

## Вплив мікролегування алюмолітєвих сплавів перехідними металами на структуру, механічні властивості та корозійну стійкість

Ю. В. Мільман, Н. П. Захарова, М. О. Єфімов, М. І. Даниленко,  
О. О. Музика, А. О. Шаровський, В. А. Гончарук

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
Київ, e-mail: milman@ipms.kiev.ua

*Виконано дослідження впливу легування Sc, Zr та Ce на механічні властивості та корозійну стійкість прутків, отриманих методом подвійної екструзії зі злиwkів сплавів системи Al—Mg—Li—Mn. Дослідні зразки були піддані наступній термічній обробці: температура загартування 400 °C і одноступеневе старіння за 140 °C. В сплавах, легованих Sc, Zr та Ce, отримано підвищення механічних властивостей і корозійної стійкості порівняно з базовим сплавом Al—Mg—Li—Mn та стандартними сплавами 1420 і 1421. Показано, що додаткове легування дослідних сплавів комплексами Sc + Zr та Sc + Zr + Ce сприяє подрібненню структурних складових і виділенню зміцнюючої фази δ'(Al<sub>3</sub>Li) та тонких виділень S<sub>1</sub>-фази (Al<sub>2</sub>LiMg).*

**Ключові слова:** алюмінієві сплави, мікролегування, міцність, корозійна стійкість.

Алюмінієво-літєві сплави системи Al—Mg—Li є новим класом широко відомих алюмінієвих сплавів системи Al—Mg і характеризуються малою щільністю, підвищеним модулем пружності і досить високою міцністю.

Сплави системи Al—Mg—Li—Me відносяться до алюмінієвих сплавів, що деформуються, напівфабрикати з яких зміцнюються в процесі термічної (ТО) і термомеханічної обробок (ТМО). Кількість і розподіл фазових складових залежно від виду та режиму ТО і ТМО змінюються в широких межах. Ці зміни мають суттєвий вплив на механічні властивості і корозійну стійкість виробів.

На даний час розроблено низку нових сплавів на основі промислових сплавів системи Al—Li—Mg—Me, легованих Cr, Mn, Zr, Ti та іншими перехідними та рідкісноземельними металами, з більш високими показниками технологічності, ніж у стандартних сплавів систем Al—Li—Cu, Al—Li—Mg, Al—Li—Cu—Mg. Такі сплави мають досить гарні показники міцності, щільності та стійкості до міжзеренної корозії [1—6].

Особливості термічної обробки сплавів системи Al—Li—Mg пов'язані з виділенням основної зміцнюючої фази δ' (Al<sub>3</sub>Li) та можливістю утворення тонких виділень S<sub>1</sub>-фази (Al<sub>2</sub>LiMg). Розмір зерен в сплавах Al—Li—Mg—Me впливає на стадійність фазових перетворень зі старінням [7]. Режими ТО, що розробляються для нових сплавів, обумовлені насамперед хімічним складом сплаву та вимогами, які висуваються до кінцевого виробу.

© Ю. В. Мільман, Н. П. Захарова, М. О. Єфімов, М. І. Даниленко,  
О. О. Музика, А. О. Шаровський, В. А. Гончарук, 2018

В літературі немає остаточного погляду на оптимальні температуру загартування та режими термічної обробки цих сплавів [1—7].

Легування рідкісноземельними металами, а саме Sc, Zr, Ce, сприяє підвищенню механічних властивостей та корозійної стійкості сплавів системи Al—Mg—Li. Відомо, що Sc та Zr є найбільш ефективними легуючими елементами в сплавах алюмінію [8]. Виділення фази  $Al_3(Sc, Zr, Me)$  в процесі ТМО та ТО суттєво впливає на покращення фізико-механічних властивостей. Позитивний ефект скандію в рівній мірі обумовлено його впливом на уповільнення процесів рекристалізації, подрібнення зеренної і субзеренної структури та безпосередньо на дисперсійне твердіння.

