УДК 669.017

<https://doi.org/10.18503/1995-2732-2017-15-2-63-68>

МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Al+6%Li С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Назаров Ш.А.¹, Ганиев И.Н.², Ганиева Н.И.², Каллиари И.³¹ Технологический университет Таджикистана, Душанбе² Институт химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан, Душанбе³ Università degli Studi di Padova, Padova, Italy

Аннотация

Сплавы алюминия с литием являются перспективным материалом для авиакосмической техники. Повышение физико-механических и эксплуатационных характеристик данной группы сплавов путём их легирования является актуальной задачей. Повышенный интерес к этим сплавам объясняется тем, что литий, имея плотность 0,54 г/см³, увеличивает модуль упругости алюминия, одновременно снижая массу изделий из его сплавов. Добавки редкоземельных металлов (РЗМ) к алюминиевым сплавам повышают их прочность, термостойкость, коррозионную стойкость. РЗМ обладают модифицирующим действием и измельчают зерно. Приготовление алюминиево-литиевых сплавов, содержащих редкоземельные металлы, связано с трудностями из-за высокой реакционной способности компонентов, вводимых в алюминий. С учётом этого сплавы были получены в вакуумной печи сопротивления СНВЭ 1.3.1/16 в атмосфере гелия при избыточном давлении 0,5 МПа. Исследование сплавов проведено с помощью дифракционно-рентгеновского анализа XRD, оптического и электронного микроскопа SEM серии STEREOSCAN 440 (Англия). Твёрдость сплавов была протестирована с помощью твердомера Виккерса (HV). Исследования подтверждают, что добавки РЗМ увеличивают твёрдость исходного сплава до 170 HV. Добавки церия являются наиболее эффективным в плане увеличения твёрдости и прочности. Результаты исследования микроструктуры сплавов показывают, что небольшие добавки РЗМ, оказывая модифицирующее влияние, значительно измельчают структуру эвтектики (α -Al+AlLi) в сплавах. В структуре сплавов наряду с кристаллизацией эвтектики отмечено выпадение включений интерметаллидов относящихся к системам Al – РЗМ.

Ключевые слова: сплав Al+6%Li, РЗМ, микротвёрдость по Виккерсу, предел прочности, микроструктура, рентгеноспектральный анализ.

Введение

Последнее десятилетие характеризуется быстрым расширением ассортимента новых материалов, таких как пластик. Однако металлы и сплавы остаются основными конструкционными материалами в производстве машин, оборудования, техники, строительных конструкций, транспорта и связи. В связи с этим совершенствование методов борьбы с коррозией имеет важное значение не только для возможности снижения экономических потерь от него, но и обеспечения дальнейших технических решений.

Сплавы системы Al-Li находят широкое применение в аэрокосмической технике благодаря уникальному сочетанию таких свойств, как низкая плотность, высокая прочность и самые высокие из алюминиевых сплавов значения упругих модулей [1–3].

Алюминиево-литиевые сплавы представляют собой новый класс известных алюминиевых систем и характеризуются идеальным сочетанием

механических свойств: низкая плотность, высокий модуль упругости и достаточно большая прочность. Повышенный интерес к этим сплавам объясняется тем, что литий имеет плотность ~0,54 г/см³, и каждый процент лития снижает плотность алюминия на 3% и увеличивает модуль Юнга на 5% [4]. Литий нетоксичен и обладает желательными характеристиками, дисперсионным твердением. Сплавы системы Al-Li имеют сильную анизотропию механических свойств и низкую пластичность. Возможный механизм, ответственный за хрупкости сплавов Al-Li – это их высокая чувствительность к вредным примесям.

Хорошо известно, что добавка редкоземельных элементов в сплавах на основе алюминия повышает предел прочности на разрыв, термостойкость, стойкость к вибрациям, коррозионную стойкость и экструзируемость [5–7].

Использование РЗМ в металлургии основано на их высоком химическом родстве к кислороду, сере, азоту и водороду, примеси которых ухудшают свойства сплавов. РЗМ также образуют тугоплавкие соединения с вредными приме-

сями и устраняют легкоплавкие эвтектические включения. Эта группа металлов обладает модифицирующим действием. Измельчение кристаллов металла достигается при введении незначительных количеств РЗМ [8]. Важную роль РЗМ могут сыграть и при разработке состава новых алюминиевых сплавов [9].

