	26.1 ± 0.3	
НРТ+AN(150)	470 ± 80	82.2	33.5 ± 0.3	[14]
НРТ+AN(150)+0.25НРТ	480 ± 80	68.9	28.8 ± 0.3	



a



b



c

Рис. 3. Типичные ПЭМ-изображения структуры УМЗ-сплава Al-0.95Mg-0.32Zr (wt.%) в различных состояниях: a — НРТ, b — НРТ+AN(230), c — НРТ+AN(230)+0.25НРТ.

ГЗ ($f_{\geq 15} > 60\%$) со средним углом разориентировки, близким к 30° .

В состоянии НРТ характер распределения зерен по размеру унимодальный, средний размер зерна $d_G \sim 410$ nm (рис. 2, a и b). Отжиг при 230°C приводит к увеличению среднего размера зерна до ~ 690 nm; при этом сохраняется унимодальный характер распределения зерен по размеру, однако наблюдается уширение пика в сторону больших размеров зерна (рис. 2, e). Для данного состояния (НРТ+AN(230)) на карте ДОРЭ наряду с мелкими зернами прослеживается присутствие большого количества довольно крупных зерен с размерами 900–2000 nm. Доля зерен с размером $d_G \geq 900$ nm превышает 30%. При этом в состоянии НРТ, а также в состояниях НРТ+AN(150), НРТ+AN(150)+0.25НРТ [14] доля зерен с размером $d_G \geq 900$ nm не превышает 5%.

В состоянии НРТ+AN(230)+0.25НРТ средний размер зерна уменьшается до ~ 510 nm и становится сравнимым (незначительно отличается) с d_G в состояниях НРТ, НРТ+AN(150) и НРТ+AN(150)+0.25НРТ (табл. 3). Однако в состоянии НРТ+AN(230)+0.25НРТ доля зерен с размером $d_G \geq 900$ nm сохраняется на уровне $\sim 20\%$ (рис. 2, h).

На рис. 3 представлены типичные ПЭМ-изображения, полученные для УМЗ-сплава Al-0.95Mg-0.32Zr (wt.%) в различных состояниях.

В состоянии НРТ дислокаций в зернах практически не наблюдаются, за исключением отдельных зерен (рис. 3, a). ГЗ искривлены, размыты, что указывает на их неравновесное состояние [25]. При отжиге при 230°C происходит релаксация структуры ГЗ и переход ее в более равновесное состояние, что отчетливо наблюдается на ПЭМ: границы зерен спрямляются, а угол в тройных стыках приближается к 120° (рис. 3, b). Сколько-нибудь развитая дислокационная структура в теле зерен по-прежнему отсутствует, при этом количество одиночных дислокаций, наблюдаемых в состоянии НРТ, уменьшилось, что можно объяснить процессами возврата дефектной структуры. После проведения ДД методом КВД на $n = 0.25$ оборота ГЗ вновь становятся размытыми, что свидетельствует о повышении степени неравновесности зернограницной структуры. В ряде случаев наблюдаются одиночные дислокации и их скопления, расположенные непосредственно у ГЗ и в приграничных областях (рис. 3, c).

Во всех исследуемых состояниях встречаются нанопреципитаты фазы Al_3Zr сферической формы. Принадлежность данных НП к фазе Al_3Zr подтверждена при измерениях методом ЭДС [10,14]. Характер распределения НП Al_3Zr в объеме неоднороден, а их количество мало. В результате можно предположить, что большая часть атомов Zr находится в твердом растворе. На обеих стадиях ДТО не было обнаружено заметного изменения характера распределения и количества преципитатов Al_3Zr .

