

ПАРАМЕТРЫ И МИСФИТ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК АЛЮМИНИЯ И δ' (Al_3Li) В СПЛАВАХ AL-Li И Al-Li-Mg

О.А. Сетюков

Всероссийский институт авиационных материалов, г. Москва, Россия

Алюминий – литиевые сплавы имеют высокий модуль и прочность в сочетании с пониженной плотностью, поэтому они являются перспективными для использования их в авиакосмической и ракетной технике. Считается, что основной упрочняющей фазой в этих сплавах является фаза δ' (Al_3Li). Эта фаза имеет упорядоченную ГЦК решетку со структурой L1_2 . Она полностью когерентна и имеет небольшое несоответствие кристаллических решеток (мисфит) с ГЦК α -матрицей. Мисфит (ε) (относительная разница параметров (a) решеток двух фаз) определяется по формуле (1)

$$\varepsilon = \frac{a(\alpha) - a(\delta')}{a(\alpha)} \times 100\% \quad (1)$$

Установлено, что мелкие когерентные частицы δ' (Al_3Li) фазы могут срезаться при движении дислокаций в плоскости скольжения. Однако укрупнение частиц способствует переходу срезания частиц к их огибанию дислокациями. Поля упругих межфазных напряжений играют существенную роль в механизме взаимодействия частиц на межфазной границе с матрицей. По опубликованным данным значения a/δ' мисфита в двойных Al-Li сплавах разноречивы: -0,3% [1], +0,12% [2], -0,08% [3], -0,043-0,091% [4]. В указанных работах значения мисфита определялись с помощью электронной микроскопии путем анализа величины деформационного контраста вокруг δ' частиц по методу Ашби-Брауна. Так как объёмная доля частиц для этого метода должна быть не очень большой из-за перекрытия полей упругих искажений, то для получения необходимого деформационного контраста авторы подбирали режимы термообработки. Показано [4], что в двойных Al-Li сплавах знак δ'/α мисфита отрицательный и связан с меньшей удельной объёмной долей фазы δ' относительно матрицы. Введение в двойные Al-Li сплавы элементов (Cu, Mg, Ag, Zn, Mn, Zr, Si) незначительно изменяет мисфит. Наибольшее влияние на увеличение мисфита в Al-Li сплавах оказывают Ag и Zn, при этом δ'/α мисфит достигает 0,192 и 0,215% соответственно. Однако, в тройных

сплавах знак мисфита не был определен. Изменение абсолютного значения мисфита авторы работы [4] связывают с вхождением Ag и Zn в состав δ' фазы. Однако прямые доказательства вхождения Mg в состав δ' фазы не установлены. Согласно исследованиям малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) [5] параметр кристаллической решетки δ' фазы в двойных Al-Li сплавах увеличивается по абсолютной величине с повышением температуры старения, что приводит к снижению мисфитовских деформаций.

В этом случае изучение природы δ' (Al_3Li) фазы и взаимодействия её с матрицей – пересыщенным твердым раствором алюминия в двойных и сложнoleгированных сплавах является актуальным.

В настоящей работе образцы Al-Li и Al-Li-Mg сплавов получали в виде слитков диаметром 20 и 70 мм, а также в виде прессованных профилей с коэффициентом вытяжки 5,3 после закалки их в воде с температуры 580°C и 6 час старения в интервале температур $120-350^\circ\text{C}$. Для измельчения зерна при проведении количественных рентгеноструктурных исследований в сплавы вводили небольшие добавки переходных металлов (Ti, Zr, Sc) с суммарным содержанием до 0,2% (по массе).

Запись дифрактограмм образцов проводили на аппаратах DMAX фирмы "Rigaku" и ДРОН-3 в CuK_α излучении. Экспериментальную интенсивность основных (HKL) структурных линий аппроксимировали с помощью функций Фойгта (2) и Лоренца (3). При малых интенсивностях дифракционных рефлексов лучшие показатели получены аппроксимацией по Лоренцу, тогда как при высоких интенсивностях аппроксимация по Фойгту оказалась более предпочтительной.

$$F(y) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{a_0 \exp(-y^2) dy}{-\infty a_3^2 + \left[\left(\frac{x - a_1}{a_2} \right) - y \right]^2}}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-y^2) dy}{a_3^2 + y^2}} \quad (2)$$

