

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МГНОВЕННЫХ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ Li НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ
СОСТОЯНИЕ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШЕГО СПЛАВА
СИСТЕМЫ Al-Mg-Li

И.А. Бушкевич¹), В.Г. Шепелевич¹), Е. Wendler²), И.И. Ташлыкова-Бушкевич³),
Н.В. Адинцов³), М.В. Кочерга³)

¹Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, *uyluana@gmail.com, shepelevich@bsu.by*

²Университет им. Ф. Шиллера, Max-Wien-Platz 1, 07743 Йена, Германия, *elke.wendler@uni-jena.de*

³Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,

ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,

iya.itb@bsuir.by, nikolai.adintsov@gmail.com, kochierga2001@mail.ru

Работа посвящена исследованию распределения лития по глубине быстрозатвердевших (БЗ) фольг авиационного алюминиевого сплава 1421, а также изучению влияния лития на структурно-фазовое состояние образцов при высокотемпературном отжиге с помощью метода мгновенных ядерных реакций, рентгеноструктурного анализа, а также метода измерения микротвердости материала. Установлено, что концентрация лития, входящего в состав оксида Li_2O_2 , на контактирующей при кристаллизации с подложкой поверхности образцов возрастает в 4.2 раза и достигает 38.0 ат. % после отжига при 380°C в течение 1 ч. Обнаруженный эффект упрочнения БЗ фольг при повышении температуры изотермического отжига до 400°C объясняется выделением Li-содержащих метастабильных фаз $\text{S}_7(\text{Al}_2\text{LiMg})$ и $\text{X}(\text{Al}(\text{Mg}, \text{Sc}, \text{Zr}, \text{Li})_x)$.

Ключевые слова: высокоскоростная кристаллизация; сплав Al-Mg-Li-Zr-Sc; фазовый состав; микротвердость; метод мгновенных ядерных реакций.

NUCLEAR REACTION ANALYSIS IN STUDYING THE Li EFFECT
ON STRUCTURE-PHASE STATE OF RAPIDLY SOLIDIFIED
Al-Mg-Li SYSTEM ALLOY

Iuliana Bushkevich¹), Vasiliy Shepelevich¹), Elke Wendler²), Iya Tashlykova-Bushkevich³),
Mikalai Adzintsov³), Marharyta Kacharha³)

¹Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave, 220030 Minsk, Belarus,

uyluana@gmail.com, shepelevich@bsu.by

²Friedrich Schiller University Jena, 1 Max-Wien-Platz, 07743 Jena, Germany, *elke.wendler@uni-jena.de*

³Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovki Str., 220013 Minsk,

Belarus, *iya.itb@bsuir.by, nikolai.adintsov@gmail.com, kochierga2001@mail.ru*

This work presents an investigation of lithium distribution through the foil depth of rapidly solidified foils of aviation aluminium alloy 1421, as well as lithium effect on structure-phase state of samples at high-temperature annealing by means of nuclear reaction analysis, X-ray structure analysis and Vickers microhardness test method. In performed experiments, the ${}^7\text{Li}(p, \alpha){}^4\text{He}$ reaction was applied for the measurement of lithium in the Al matrix. The nuclear reaction analysis accompanied by SIMNRA simulation was shown is favourable to investigate the lithium behaviour in foils up to the maximum observable depth of 22 μm . It was found that at the sample surface which is in contact with the substrate during its solidification the concentration of lithium as a component of Li_2O_2 oxide is increased in 4.2 times and reaches 38.0 at. % after annealing at 380°C during 1 h. While the oxide film of the as-cast foil surface mainly consists of Li_2O_2 , MgO and Al_2O_3 , the high-temperature annealing results in pronounced oxidation of the foil surface as well as decomposition of supersaturated solid solution with formation of Li-containing phases. The revealed effect of hardening of rapidly solidified foils at increasing temperature of the isothermal annealing up to 400°C after 20 min exposure is explained by the precipitation of Li-containing metastable $\text{S}_7(\text{Al}_2\text{LiMg})$ and $\text{X}(\text{Al}(\text{Mg}, \text{Sc}, \text{Zr}, \text{Li})_x)$ phases.

Keywords: rapid solidification; Al-Mg-Li-Zr-Sc alloy; phase composition; microhardness; nuclear reaction analysis.

Введение

Методы высокоскоростной кристаллизации позволяют получить алюминиевые сплавы, структура и эксплуатационные свойства которых имеют ряд преимуществ по сравнению со сплавами, синтезированными в условиях традиционного литья. Интерес представляют сплавы системы Al-Mg-Li, которые находят широкое применение в авиации благодаря своим механическим и коррозионным характеристикам, в частности сплав 1421. Литий, входящий в состав данного сплава и являющийся

очень легким элементом, повышает прочность и модуль упругости материала при снижении его плотности [1, 2]. Ранее нами был установлен рост микротвердости при термической обработке БЗ сплава 1421 в интервале температур, удовлетворяющих условиям эксплуатации материала [3]. В данной работе исследовано перераспределение лития по глубине БЗ образцов при термической обработке и его влияние на структурно-фазовое состояние фольг сплава 1421 при повышенных температурах отжига. С этой целью были использованы метод мгновенных ядерных реакций (МЯР),

рентгеноструктурный анализ, а также изучено изменение микротвердости образцов при изотермическом отжиге.