Хорошо известно, что редкоземельные элементы широко используются в качестве легирующих добавок для улучшения свойства черных металлов [11], алюминиевых сплавов [12, 13]. Широко распространено мнение, что редкоземельные элементы могут повысить прочность алюминиевого сплава путем измельчения зерна [14, 15].

Исследования Al-Li сплавов обобщены в работах [4–8]. Существует еще ряд проблем, которые требуют уточнения, в первую очередь это относится к вопросам количественной оценки вклада различных интерметаллидных фаз в механические свойства и микроструктуру алюминиевых сплавов с литием.

Макро- и микроструктурные анализы, как известно, дают возможность наблюдать включения примесей, эффект деформации, размер и ориентировку зерна, а также вид и расположение второй фазы. Подробные микроструктурные исследования сплавов в литом, гомогенизированном и термообработанном состояниях позволяют получить полную картину фазового состава в твердом состоянии [9].

В данной статье представлены предварительные результаты исследования, касающиеся влияния редкоземельных элементов (Y, Ce, Pr и Nd) в диапазоне 0,01–0,5% на микроструктуру и механические свойства сплава Al+6% Li. Исследовательский проект выполнен в сотрудничестве между Падуанском Университетом Италии, Институтом химии имени В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и Технологическим университетом Таджикистана.

Экспериментальная часть

Исходными металлами для получения сплавов служили реактивы следующей квалификации: алюминий марки А995 (ГОСТ 110669-2001), литий ЛЭ1 (ГОСТ 8774-75), иттрий Ит М-1 (ГОСТ 48-4-208-72), лантан Ла-Э (ОСТ 48-295-85), церий Це ЭО (ТУ 48-295-85), празеодим Пр М-1 (ТУ 48-4-215-72), неодим НМ-2 (ТУ 48-40-205-72). Содержание РЗМ в сплавах составляло, мас. %: 0,01; 0,05; 0,1; 0,5.

Ввиду высокой химической активности при обычных условиях редкоземельные элементы

(РЗЭ) хранились под слоем масла. Непосредственно перед началом эксперимента навески нужного РЗЭ очищались от масла в бензине, затем в спирте. Взвешивание произведено на микроаналитических весах МВА-2 с точностью $1 \cdot 10^{-5}$ кг.

Сплавы были получены в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16 ИЗ в атмосфере гелия под избыточным давлением 0,5 МПа. Шихтовка сплавов проводилась с учетом угара металлов. Состав полученных сплавов выборочно контролировался химическим анализом, а также взвешиванием образцов до и после сплавления. В дальнейшем исследованию подвергались сплавы, у которых разница в весе до и после сплавления не превышала 2–3% (отн.). Состав и структура сплавов контролировался также анализом на оптическом микроскопе LEICA AXIO VIZION (Carl Zeiss) (Германия). Шлифовка и полировка поперечного сечения образцов производились на автоматизированной установке кафедры промышленной инженерии Падуанского университета, Италия. Затем образцы полировали вручную на хлопчатобумажной ткани с алмазной пастой. По завершении данного вида обработки поверхность шлифа очищалась спиртом. Отполированные образцы травили в специально приготовленном водном растворе 5–15% HNO_3 , длительность травления составляла 8–30 с с учетом состава образца. По завершении травления поверхность микрошлифа обрабатывали спиртом и сушили фильтровальной бумагой. Исследование микроструктуры проводили с использованием программного обеспечения для анализа цифровых изображений Axio VIZION (Carl Zeiss) с применением измерительных устройств на электронном микроскопе SEM серии STEREOSCAN 440 (Англия).

Результаты и их обсуждение

Дифракционно-рентгеновская картина анализа XRD сплава Al + 6% Li показана на **рис. 1**. Как и следовало ожидать из фазовой диаграммы Al-Li, присутствуют пики алюминия и фазы AlLi. Результаты исследования микроструктуры сплавов приведены на **рис. 2** и **3**. Как видно, небольшие добавки РЗМ, оказывая модифицирующее влияние, значительно измельчают структуру эвтектики ($\alpha\text{-Al}+\text{AlLi}$) в сплаве. Так как сплав Al+6%Li является эвтектическим составом (эвтектика $\alpha\text{-Al}+\text{AlLi}$ кристаллизуется при 602°C и 6%Li (мас.)), в его структуре наряду с кристаллизацией эвтектики имеет место первичное выделение алюминиевого твердого раствора.