ПАРАМЕТРЫ И МИСФИТ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК АЛЮМИНИЯ И δ' (Al_3Li) В СПЛАВАХ AL-Li И Al-Li-Mg

$$F(y) = \frac{a_0}{1 + \left(\frac{x - a_1}{a_2}\right)^2} \quad (3)$$

где a_0 – амплитуда, a_1 – центр тяжести, a_2 – ширина 1, a_3 – ширина 2

Определение параметров кристаллических решеток, полуширины и интегральной интенсивности основных рефлексов твердого раствора алюминия и сверхструктурных рефлексов δ' (Al_3Li) фазы в сплавах проводили методом рентгеноструктурного анализа. Положение центра тяжести синглета ($2\theta K\alpha$) для каждого рефлекса (HKL) определяли по программе OUTSET. Каждый синглет $K\alpha_1$ по программе "OUTSET" дополняется инструментальным синглетом $K\alpha_2$ с соотношением интенсивностей 2:1. Участок спектра аппроксимировали линейной комбинацией дублета $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ и фона. Фон задавали полиномом первой или второй степени. Параметры синглетов оптимизировали по методу наименьших квадратов (МНК). Истинные значения параметров кристаллических решеток фаз вычисляли аппроксимируя параметр до $\theta = 90^\circ$ функцией Нельсона-Райли (4):

$$Y = \frac{\cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} + \frac{\cos^2 \vartheta}{\vartheta} \quad (4)$$

В качестве примера на рис.1 приведен график зависимости $a=f(\cos^2\theta/\sin\theta+\cos^2\theta/\theta)$ для алюминия и никеля в модельном образце, состоящего из механической смеси порошков алюминия и никеля. Значения параметров фаз алюминия и никеля при $\theta = 90^\circ$ близки к данным для этих фаз по литературным данным.

Основная сложность определения мисфита в сплавах системы Al-Li состоит в малом объемном количестве δ' - фазы и сильном размытии её рефлексов (синглетов) из-за высокой дисперсности её частиц. В отличие от монокристаллических жаропрочных сплавов на никелевой основе, имеющих размеры γ' -фазы сотни нанометров при объемных содержаниях 40-60%, размеры частиц δ' - Al_3Li оцениваются единицами нанометров, а объемная доля составляет порядка 5-15%. Кроме того, из-за присутствия в деформированных Al-Li сплавах текстурированной матрицы форма дифракционного α или δ' рефлекса, определяющая конечный результат, часто искажена и не поддается коррекции. Поэтому исполь-

зование монолитного образца для субструктурных исследований AL-Li сплавов имеет ограничения.

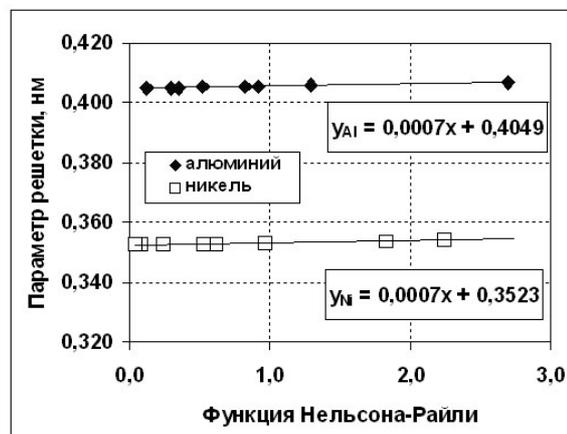


Рисунок 1 – Зависимость параметра кристаллической решетки алюминия и никеля в образце

Это затрудняет разделение однотипных основных синглетов α и δ' - фаз при точном определении параметров их решеток (как это делается при исследовании жаропрочных Ni сплавов), снижая достоверность результатов. Эти возможные искажения рефлексов устраняли юстировкой образца на максимальную интенсивность рефлекса поворотом его в плоскости гониометра (Ψ) и в собственной плоскости (φ). Превращение монолитных образцов в порошковые приводит к "растворению" когерентных δ' частиц путем срезания их дислокациями.

Ввиду того, что наиболее сильные сверхструктурные рефлексы δ' - Al_3Li фазы дают отражения от плоскостей (001) и (011), расположенные на небольших углах дифракции, то для получения истинных значений параметров были сделаны вычисления. Предварительно определяются точные значения углов дифракции для основных линий, по которым вычисляются значения параметра решетки фазы, затем строится график зависимости параметра кристаллической решетки алюминия от аргумента $x=\cos^2\theta/\sin\theta+\cos^2\theta/\theta$ (функция Нельсона-Райли). Эта функция удовлетворительно аппроксимирует параметры $\alpha(\text{Al})$ при низких значениях индексов (HKL). Далее диаграмму дополняют значениями параметра решетки фазы δ' - Al_3Li с низкими индексами. При концентрации лития 3,4% в алюминии над фоном кроме рефлексов (001) и (011) можно обнаружить дополнительные сверхструктурные

рефлексы (210) и (211). Так как для данного сплава мисфит (ε) является постоянной величиной, не зависящей от индексов атомных плоскостей, то это даёт основание использования любого сверхструктурного рефлекса для расчёта мисфита в Al-Li сплавах.