Церій має високу спорідненість до кисню і використовується в алюмінієвій промисловості як рафінуюча добавка, що позитивно впливає на кінцеву якість зливка [9] та на корозійні властивості напівфабрикату [10]. Церій, як поверхнево-активний елемент, розташовується на поверхнях розділу фаз (границі зерен, межі блоків, міжфазні границі та ін.), зміцнює ці поверхні і затримує розвиток на них дифузійних процесів [9]. Властивості і більша доступність рідкісноземельних металів церієвої підгрупи, зокрема церію, вказують на можливість його використання як легуючої добавки в металургії алюмінієвих сплавів.

Додаткове введення марганцю за наявності цирконію, скандію сприяє підвищенню міцності за рахунок більш рівномірного розподілу вторинних надлишкових фаз по об'єму зерна, що приводить до зростання корозійної стійкості під напругою і пластичності, зниження схильності до уповільненого руйнування. Крім того, марганець нейтралізує шкідливий вплив заліза, утворюючи з ним інтерметаліди  $Al_6(FeMn)$ , які менш небезпечні для сплаву, ніж  $Al_3Fe$  [11].

З урахуванням аналізу патентної літератури та результатів досліджень, викладених в наукових працях, в цій роботі вивчено вплив мікролегування базового сплаву системи Al—Mg—Li—Mn з підвищеним вмістом Mn, низкою перехідних металів, а саме Sc, Zr та Ce, на механічні властивості, структуру та корозійну стійкість.

### Матеріали та методи дослідження

Методом індукційної плавки отримано 3 зливка сплавів системи Al—Mg—Li—Mn. Як додаткові легуючі елементи в дослідних сплавах використано Sc, Zr, Ce та підвищено вміст Mn. Хімічні склади дослідних сплавів наведено в табл. 1.

Зливки дослідних сплавів масою 1,5 кг отримано з використанням комплексу плавильного обладнання, який складається з високочастотного генератора, камери, де здійснюється плавлення і розлив сплавів, системи кріплення тиглів, системи відкачування і напуску інертного газу, міксеру для перемішування розплаву, мідної виливниці з водним охолодженням і системи вимірювання

**Т а б л и ц я 1.** Склади дослідних сплавів алюмінію системи Al—Mg—Li—Mn

Зливок	Хімічний склад сплаву, % (мас.)
1	Al—5,5Mg—2,0Li—0,65Mn
2	Al—5,5Mg—2,0Li—0,65Mn—0,25Sc—0,14Zr
3	Al—5,5Mg—2,0Li—0,65Mn—0,25Sc—0,14Zr—0,1Ce

температури розплаву. Плавку проводили в графітових тиглях в атмосфері аргону, для виливання розплаву застосовували керамічний фільтр, також здійснювали продування розплаву аргonom перед розливанням у виливниці впродовж 2—3 хв.

З експериментальних зливків методом подвійної екструзії з  $\varnothing 55$  до 25 мм та з  $\varnothing 25$  до 6 мм отримано прутки. Температура екструзії складала 350 °С.

В роботах [4, 7] стверджується, що високі температури ( $\geq 490$  °С) під загартування призводять до утворення поверхневого шару, збідненого літєм, це негативно позначається на надійності конструкцій з цього матеріалу, а також знижується корозійна стійкість. Тому в цьому дослідженні для сплавів типу Al—Mg—Li—Mn обрано наступний режим ТО: загартування в воду ( $T_{\text{загарт}} = 400$  °С протягом 1 год) + старіння за температури 140 °С протягом 10 год.

Дослідження структури зразків проводили методами оптичної мікроскопії (ОМ, мікроскоп МІМ-9) і просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ, мікроскоп JEM-100СХ).

Для визначення механічних властивостей проведено випробування на розтягнення стандартних п'ятикратних циліндричних зразків з дослідних сплавів згідно з ГОСТ 1497-84 із швидкістю переміщення тяг 1 мм/хв. Значення границь міцності  $\sigma_B$  (МПа) та плинності  $\sigma_{0,2}$  (МПа) і подовження до руйнування  $\delta$  (%) розраховували за кривими деформації.