4. Обсуждение результатов

Ранее нами было показано, что в низколегированных Al-Mg-Zr сплавах Mg преимущественно находится в твердом растворе с концентрацией, немного меньшей номинальной [10]. Избыточная концентрация Mg присутствует в виде сегрегаций на ГЗ [14]. Действительно, определенный РД методом параметр решетки (табл. 2) в состоянии НРТ составляет $a \approx 4.0530 \text{ \AA}$, что на 0.0035 \AA превышает величину параметра a в чистом Al ($a \approx 4.0745 \text{ \AA}$). Учитывая тот факт, что 1 at.% Mg увеличивает параметр решетки алюминия на $\sim 0.0046 \text{ \AA}$ [26], находим концентрацию Mg в решетке Al, равную примерно 0.67 wt.%, что также косвенно указывает на сегрегацию Mg на ГЗ, поскольку не было выявлено Mg-содержащих преципитатов, а замещение атомов Al атомами Zr практически не влияет на величину параметра a [26]. Данные результаты согласуются с рядом работ [14,27–32]. Как было продемонстрировано в работах [14,27,28], атомы Mg легко сегрегируют на границах зерен и тройных стыках при интенсивной пластической деформации методом КВД (деформационно-индуцированная сегрегация). Это связано с тем, что ГЗ действуют как стоки для вакансий, образуемых в процессе деформации КВД [28,30]. Согласно [28], взаимодействие между вакансиями и атомами Mg приводит к перемещению последних к ГЗ и их сегрегации на ГЗ.

После отжига при 230°C параметр решетки увеличился до $a = 4.0546 \text{ \AA}$, что соответствует номинальной концентрации магния $C_{\text{Mg}} \approx 0.97 \text{ wt.}\%$ в твердом растворе Al-Mg-Zr и указывает на то, что при значительном росте размера зерен (табл. 3), сегрегации Mg на них не сохраняются. В состоянии НРТ+АН(230)+0.25НРТ $a = 4.0544 \text{ \AA}$, что соответствует $C_{\text{Mg}} \approx 0.93 \text{ wt.}\%$. Такое небольшое понижение концентрации Mg в твердом растворе может указывать на формирование слабых сегрегаций Mg на ГЗ.

Предел текучести в металлах может быть представлен в виде суммы различных упрочняющих вкладов [33,34], таких как зернограничное упрочнение, определяемое соотношением Холла–Петча [35,36], твердорастворное упрочнение (σ_{ss}), дисперсионное упрочнение за счет наночастиц вторичных фаз, дислокационное упрочнение (σ_{dis}) и упрочнение за счет трения решетки (напряжение Пайерлса–Набарро, 10 МПа [37]).

Как показали исследования микроструктуры (табл. 2 и 3), в образцах УМЗ-сплава Al-0.95Mg-0.32Zr (wt.%) в результате отжига при 230°C , а также после последующей ДД изменяется лишь средний размер зерна и плотность дислокаций, а также происходит небольшое изменение концентрации Mg в твердом растворе (что можно заключить из изменения параметра элементарной ячейки твердого раствора). Таким образом, изменение предела текучести на обеих стадиях ДТО может быть определено как изменение вкладов от зернограничного и дислокационного упрочнений, а также упрочнения от твердого раствора

$$\Delta\sigma_{0.2} = \Delta\sigma_{\text{GB}} + \Delta\sigma_{\text{dis}} + \Delta\sigma_{\text{ss}}, \quad (3)$$

Вклад от зернограничного упрочнения может быть определен как [35,36]

$$\sigma_{\text{GB}} = Kd_{\text{av}}^{-1/2}, \quad (4)$$

где $K = 0.1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ — коэффициент Холла–Петча для алюминия [38], d_{av} — средний размер зерна.

Вклад от дислокационного упрочнения может быть оценен как [39]

$$\sigma_{\text{dis}} = M\alpha GbL_{\text{dis}}^{1/2}, \quad (5)$$

где $M = 3.06$ — фактор Тейлора [40], $\alpha = 0.33$ — параметр междислокационного взаимодействия [39], $G = 26 \text{ ГПа}$ — модуль сдвига, $b = 2.86 \text{ \AA}$ — вектор Бюргерса, L_{dis} — плотность дислокаций.