На рис. 2 а-г показаны зависимости параметра кристаллической решетки матрицы- $\alpha(\text{Al})$ и $\delta'(\text{Al}_3\text{Li})$ фаз от аргумента $X = \cos^2\vartheta/\sin\vartheta + \cos^2\vartheta/\vartheta$ в сплаве Al3.4%Li в зависимости от режимов старения. Экспериментальные значения параметров решеток двух $\alpha(\text{Al})$ и $\delta'-\text{Al}_3\text{Li}$ фаз хорошо ложатся на экстаполяционные прямые, указанные в координатах $a=f(\cos^2\theta/\sin\theta+\cos^2\theta/\theta)$. Эквидистантность экстаполяционных прямых указывает на надежность полученных результатов.

Установлено, что литий незначительно снижает параметр решетки алюминия: Так, например, введение 3,4% лития в алюминий понижает $a(\text{Al})$ с 0,4049 до 0,4047 нм в состоянии после кристаллизации слитка или пресованного полуфабриката после закалки в воде и/или старения. В закаленном состоянии параметр кристаллической решетки $\delta'-\text{Al}_3\text{Li}$ фазы превышает параметр решетки алюминия и составляет $a(\delta')=0,4054$ нм, вызывая положительный $\delta'/\alpha = 0,16\%$ мисфит. Старение постоянно понижает параметр $\delta'-\text{Al}_3\text{Li}$ фазы. По мере развития старения (повышение температуры старения от 120 до 200 $^\circ\text{C}$) δ'/α значения мисфита падают до нуля, а затем возрастают, изменяя знак на противоположный.

В таблице 1 приведены изменения параметров решеток алюминия, $\delta'-\text{Al}_3\text{Li}$ и мисфита δ'/α в сплаве Al3.4%Li после различных режимов старения.

Введение магния в Al-Li сплавы приводит к непрерывному возрастанию значений параметров решеток фаз $\alpha(\text{Al})$, $\delta'(\text{Al}_3\text{Li})$ и мисфита (δ'/α). Так, например, при содержании 5% магния в сплаве Al2%Li $a(\text{Al}) = 0,4070\text{нм}$, $a(\delta') = 0,4089$, (δ'/α) = 0,43%. По мере развития старения в Al-Li сплавах, содержащих магний, параметр $a(\text{Al})$ уменьшается до значений, которые соответствуют равновесной концентрации магния в твердом растворе алюминия, тогда как (δ'/α) мисфит приближается к нулю.

Механические свойства профилей (σ_b , $\sigma_{0.2}$) при растяжении определяли на стандартных диаметром 5 мм образцах в продольном направлении. Эффект старения определяли относительной разностью до и после старения, т.е. $\Delta\sigma = (\sigma_b^{\text{ст}} - \sigma_b^{\text{зак}}) / \sigma_b^{\text{зак}}$

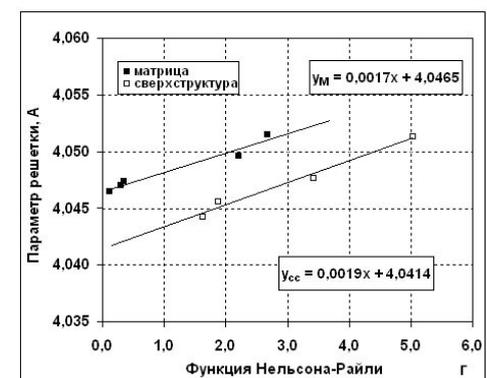
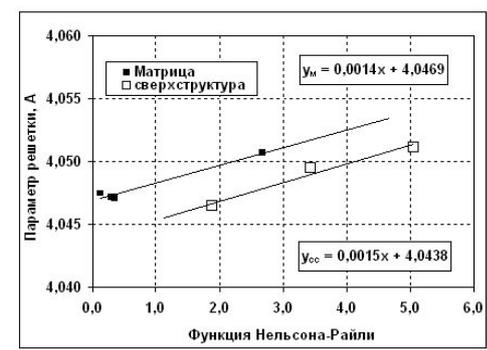
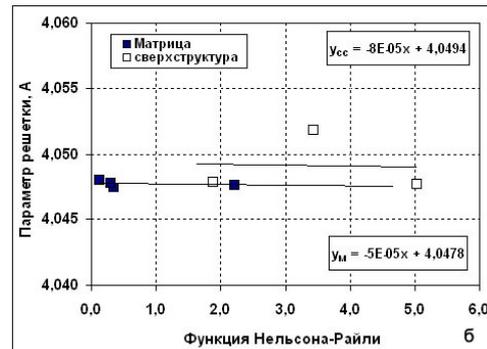
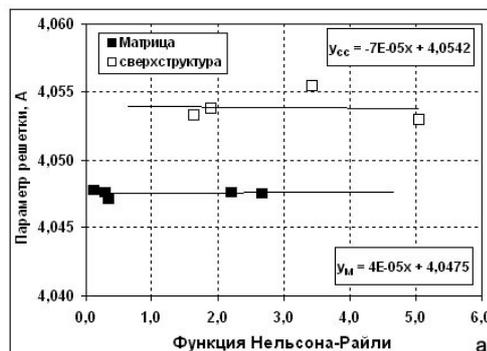