Дослідження загальної корозії виконано із застосуванням механічних випробувань на розтягнення відповідних зразків до та після витримки їх у розчині 3% NaCl + 1% HCl впродовж 90 діб [12]. Такі випробування дозволяють оцінити зниження несучої здатності матеріалу як через загальну корозію, так і внаслідок локальної корозії, окрихнення матеріалу через насичення продуктами корозії, поверхнево-адсорбційного ефекту тощо.

### Результати дослідження

Результати механічних випробувань деформованих прутків дослідних сплавів і механічні властивості стандартних сплавів типу 1420 і 1421 [13] наведено в табл. 2. Міцнісні властивості всіх дослідних сплавів як до ТО (вихідний стан), так і після ТО перевищують такі для стандартних сплавів. Легування базового складу (сплав 1) скандієм та цирконієм (сплав 2) забезпечує підвищення характеристик міцності. Легування Sc, Zr та Ce (сплав 3) сприяє не тільки росту характеристик міцності, а й отриманню задовільної пластичності на рівні 7%.

Механічні властивості дослідних сплавів після витримки в розчині 1% HCl + 3% NaCl знижуються, але це зниження є неоднаковим. Так, за обраного режиму ТО для сплаву 1 (базовий) зменшення величини  $\sigma_{0,2}$  складає 13%. Для легуваних сплавів (2 та 3) після впливу корозійного середовища величина  $\sigma_{0,2}$  зменшується всього на 2%.

Структуру прутків, що отримані методом ОМ, наведено на рис. 1. Видно, що структура базового сплаву 1 є неоднорідною. Вона складається з рекристалізованих зерен та витягнутих волокон. Зерна займають 50—70% поверхні дослідного шліфа. Легування базового складу комплексами Sc + Zr та Sc + Zr + Ce призводить до формування у прутках після ТО неоднорідної структури, яка складається з суміші тонких волокон та дрібних зерен, що розташовані вздовж волокон у прутку. Однак в сплаві 3

**Т а б л и ц я 2. Механічні характеристики прутків дослідних сплавів системи Al—Mg—Li—Mn**

Зли- вок	Склад сплавів, % (мас.)	Вихідний стан			ТО			Після корозійних випробувань		
		$\sigma_{0,2}$	$\sigma_B$	$\delta$ ,	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_B$	$\delta$ ,	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_B$	$\delta$ ,
		МПа			МПа			МПа		
Тип 1420	Al—5Mg—2Li— (0,1—0,3)Mn—0,12Zr	—	—	—	240	445	11	—	—	—
Тип 1421	Al—5Mg—2Li— (0,1—0,3)Mn—0,12Zr— 0,1—0,3Sc	—	—	—	335	465	11	—	—	—
1	Al—5,5Mg—2,0Li— 0,65Mn	354	461	12	364	522	19	317	467	10
2	Сплав 1 + (0,25Sc—0,14Zr)	463	524	7	547	609	5	528	568	3,4
3	Сплав 1 + (0,25Sc— 0,14Zr—0,1Ce)	469	534	7,2	530	610	7	520	563	3,4

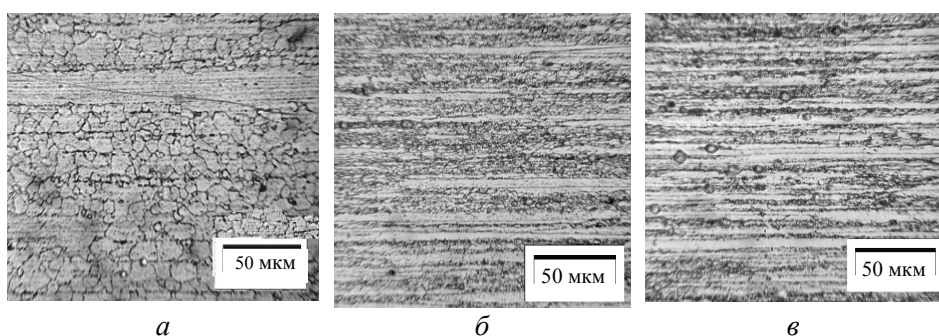


Рис. 1. Структура прутків з дослідних сплавів 1—3 (*a—в* відповідно) після ТО (ОМ).