Вклад от твердорастворного упрочнения за счет атомов Mg [41]:

$$\sigma_{\text{ss}} = \Sigma k_i (C_i^{\text{ss}})^{2/3}, \quad (6)$$

где C_i^{ss} — концентрация i -го легирующего элемента в состоянии твердого раствора, $k_{\text{Mg}} = 29 \text{ МПа (wt.}\%)^{-2/3}$ [41], а $k_{\text{Zr}} = 9 \text{ МПа (wt.}\%)^{-2/3}$ [42].

Проведенные оценки дают теоретическое значение $\sim 95 \text{ МПа}$ для изменения предела текучести $\Delta\sigma_{0.2}^{\text{th}}$ в результате отжига при 230°C . При этом вклад $\Delta\sigma_{\text{ss}}$ мал ($\sim 6.5 \text{ МПа}$; отметим, что при оценке $\Delta\sigma_{\text{ss}}$ учитывалось изменение только концентрации Mg в твердом растворе, полагая, что концентрация Zr не изменяется, поскольку заметной разницы в размере, концентрации и распределении вторичной фазы Al_3Zr после отжига при 230°C и последующей ДД не было обнаружено). В то же время экспериментально полученная разница в упрочнении для состояний НРТ и НРТ+АН(230) составляет $\Delta\sigma_{0.2}^{\text{exp}} \approx 230 \text{ МПа}$ (величина $\sigma_{0.2}$ в табл. 1). Разница между $\Delta\sigma_{0.2}^{\text{th}}$ и $\Delta\sigma_{0.2}^{\text{exp}}$, составляющая $\sim 135 \text{ МПа}$, связана, наиболее вероятно, с дополнительным упрочнением за счет зернограничных сегрегаций Mg в состоянии НРТ и открепления границ зерен от этих сегрегаций в результате значительного роста зерен при отжиге при повышенной $T_{\text{АН}} = 230^\circ\text{C}$. Как было показано ранее для сплава Al-0.53Mg-0.27Zr (wt.%), структурирование методом КВД в аналогичных условиях приводит к сегрегации Mg на ГЗ, которые обеспечивают сравнимое по

величине дополнительное упрочнение ~ 150 МПа [10]. Оценка изменения предела текучести в случае отжига УМЗ сплава Al-0.95Mg-0.32Zr (wt.%) при 150°C дает значение $\Delta\sigma_{0.2}^{\text{th}} \approx 75$ МПа, сравнимое с экспериментально наблюдаемым значением $\Delta\sigma_{0.2}^{\text{exp}} \sim 70$ МПа (табл. 1). При отжиге при $T_{\text{AN}} = 150^\circ\text{C}$ средний размер зерна изменяется незначительно (табл. 3), что и объясняет сохранение дополнительного упрочнения за счет сегрегаций на ГЗ при таком низкотемпературном отжиге. Таким образом, отжиг при 230°C принципиально отличается от отжига при более низкой температуре 150°C : в первом случае происходит открепление большинства ГЗ от сегрегаций на них Mg, тогда как во втором случае закрепление ГЗ сегрегациями Mg преимущественно сохраняется.