Рис. 1. Дифракционная рентгеновская картина анализа XRD сплава Al + 6% Li

а

б

в

г

Рис. 2. Leica Axio VIZION (Carl Zeiss), Германия. Микроструктура (×500) сплава Al + 6% Li (а), легированного по 0,5 мас.% иттрия (б), серия (в) и прозеодима (г)

Рис. 3. SEM микроструктура ($\times 400$) сплава, легированного по 0,5 мас. %:
Al+6Li (а), 0,5% празеодимом (б), иттрия (в) и церия (г)

Механические свойства были протестированы с помощью микротвердомера Виккерса (HV). Исследования подтверждают, что легирование РЗМ увеличивает микротвердость HV и улучшает микроструктуру сплавов. Небольшие добавки церия увеличивает микротвердость больше, чем другие элементы (рис. 4).

Рис. 4. Микротвердость по Виккерсу HV Al+6%Li (44,5) и 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 (мас. %) Y, Pr, Nd, и Ce

В микроструктурах маленькие белые включения обнаружены во всех пробах, подтверждающих кристаллизацию интерметаллидов, относящихся к системам Al – РЗМ, т.к. тройные соединения в системах Al-Li – РЗМ не обнаружены [16].

Значения микротвердости приведены на рис. 4. У всех тройных сплавов твердость выше, чем у исходного сплава Al-6% Li, который характеризуется твердостью около 44 HV.

Добавки небольших количеств редкоземельных элементов оказывает благоприятное влияние на микротвердость из-за измельчения микроструктуры сплавов. Церий и неодим являются наиболее эффективными добавками в плане увеличения твердости. Имеется линейная корреляция между их количествами и твердостью. Как видно из рис. 4, с ростом концентрации редкоземельных металлов твердость сплавов увеличивается. Однако строгой закономерности в изменении твердости сплавов в зависимости от порядкового номера редкоземельного металла не наблюдается. Исследователями отмечена тенденция повышения твердости с увеличением атомного номера и температуры плавления РЗМ. Имеющиеся в литературе значения твердости

индивидуальных РЗМ обычно сильно отличаются друг от друга из-за загрязнения примесями, особенно кислородом.

Авторами [17–19] было показано, что РЗМ увеличивают в 2–3 раза твердость алюминия, которое зависит от его чистоты.

По значениям микротвердости сплавов был рассчитан предел прочности сплавов на растяжение (σ_b , МПа), значения которого представлены в **таблице**.

Влияние РЗМ на предел прочности сплава Al+6% Li

РЗМ	Содержание РЗМ в сплаве Al+6% Li, мас. %				
	0,0	0,01	0,05	0,1	0,5
Исходный сплав	161	–	–	–	–
Y	–	356,7	382	403,2	362,4
La	–	275,5	204,5	338,8	286,6
Ce	–	389,1	395,2	509,3	615,8
Pr	–	160,4	108,2	507,5	428
Nd	–	286,3	396,4	512,6	545,9

Заключение

Показано, что легирование РЗМ повышает микротвердость исходного сплава Al-6% Li и модифицирует структуру эвтектики (α -Al+AlLi), следствием этого является увеличение предела прочности сплавов.