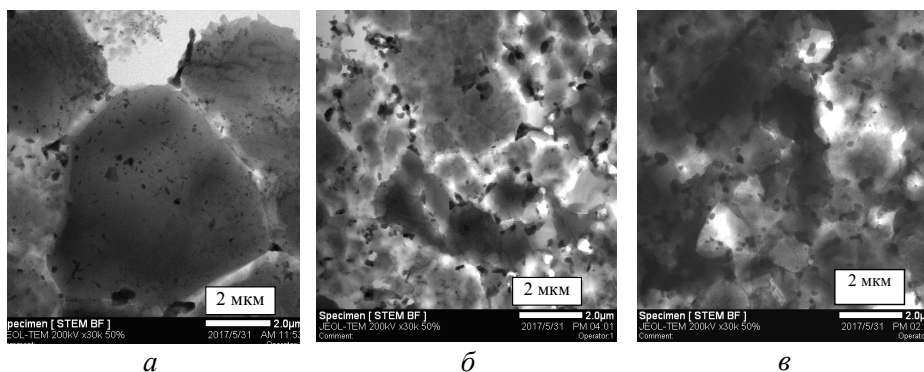


Рис. 2. Тонка структура дослідних сплавів 1—3 (*a—в* відповідно) після ТО (ПЕМ).

структура стає суттєво більш дисперсною порівняно зі сплавом 2. Дрібні рекристалізовані зерна займають 50% площі шліфа для сплаву 2 та 30% — для сплаву 3.

Результати дослідження тонкої структури методом ПЕМ сплавів 1—3 наведено на рис. 2. В базовому сплаві після застосованих ТМО і ТО утворюється субзеренна структура з розміром субзерна 6—8 мкм (рис. 2, *a*). Додавання цирконію та скандію забезпечує формування структури з розміром субзерна 1—2 мкм. Додавання, крім цирконію та скандію, церію

приводить до більш рівномірного розподілу зміцнюючих фаз та отримання більш однорідної субзеренної структури.

Відомо, що в сплавах системи Al—Mg—Li після ТО основною зміцнюючою фазою є метастабільна  $\delta'$ -фаза ( $\text{Al}_3\text{Li}$ ), яка когерентно пов'язана з матрицею Al. З підвищенням вмісту магнію до 5,5% (мас.) в сплавах системи Al—Mg—Li після старіння можуть спостерігатися також виділення частинок  $S_1$ -фази ( $\text{Al}_2\text{LiMg}$ ), яка має морфологію витягнутих стержнів [14].

Під час дослідження тонкої структури методом ПЕМ в базовому сплаві 1 після ТО в режимі темного поля виявити фазу  $\delta'$  не вдалося. На зображенні в темному полі має місце контраст, характерний лише для  $S_1$ -фази (рис. 3). Однак, враховуючи підвищення механічних властивостей в прутках зі сплаву 1 після ТО, можна припустити, що застосована ТО привела до виділення  $\delta'$ -фази (згідно з роботою [14], контраст від  $\delta'$ -фази не виявляється, якщо кількість її є незначною). Тобто для сплаву 1 зниження температури загартування до 400 °С та старіння за 140 °С призводять до уповільнення процесу розпаду твердого розчину.

В процесі дослідження тонкої структури сплаву 2 після ТО на зображенні в темному полі виявлено білі сферичні частинки (рис. 4, б). Такий характерний контраст свідчить про виділення  $\delta'$ -фази [3, 14, 15]. Поряд з нею спостерігаються виділення  $S_1$ -фази. Крім того, вплив Sc та Zr проявляється також в зменшенні розмірів субзерен матриці алюмінію порівняно з базовим складом (рис. 3).