Рисунок 2 – Зависимости параметра кристаллической решетки матрицы- $\alpha(\text{Al})$ и $\delta'(\text{Al}_3\text{Li})$ фаз от аргумента $X = \cos^2\vartheta/\sin\vartheta + \cos^2\vartheta/\vartheta$ в сплаве Al3.4%Li в зависимости от режимов старения.

- а) в закаленном состоянии
- б) после 6 час старения при $T=120^\circ\text{C}$

ПАРАМЕТРЫ И МИСФИТ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК АЛЮМИНИЯ И δ' (Al_3Li) В СПЛАВАХ Al-Li И Al-Li-Mg

- в) после 6 час старения при $T=160^\circ\text{C}$
 г) после 6 час старения при $T=200^\circ\text{C}$

В таблице 2 приведены значения свойств и эффектов старения профилей из сплава Al3.4\%Li после различных режимов старения.

Таблица 1 – Параметры решеток алюминия, δ' - Al_3Li фазы и мисфит δ'/α в закаленном при $T=580^\circ\text{C}$ сплаве Al3.4\%Li после различных режимов старения

Режим старения		Параметр решетки алюминия, нм	Параметр решетки δ' - Al_3Li , нм	Значение δ'/α мисфита, %
Температура, $^\circ\text{C}$	Время, час			
Без старения		0,40475	0,40542	+0,16
120	6	0,40478	0,40494	+0,04
160	6	0,40469	0,40469	-0,075
200	6	0,40465	0,40414	-0,13
350	6	0,40462	-	-

Таблица 2 – Механические свойства профилей (σ_b , $\sigma_{0.2}$, δ) при растяжении из сплава Al3.4\%Li

Температура старения, $^\circ\text{C}$	Время выдержки, час	Предел прочности, МПа	Предел текучести, $\sigma_{0.2}$, МПа	Удлинение, %	Эффект старения			
					$\Delta\sigma_b$, МПа	$\Delta\sigma_{0.2}$, МПа	$\Delta\sigma_b$, %	$\Delta\sigma_{0.2}$, %
Без старения	-	290	150	14	-	-	-	-
120	6	290	160	9	0	10	0,0	7
160	6	300	220	6	10	70	3,5	46
200	6	310	250	4	20	100	7	67
350	6	250	200	4	-40	50	-14	32

Результаты изменения механических свойств профилей на растяжение показывают, что повышение температуры старения до 200°C приводит к повышению прочностных

($\sigma_b, \sigma_{0.2}$) и снижению пластических характеристик профилей. Эффект старения при температуре 120°C по пределу прочности отсутствует. Максимальное упрочнение наблюдается при температуре старения 200°C . Старение при $T=350^\circ\text{C}$ даёт отрицательный эффект по прочности и снижает эффект старения в два раза по пределу текучести относительно $T=200^\circ\text{C}$.