Список литературы

- Rioja J., Materials Science and Engineering A257 (1998) 100–107.
- Gupta R.K., Niraj Nayan, Nagasireesha G., Sharma S.C. // Materials Science and Engineering A 420 (2006) 228–234.
- Состав, текстура и анизотропия механических свойств сплавов Al-Cu-Li и Al-Mg-Li / Бецофен С.Я., Антипов В.В., Бецофен М.И. и др. // Деформация и разрушение материалов. 2015. №11. С. 10–26.
- Lynch, S.P. Wanhill J.H., Byrnes R.T., Bray G.H. Fracture Toughness and Fracture Modes of Aerospace Aluminum-Lithium Alloys / S.P. Lynch, // Chapter 13 – pp. 416–456 in book: "Aluminum-Lithium Alloys. Processing, Properties and Applications" Elsevier Inc. 2014. P. 554–558.
- Saccone A., Cacciamani G., Macci D., Borzone G., Ferro R., // Intermetallics, 6. 1998. P. 201–215.
- Xu Yue, Geng Jiping, Liu Yufeng // Journal of rare earths, 24. 2006. P. 793–796.
- Потенциодинамическое исследование сплава Al+6%Li с иттрием в среде электролита NaCl / Назаров Ш.А., Норова М.Т., Ганиев И.Н., Irene Calliari, Ганиева Н.И. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2016. Т.14. №2. С. 95–100.
- Влияние лантана на анодное поведение сплава Al +6 % Li / Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Норова М.Т., Ганиева Н.И., Irene Calliari // Обработка сплошных и слоистых материалов. 2016. № 1 (44). С. 49–53.
- Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 5 (2015 8) P. 636–645.
- Мирзоев Ш., Эшов Б., Бадалов А. Физико-химические свойства алюминоидов РЗМ цериевой подгруппы. Германия: Изд. дом LAP Lambert Academic publishing, 2012, 105 с.
- Wang M.J., Chen L., Wang Z.X. Effect of rare earth addition on continuous heating transformation of a high speed steel for rolls // J. Rare Earths, 2012. 30: 84.
- Hu X.W., Jiang F.G., Yan H. Effects of rare earth Er additions on microstructure development and mechanical properties of die-cast ADC12 aluminum alloy. // J. Alloys Compd., 2012, P. 538–544.
- Stanford N., Atwell D., Beer A., Davies C., Barnett M.R. Effect of microalloying with rare-earth elements on the texture of extruded magnesium-based alloys // Scripta Mater., 2008, 59: 772.
- Chen K.H., Fang H.C., Zhang Z., Chen X., Liu G. // Mater. Sci. Eng. A 497 (2008) 426.
- Son H.T., Lee J.S., Kim D.G., Yoshimi K., Maruyama K. // J. Alloys Comp. 2009 P. 446–473.
- Ганиев И.Н., Назаров Ш.А., Одинаев Х.О. Сплавы алюминия с редкоземельными металлами. Душанбе: Маориф, 2004. 190 с.
- Rioja R.J., Liu J. Metallurgical and materials transactions a volume 43A, september 2012. P. 25–33.
- Shuhong Liu, Yong Du, Hailin Chen, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 30. 2006. P. 33–34.
- Сплавы редкоземельных металлов / Савицкий Е.М., Терехова В.Ф. и др. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 268 с.

Поступила 11.03.17.

Принята в печать 27.04.17.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

<https://doi.org/10.18503/1995-2732-2017-15-2-63-68>

MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Al+6% Li ALLOY CONTAINING RARE-EARTH METALS

Shuhratjon A. Nazarov – Postgraduate Student

Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Dushanbe, Tajikistan.

Izatullo N. Ganiev – D.Sc. (Chemistry), Professor

Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Head of Laboratory at the Nikitin Institute of Chemistry, Dushanbe, Tajikistan. E-mail: ganiev48@mail.ru

Nargis I. Ganieva – Senior Research Fellow

Nikitin Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Dushanbe, Tajikistan.

Irene Calliari – Associate Professor

School of Engineering, Università degli Studi di Padova, Padua, Italy. E-mail: irene.calliari@unipd.it

Abstract

Aluminium-lithium alloys have a great potential in aerospace engineering. Enhancing the physical, mechanical and operational properties of these alloys by alloying provides an important problem. A high interest to these alloys can be explained by the fact that lithium with the density of 0.54 g/cm³ changes the modulus of elasticity of aluminium bringing it higher while reducing the weight of parts made from aluminium alloys. Rare earth metals (REM) added to aluminium alloys can enhance their strength, heat resistance and corrosion resistance. REMs produce a modifying effect leading to a more refined grain. Due to high reactivity of the components introduced in aluminium the production of aluminium-lithium alloys containing rare earth metals may pose certain challenges. Taking this into account, the vacuum resistance furnace of SNEV 1.3.1 / 16 with a helium atmosphere and the overpressure of 0.5 MPa was used to produce the alloys. An XRD analysis and a scanning electron microscope of the STEREOSCAN 440 series (England) were applied to study the alloys in view. A Vickers hardness tester (HV) was used to test the hardness of the alloys. The study confirmed that the addition of REMs can increase the hardness of the parent alloy to 170 HV. Cerium proved to be the most effective addition in terms of hardness and strength. The study of the microstructure of the alloys show that small additions of REMs can produce a modifying effect and result in a refined eutectic structure (α -Al + AlLi) in alloys. Along with eutectic crystallization, the precipitation of Al-REM intermetallic phases was observed in the alloys.

Keywords: Al+6%Li alloy, REM, Vickers microhardness, ultimate strength, microstructure, X-ray spectral analysis.