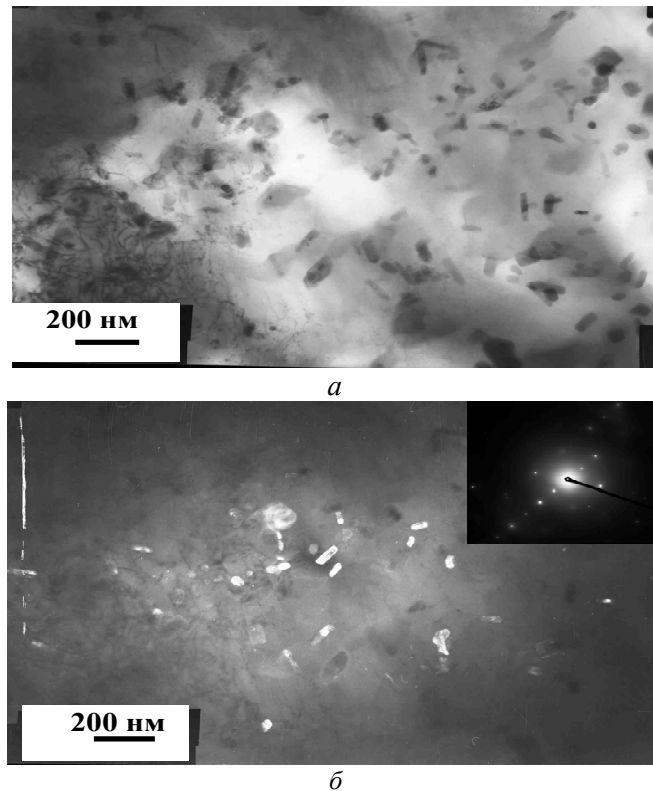
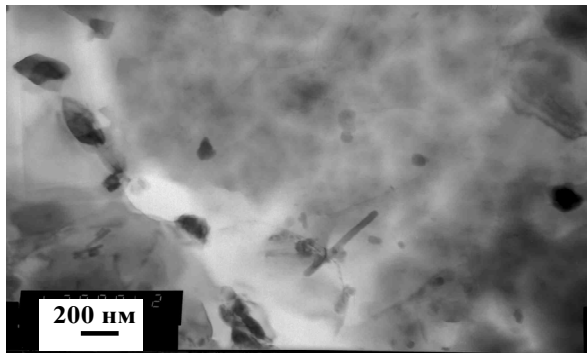
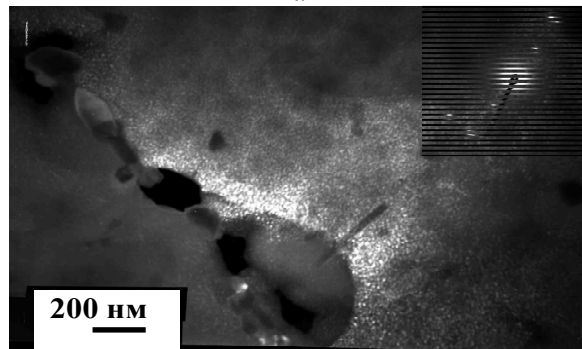


Рис. 3. Тонка структура сплаву 1 після ТО (ПЕМ): *а* — світлопольне зображення; *б* — темнопольне зображення частинок  $S_1$ -фази.

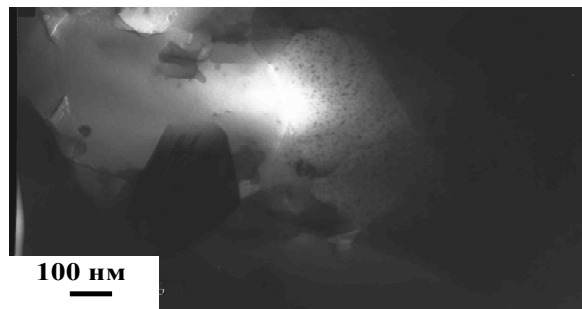


*a*

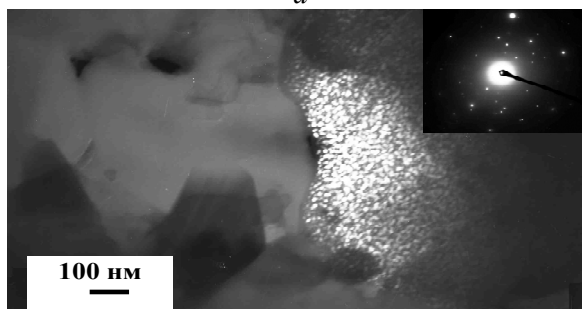


*б*

Рис. 4. Тонка структура сплаву 2 після ТО (ПЕМ): *a* — світлопольне зображення; *б* — темнопольне зображення частинок  $\delta'$ - та  $S_1$ -фази.