В результате проведения ДД на $n = 0.25$ оборота после отжига 230°C (состояние НРТ+АН(230)+0.25НРТ) происходит дополнительное упрочнение на $\Delta\sigma_{0.2}^{\text{exp}} = 125$ МПа (табл. 1, рис. 1). Учитывая изменение размера зерна, плотности дислокаций и незначительное уменьшение концентрации Mg в твердом растворе (согласно изменению параметра решетки), дополнительное упрочнение после ДД составило $\Delta\sigma_{0.2}^{\text{th}} = 67$ МПа, что на ~ 60 МПа меньше экспериментального значения $\Delta\sigma_{0.2}^{\text{exp}} = 125$ МПа. Это дополнительное упрочнение на ~ 60 МПа, наиболее вероятно, связано с формированием новых сегрегаций на ГЗ (менее сильных и/или более неравномерно распределенных по зернограничной сетке по сравнению с исходным состоянием НРТ). Дополнительная деформация КВД на 0.25 оборота после отжига 230°C (состояние НРТ+АН(230)+0.25НРТ) приводит к уменьшению среднего размера зерна с 690 до 510 nm, т.е. происходит дополнительное измельчение структуры, сопровождающееся образованием новых ГЗ и увеличением общей неравновесности структуры ГЗ за счет внесения внешних дислокаций в структуру ГЗ в процессе ДД. В работе [43] для сплава Al-3%Mg и работе [44] для сплава Al-Cu-Mg было показано, что уже на самых ранних стадиях КВД ($n = 0.25$ оборота) происходит деформационно-индуцированная сегрегация атомов Mg на ГЗ. Вероятно, в результате проведения ДД на 0.25 оборота после отжига при 230°C также происходит деформационно-индуцированная сегрегация атомов Mg на свободные от сегрегаций ГЗ, которая и обеспечивает дополнительное упрочнение. Это, в свою очередь, приводит к возникновению вклада от сегрегационного упрочнения и объясняет значительное увеличение прочности в состоянии НРТ+АН(230)+0.25НРТ по сравнению с состоянием после отжига.

Более высокая пластичность в состоянии НРТ+АН(230)+0.25НРТ по сравнению с состоянием НРТ+АН(150)+0.25НРТ обусловлена, по-видимому, наличием в первом случае значительного количества ($\sim 20\%$) довольно крупных зерен ($d_G = 900\text{--}2000$ nm) в мелкозернистой структуре, в которых пластическая деформация может развиваться более активно, что

способствует реализации высокой пластичности УМЗ-сплава Al-0.95Mg-0.32Zr (wt.%) при сохранении его высокой прочности. Полученный результат указывает на новые возможности реализации повышенной пластичности в проводниковых УМЗ-сплавах на основе системы Al-Mg-Zr.

5. Заключение

В работе впервые исследовалось влияние ДТО, состоящей из отжига при повышенной температуре 230°C в течение 1 h и дополнительной деформации методом КВД на 0.25 оборота, на микроструктуру и результирующие свойства УМЗ-сплава Al-0.95Mg-0.32Zr (wt.%), структурированного обработкой методом КВД на $n = 10$ оборотов. Были получены следующие основные результаты:

1. При отжиге при 230°C и последующей дополнительной деформации КВД на 0.25 оборота (состояние НРТ+АН(230)+0.25НРТ) УМЗ-сплав Al-0.95Mg-0.32Zr (wt.%) ведет себя как КЗ-материал на обеих стадиях: отжиг способствует разупрочнению и увеличению пластичности, а дополнительная деформация, напротив, приводит к увеличению прочности и снижению пластичности. В результате применения такой ДТО (состояние НРТ+АН(230)+0.25НРТ)) была значительно увеличена пластичность до $\delta \approx 10\%$ ($\delta_1 > 2\%$) при сохранении высокого уровня прочности (предела текучести ~ 340 МПа, предела прочности ~ 390 МПа) и электропроводности ($\sim 48.4\%$ IACS). Полученная комбинация свойств лишь незначительно уступает по прочности, а по пластичности превосходит достигнутые характеристики в результате применения подобного ДТО с температурой отжига 150°C (состояние НРТ+АН(150)+0.25НРТ).

2. Проведенный анализ соотношения микроструктура–свойства показывает, что увеличение пластичности в результате ДТО с повышенной температурой отжига 230°C обусловлено внесением дополнительной плотности дислокаций в релаксированные отжигом границы зерен и приграничные области, уменьшением степени сегрегации Mg на ГЗ, а также введением доли ($\sim 20\%$) более крупных зерен в распределение ГЗ по размерам. Сохранение прочности на уровне $\sim 75\%$ от прочности в исходном УМЗ-состоянии обеспечивается сохранением малого среднего размера зерна (~ 510 nm) и, наиболее вероятно, формированием новых более слабых и/или более неоднородных сегрегаций Mg на ГЗ. Особенности формирования таких сегрегаций требуют детального микроскопического исследования с привлечением методов атомно-пространственной томографии ввиду низкой концентрации легирующих элементов в исследуемых сплавах.