References

1. Rioja J., Materials Science and Engineering A257 (1998) 100–107.
2. Gupta R.K., Niraj Nayan, Nagasireesha G., Sharma S.C. Materials Science and Engineering A 420 (2006) 228–234.
3. Betsofen S.Ya., Antipov V.V., Betsofen M.I. et al. Sostav, tekstura i anizotropiya mekhanicheskikh svoystv splavov Al-Cu-Li u Al-Mg-Li [The composition, the texture and the mechanical anisotropy of Al-Cu-Li and Al-Mg-Li alloys]. *Deformatsiya i razrushenie materialov* [Deformation and failure of materials], 2015, no. 11, pp. 10–26. (In Russ.).
4. Lynch S.P. Wanhill J.H., Byrnes R.T., Bray G.H. Fracture Toughness and Fracture Modes of Aerospace Aluminum–Lithium Alloys / S.P. Lynch // Chapter 13 – pp. 416–456 in book: “Aluminum-Lithium Alloys. Processing, Properties and Applications” Elsevier Inc. 2014. P. 554–558.
5. Saccone A., Cacciamani G., Macci D., Borzone G., Ferro R. Intermetallics, 6. 1998. P. 201–215.
6. Xu Yue, Geng Jiping, Liu Yufeng. Journal of rare earths, 24. 2006. P. 793–796.
7. Nazarov Sh.A., Ganiev I.N., Norova M.T., Ganieva N.I., Calliari I. Potentiodynamic study of the Al+6%Li alloy doped with yttrium in NaCl solution. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University], 2016, vol. 14, no. 2, pp. 95–100. doi:10.18503/1995-2732-2016-14-2-95-100 (In Russ.).
8. Nazarov Sh.A., Ganiev I.N., Norova M.T., Ganieva N.I., Calliari I. Vliyaniye lantana na anodnoye povedeniye splava Al + 6 % Li [The effect of lanthanum on the anode behavior of the Al+6%Li alloy]. *Obrabotka sploshnykh i sloistykh materialov* [Processing of solid and composite materials], 2016, no. 1 (44), pp. 49–53. (In Russ.).
9. Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 5 (2015 8) P. 636–645.
10. Mirzoev Sh., Eshov B., Badalov A. *Fiziko-khimicheskie svoystva alyuminonov RZM tserievoy podgruppy* [Physical and chemical properties of the cerium group REM aluminons]. Germany: LAP Lambert Academic Publishing, 2012, 105 p.
11. Wang M.J., Chen L., Wang Z.X. Effect of rare earth addition on continuous heating transformation of a high speed steel for rolls. *J. Rare Earths*, 2012. 30: 84.
12. Hu X.W., Jiang F.G., Yan H. Effects of rare earth Er additions on microstructure development and mechanical properties of die-cast ADC12 aluminum alloy. *J. Alloys Compd.*, 2012, P. 538–544.
13. Stanford N., Atwell D., Beer A., Davies C., Barnett M.R. Effect of microalloying with rare-earth elements on the texture of extruded magnesium-based alloys. *Scripta Mater.*, 2008, 59: 772.
14. Chen K.H., Fang H.C., Zhang Z., Chen X., Liu G. Mater. Sci. Eng.A 497 (2008)426.
15. Son H.T., Lee J.S., Kim D.G., Yoshimi K., Maruyama K. J. Alloys Comp. 2009. P. 446–473.
16. Ganiev I.N., Nazarov Kh.M., Odinaev Kh.O. *Splavy alyuminiya s redkozemelnymi metallami* [Aluminum alloys with rare earth metals]. Dushanbe: Maorif, 2004, 190 p.
17. Rioja R.J., Liu J. Metallurgical and materials transactions a volume 43A, september 2012, P. 25–33.
18. Shuhong Liu, Yong Du, Hailin Chen, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 30. 2006. P. 33–34
19. Savitskiy E.M., Terekhova V.F. et al. *Splavy redkozemelnykh metallov* [Rare earth alloys]. Moscow: Publishing House of the USSR, Academy of Science, 1962, 268 p. (In Russ.).

Received 10/03/17

Accepted 27/04/17

Образец для цитирования

Микроструктура и механические свойства сплава Al+6%Li с редкоземельными металлами / Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Каллиари И. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2017. Т.15. №2. С. 63–68. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2017-15-2-63-68>

For citation

Nazarov Sh.A., Ganiev I.N., Ganieva N.I., Calliari I. Microstructure and mechanical properties of Al+6% Li alloy containing rare-earth metals. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2017, vol. 15, no. 2, pp. 63–68. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2017-15-2-63-68>