*a*



*б*

Рис. 5 Тонка структура сплаву 3 після ТО (ПЕМ): *a* — світлопольне зображення; *б* — темнопольне зображення частинок  $\delta'$ - та  $S_1$ -фаз.

Для сплаву 3 також маємо виділення зміцнюючих фаз  $\delta'$  та  $S_1$  (рис. 5). Але  $\delta'$ -фаза в цьому випадку є більш дисперсною, ніж у сплаві 2.

Як видно на рис. 4 і 5, застосування ТО з температурою загартування 400 °С дозволило отримати рівномірне виділення  $\delta'$ - та  $S$ -фаз в об'ємі субзерен. Таким чином, легування Sc, Zr і Ce сплаву Al—5,5Mg—2,0Li—0,65Mn сприяє старінню і позитивно впливає на кількість і розмір зміцнюючої  $\delta'$ -фази.

### Висновки

Показано, що в порівнянні з базовим сплавом Al—5,5Mg—2,0Li—0,65Mn в сплавах, легуваних Sc, Zr і Ce, маємо уповільнення процесів рекристалізації, більш однорідну і дисперсну структуру та рівномірне виділення  $\delta'$ - та  $S$ -фаз в об'ємі субзерен.

Легування базового сплаву Sc, Zr і Ce забезпечує високі показники міцності як до, так і після витримки в корозійному середовищі. Так, в деформованому сплаві Al—5,5Mg—2,0Li—0,65Mn—0,25Sc—0,14Zr—0,1Ce після застосованої ТО досягнуто  $\sigma_{0,2} = 530$  МПа і  $\sigma_B = 610$  МПа.

1. *Pat. 20090263275 USA*. L12 aluminum alloys / Pandey Awadh B. — Publ. 10.22.2009.
2. *Pat. 20220291925 USA*. Aluminum magnesium lithium alloy with improved fracture toughness / Bes Bernard, Eberl Frank. — Publ. 11.22.2012.
3. *Тарасенко Л. В.* Фазовый состав и механические свойства сплавов системы Al—Li—Mg—Me / Л. В. Тарасенко, Н. И. Колобнев, Л. Б. Хохлатова // *Металловедение и терм. обработка металлов*. — 2008. — № 2. — С. 4—8.
4. *Пат. 2468106 РФ*. Сплав на основе алюминия / Р. О. Кайбышев, А. А. Могучева. — Оpubл. 31.05.2011.
5. *Pat. 20020056493 USA*. Aluminum-based alloy and procedure for its heat treatment / [Th. Pfannenmuller, Er. Loechel, P. Winkler et. al.]. — Publ. 05.16.2002.
6. *Пат. 2031970 РФ*. Способ обработки из сплавов системы алюминий—магний—литий—скандий / [С. Ф. Данилов, И. Н. Фридляндер, Е. Н. Малышева и др.]. — Оpubл. 27.03.1995.
7. *Могучева А. А.* Влияние ультрамелкозернистой структуры на механические свойства алюминиевого сплава 1421 : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Москва, 2010.
8. *Milman Yu. V.* “Sc effect” of improving mechanical properties in aluminium alloys / Yu. V. Milman, D. V. Lotsko, O. I. Sirko // *Mater. Sci. Forum (Aluminium Alloys. Their Physical and Mechanical Properties)*. — 2000. — **331—337**. — P. 1107—1112.
9. <http://rareearth.ru/ru/pub/20140911/01145.html>.
10. <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-tseriya-prazeodima-i-neodima-na-elektrohimicheskie-harakteristiki-alyuminievogo-splava-amg6-v-neytralnoy-srede-nacl>.
11. *Пат. 163938 РФ*. Коррозионно-стойкий сплав на основе алюминия, способ получения полуфабрикатов и изделий из него / [О. Е. Грушко, Н. Г. Еремина, Л. А. Иванова, Л. М. Шевелева]. — Оpubл. 10.03.2001.
12. *Розенфельд И. Л.* Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. — М. : Металургия, 1966. — 347 с.
13. *Рязанцев В. И.* Особенности изготовления сварных агрегатов летательных аппаратов из алюминиевых сплавов систем Al—Mg—Li и Al—Cu—Li / В. И. Рязанцев, В. Н. Мацнев // *Конструкционные материалы*. — 2005. — С. 29—39.