Благодарности

РДА, ДОРЭ и ПЭМ/СПЭМ исследования проводились с использованием оборудования и программного обеспечения Центра коллективного пользования „Материаловедение и диагностика в перспективных технологиях“ (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.Yu. Murashkin, N.A. Enikeev, X. Sauvage. *Mater. Trans.* **64**, 8, 1833 (2023).
- [2] R.Z. Valiev, M.Y. Murashkin, I. Sabirov. *Scripta Materialia* **76**, 13 (2014).
- [3] T. Knych, M. Piwowarska, P. Uliasz. *Arch. Met. Mater.* **56**, 685 (2011).
- [4] Д.И. Белый. Кабели и провода **332**, 8 (2012).
- [5] ASTM B941-16, Standard Specification for Heat Resistant Aluminum Zirconium Alloy Wire for Electrical Purposes. ASTM International: West Conshohocken, PA (2016).
- [6] P.H.L. Souza, C.A. Silva de Oliveira, J.M. do Vale Quaresma. *Mater. Res. Technol.* **7**, 1, 66 (2018).
- [7] K.E. Knipling, D.C. Dunand, D.N. Seidman. *Int. J. Mater. Res.* **97**, 3, 246 (2022).
- [8] Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon. *Metall. Metal. Trans. A* **29**, 10, 2503 (1998).
- [9] J. Gubicza, N.Q. Chinh, Z. Horita, T.G. Langdon. *Mater. Sci. Eng. A* **387–389**, 55 (2004).
- [10] T.S. Orlova, T.A. Latynina, M.Y. Murashkin, F. Chabanais, L. Rigutti, W. Lefebvre. *J. Alloys Compd.* **859**, 157775 (2021).
- [11] M.Y. Murashkin, A.E. Medvedev, V.U. Kazykhanov, G.I. Raab, I.A. Ovid'ko, R.Z. Valiev. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **47**, 1/2, 16 (2016).
- [12] T.S. Orlova, A.M. Mavlyutov, D.I. Sadykov, N.A. Enikeev, M.Yu. Murashkin. *Metals* **13**, 9, 1570 (2023).
- [13] А.М. Мавлютов, Т.С. Орлова, М.Ю. Мурашкин, Н.А. Еникеев, Д.А. Кириленко. *Физическая Мезомеханика*, **28**, 1, 5 (2025).
- [14] Д.И. Садьков, М.Ю. Мурашкин, Д.А. Кириленко, А.А. Левин, А.И. Лихачев, Т.С. Орлова. *ФТТ* **66**, 6, 933 (2024).
- [15] DIFFRAC.EVA. Version 5.1.0.5. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany (2019).
- [16] Powder Diffraction File-2, International Centre for Diffraction Data (ICDD). Newton Square, PA, USA (2014).
- [17] C. Maunders, J. Etheridge, N. Wright, H.J. Whitfield. *Acta Crystallographica B* **61**, Part 2, 154 (2005).
- [18] A.A. Levin. Preprint (2022). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.15922.89280>
- [19] B. Terlan, A.A. Levin, F. Börrnert, F. Simon, M. Oschatz, M. Schmidt, R. Cardoso-Gil, T. Lorenz, I.A. Baburin, J.-O. Joswig, A. Eychmüller. *Chem. Mat.* **27**, 14, 5106 (2015).
- [20] B. Terlan, A.A. Levin, F. Börrnert, J. Zeisner, V. Kataev, M. Schmidt, A. Eychmüller. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 21, 3460 (2016).