Сравнение величин мисфита и эффектов упрочнения при старении сплава Al3.4\%Li видно, что максимальному эффекту упрочнения соответствуют небольшие отрицательные величины мисфита (δ'/α). Положительные значения мисфита при $T=120^\circ\text{C}$ не вызывают эффект старения. При температуре старения 350°C частицы δ' (Al_3Li) фазы отсутствуют, но на рентгенограммах видны самые сильные рефлекссы от равновесной фазы δ (AlLi). Очевидно, существование эффекта старения возможно от частиц равновесной фазы δ (AlLi). Определение объёмной доли частиц по интегральной интенсивности сверхструктурных рефлекссов показывает, что старение при $T=120^\circ\text{C}$ не изменяет интегральную интенсивность (001) и (001), но несколько снижает их полуширину. Очевидно, до этих температур происходит только рост частиц образующихся в процессе охлаждения после закалки. Однако, эти частицы, возможно, имеют неполную степень упорядочения в отличие от частиц δ' (Al_3Li) фаз, имеющих полное упорядочение. На кривых изменения термического коэффициента электросопротивления и удельной теплоёмкости сплавов Al3.4\%Li и Al2\%Li5\%Mg в интервале температур от 20 до 250°C присутствуют 2 максимума. Согласно [6] в сплаве Al2.43\%Li (по массе) первый максимум находится при $T=50^\circ\text{C}$, второй – при $T=150^\circ\text{C}$. Этим максимумам соответствует образование промежуточных структур, образование которых происходит до выделения метастабильных когерентных частиц δ'' со структурой L_{12} . Для сплава Al3.4\%Li нами были получены близкие к [6] результаты по температурным эффектам, тогда как для Al2\%Li5\%Mg сплава первый максимум находится при $T=100^\circ\text{C}$, а второй при $T=200^\circ\text{C}$. Эти результаты указывают на тот факт, что введение магния в двойные Al-Li сплавы приводит к повышению стабильности предвыделений за счет присутствия в них атомов магния. Вероятно, что с ростом температур эти предвыделения превращаются в промежуточные выделения δ' (Al_3Li) со структурой L_{12} , в состав которых также входит магний. Эти предвыделения можно отнести к

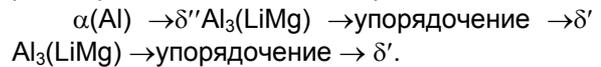
промежуточной фазе δ'' со структурой $L1_2$ и ближним порядком. Определение мисфита между δ'' и δ' по сверхструктурным рефлексам (001) или (011) затруднительно вследствие небольшой интенсивности отражений и малых углов дифракции.

Очевидно, сопротивление срезам частиц δ'' и δ' со структурой $L1_2$, в состав которых не входят атомы магния, незначителен из-за их высокой дисперсности, поэтому прочность сплава является низкой. Для сплавов системы Al-Li, содержащих 5%Mg небольшие значения отрицательного мисфита достигаются при температуре 120°C. В этом состоянии сплавы обладают высокой прочностью ($\sigma_b = 450$ МПа $\sigma_{0.2} = 320$ МПа) и значительным эффектом старения, достигающим 100% по пределу текучести. Как установлено, причиной этого является значительная растворимость магния в кристаллической решетке структуры $L1_2$.

Таким образом, структурно-химические изменения в Al-Li сплавах объясняются возникновением после литья и охлаждения с температуры нагрева под закалку промежуточной δ'' фазы со структурой $L1_2$ ближним порядком, положительным мисфитом и широкой межфазной области с переменной концентрацией лития. В дальнейшем происходит её упорядочение и переход $\delta'' \rightarrow \delta'$ (Al_3Li), что способствует повышению сопротивления движению дислокаций на межфазной границе δ' (Al_3Li)/матрица. В Al-Li-Mg сплавах происходят аналогичные процессы, но в состав δ'' и δ' дополнительно входят атомы магния, которые повышают величину мисфита, пара-

метры кристаллической структуры δ'' и δ' фаз и температуру их образования.

Схему распада пересыщенного твердого раствора алюминия можно представить:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. M. Tamura, T. Mori, T. Nakamura, "Precipitation of Al_3Li from an Al alloy and some properties of Al_3Li ", Journal Japan Institute of Metals, 36 (1970) p.p. 919-925.
2. B. Noble, G.E. Thompson, "The Precipitation characteristics of Aluminum-Lithium Alloys", Metal Science Journal, 5 (1971) p.p. 114-120.
3. D.B. Williams, J.W. Edington, "The Precipitations of δ' (Al_3Li) in dilute Aluminum-Lithium Alloys", Metal Science Journal, 9 (1975) p.p. 529-532.
4. S.F. Baumann, D.B. Williams "The effect of ternary additions on the δ'/α misfit and δ' solvus line in Al-Li alloys", Aluminum-Lithium Alloys 11 Metallurgical Society of AIME, Warrendale, (1984), p.p. 17-29.
5. G. Cocco, G. Fagherazzi, L. Schiffini, "Determination of the δ' coherent Miscibility gap in the Al-Li system by Small-Angle X-ray Scattering", Journal Apply Crystallography, (1977) pp. 325-327.
6. Tatsuo Sato, Akihiko Kamio "Ordered structures in the early stage of decomposition in an Al-7.9mol% Li Alloy, Materials Transaction Journal Institute Materials, Vol. 31, No. 1 (1990), pp. 25-30.