14. Распосиенко Д. Ю. Влияние мегапластической деформации и термической обработки на структуру и свойства высокопрочных стареющих сплавов на основе Al—Li // [www.imp.uran.ru/sites/default/files/disertation/2017-10/dissertaciya-1.pdf](http://www.imp.uran.ru/sites/default/files/disertation/2017-10/dissertaciya-1.pdf).
15. Фридляндер И. Н. Конструкционный сплав 1424 пониженной плотности системы Al—Mg—Li—Zr—Sc для сварных и клепанных конструкций авиакосмической техники / [И. Н. Фридляндер, И. Н. Колобнев, Л. Б. Хохлатова и др.] // <https://www.viam.ru/public/files/2001/2001-203477.pdf>.

### **Влияние микролегирования алюмолитиевых сплавов переходными металлами на структуру, механические свойства и коррозионную стойкость**

Ю. В. Мильман, Н. П. Захарова, Н. А. Ефимов, Н. И. Даниленко,  
А. А. Музыка, А. О. Шаровский, В. А. Гончарук

*Выполнено исследование влияния легирования Sc, Zr и Ce на механические свойства и коррозионную стойкость прутков, полученных методом двойной экструзии из слитков сплавов системы Al—Mg—Li—Mn. Исследуемые образцы обработаны по следующему режиму: закалка от температуры 400 °С и одноступенчатое старение при 140 °С. В сплаве, легированном Sc, Zr и Ce, получено повышение механических свойств и коррозионной стойкости по сравнению с базовым сплавом Al—Mg—Li—Mn и стандартными сплавами 1420 и 1421. Показано, что дополнительное легирование опытных сплавов комплексами Sc + Zr та Sc + Zr + Ce способствует уменьшению размеров структурных составляющих и выделению упрочняющей фазы  $\delta$  ( $Al_3Li$ ) и тонких выделений  $S_1$ -фазы ( $Al_2LiMg$ ).*

**Ключевые слова:** алюминиевые сплавы, микролегирование, прочность, пластичность, коррозионная стойкость.

### **Effect of microalloying aluminum-lithium alloys of transitional metals on structure, mechanical properties and corrosion resistance**

Yu. V. Milman, N. P. Zakharova, M. O. Iefimov, M. I. Danilenko,  
A. A. Muzyka, A. O. Sharovsky, V. A. Goncharuk

*The influence of alloying with Sc, Zr and Ce on the mechanical properties and corrosion resistance of rods obtained by double extrusion from ingots of Al—Mg—Li—Mn alloys was studied. It was shown that additional alloying of experimental alloys with complexes Sc + Zr and Sc + Zr + Ce leads to a decrease of sizes of structural components and to the formation of strengthening particles  $\delta$  ( $Al_3Li$ ) and  $\delta$ - and thin precipitates of  $S_1$ -phase ( $Al_2LiMg$ ). Experimental alloys were heat treated with a quenching temperature of 400 °C and single-stage aging at 140 °C. In the alloy alloying with Sc, Zr and Ce, an increase in mechanical properties and corrosion resistance compared to the base alloy Al—Mg—Li—Mn and standard alloys 1420 and 1421 was obtained.*

**Keywords:** aluminum alloys, microalloying, strength, corrosion resistance.