- [21] G.K. Williamson, R.E. Smallman. *Philos. Mag.* **1**, 1, 34 (1956).
- [22] K. Edalati, N. Enikeev. *Mater.* **17**, 24, 6189 (2024).
- [23] J.P. Hirth, J. Lothe. *Theory of Dislocations*. McGraw-Hill, N.Y. (1968). 780 p.
- [24] T.S. Orlova, D.I. Sadykov, D.V. Danilov, M.Y. Murashkin. *J. Alloys Compd.* **931**, 167540 (2023).
- [25] M. Zha, H. Zhang, H. Jia, Y. Gao, S. Jin, G. Sha, R. Bjørge, R.H. Mathiesen, H.J. Roven, H. Wang, Y. Li. *Int. J. Plast.* **146**, 103108 (2021).
- [26] J.E. Hatch. *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*, 1st ed. ASM International, Metals Park, OH (1984).
- [27] Y. Liu, M. Liu, X. Chen, Y. Cao, H.J. Roven, M.Yu. Murashkin, R.Z. Valiev, H. Zhou. *Scripta Materialia* **159**, 137 (2019).
- [28] X. Sauvage, N. Enikeev, R. Valiev, Y. Nasedkina, M. Murashkin. *Acta Materialia* **72**, 125 (2014).
- [29] M.P. Liu, H.J. Roven, M.Yu. Murashkin, R.Z. Valiev, A. Kil-mametov, Z. Zhang, Y. Yu. *J. Mater. Sci.* **48**, 13, 4681 (2013).
- [30] X. Sauvage, A. Ganeev, Yu. Ivanisenko, N. Enikeev, M. Murashkin, R. Valiev. *Adv. Eng. Mater.* **14**, 11, 968 (2012).
- [31] I. Sabirov, M.Yu. Murashkin, R.Z. Valiev. *Mater. Sci. Eng. A* **560**, 1 (2013).
- [32] Y. Zhang, S. Jin, P. Trimby, X. Liao, M.Y. Murashkin, R.Z. Valiev, G. Sha. *Mater. Sci. Eng. A* **752**, 223–232 (2019).
- [33] N. Kamikawa, X. Huang, N. Tsuji, N. Hansen. *Acta Materialia* **57**, 14, 4198 (2009).
- [34] H. Asgharzadeh, A. Simchi, H.S. Kim. *Mater. Sci. Eng. A* **528**, 12, 3981 (2011).
- [35] E.O. Hall. *Proceed. Phys. Soc. B* **64**, 9, 747 (1951).
- [36] N.J. Petch. *J. Iron Steel Inst.* **174**, 25 (1953).
- [37] G.E. Totten, D.S. MacKenzie. *Handbook of Aluminium*. Marcel Dekker, NY (2003). 1310 p.
- [38] M. Zha, H.-M. Zhang, X.-T. Meng, H.-L. Jia, S.-B. Jin, G. Sha, H.-Y. Wang, Y.-J. Li, H.J. Roven. *J. Mater. Sci. Tech.* **89**, 141 (2021).
- [39] F.R.N. Nabarro, Z.S. Basinski, D.B. Holt. *Adv. Phys.* **13**, 50, 193 (1964).
- [40] N. Hansen, X. Huang. *Acta Materialia* **46**, 5, 1827 (1998).
- [41] O.R. Myhr, Ø. Grong, S.J. Andersen. *Acta Materialia* **49**, 1, 65 (2001).
- [42] K.E. Knipling, D.C. Dunand, D.N. Seidman. *Acta Materialia* **56**, 1, 114 (2008).
- [43] H.-J. Lee, J.-K. Han, S. Janakiraman, B. Ahn, M. Kawasaki, T.G. Langdon. *J. Alloys Compd.* **686**, 998 (2016).
- [44] Y. Chen, N. Gao, G. Sha, S.P. Ringer, M.J. Starink. *Mater. Sci. Eng. A* **627**, 10 (2015).

Редактор Е.В. Толстякова