Методика эксперимента

Фольги алюминиевого сплава 1421 (Al-5,5% Mg-2,2% Li-0,12% Zr-0,2% Sc) (мас.%) были получены сверхбыстрой закалкой из жидкой фазы методом одностороннего охлаждения. Скорость охлаждения расплава при получении фольг толщиной 60-100 мкм была не ниже 10^6 K/c [4].

Методом МЯР была исследована исходная фольга и фольга, отожженная при температуре 380°C в течение 1 ч. Содержание Li методом мгновенных ядерных реакций МЯР измеряли для стороны фольг, контактирующей при кристаллизации с медным цилиндром. Измерение спектров МЯР протонов энергии 1,4 МэВ с использованием реакции ${}^7\text{Li}(p, \alpha){}^4\text{He}$ проводили на ускорителе-тандентроне (3 МэВ) JULIA (Jena University Laboratory for Ion Acceleration) с разрешением детектора 15 кэВ. Угол обратного рассеяния $\theta=170^\circ$. Для определения концентрации Li использовался эталонный образец из ниобата лития (LiNbO_3), содержащего 20,0 ат. % Li [5], спектр МЯР для которого был получен при той же геометрии и условиях, что и в настоящих экспериментах. Глубина анализа методом МЯР для фольг сплава 1421 составила около 22 мкм. Компьютерное моделирование спектров МЯР было выполнено программой SIMNRA. Погрешность определения концентрации Li составляла 5-11%. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием Cu_α излучения для исходных фольг и образцов, отожженных при температуре 400°C с временем выдержки 20 мин. Микротвёрдость H_μ по Виккерсу измерялась с помощью прибора MVD 402 Wolpert Wilson Instruments с использованием нагрузки 50 г и временем выдержки 30 сек. Изотермический отжиг фольг проводился при температуре 400°C в течение 110 мин. Погрешность измерения микротвёрдости не превышала 4 %.

Результаты и их обсуждение

Получено, что литий в свежезакаленных фольгах сплава 1421 распределен равномерно (до глубины 22 мкм) и его средняя измеренная концентрация в изучаемом объеме составляет 9,0 ат. %, что на 11% превышает расчетную концентрацию Li в сплаве (рис. 1). Значительное изменение формы спектра МЯР после отжига при температуре 380°C указывает на перераспределение лития по глубине отожженных фольг. Обнаружено, что в тонком приповерхностном слое толщиной 0,1 мкм концентрация Li составляет 38,0 ат. %. Затем содержание лития снижается до 5,0 ат. % на глубине 4,0 мкм. В слое от 4,0 мкм до 22,0 мкм измеренная концентрация лития в среднем составила 6,0 ат. %.

С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что на поверхности свежезакаленных образцов присутствует оксид Li_2O_2 . При термической обработке с ростом температуры отжига интенсивность регистрируемых сигналов растет, что указывает на увеличение доли оксида (рис. 2).

Исследование зависимости H_μ образцов алюминиевого сплава 1421 от температуры отжига де-

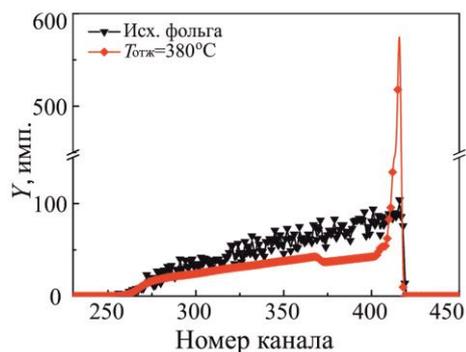


Рис. 1. Спектры МЯР протонов энергии 1,4 МэВ для свежезакаленной и отожженной при 380°C фольги сплава 1421

Fig. 1. NRA-spectra measured with 1.4 MeV protons for as-cast and annealed at 380°C foils of alloy 1421

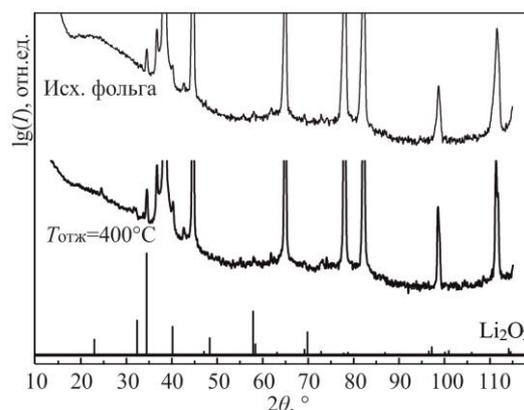


Рис. 2. Дифрактограммы свежезакаленной и отожженной при 400°C фольг сплава 1421

Fig. 2. Diffraction patterns of as-cast and annealed at 400°C foils of alloy 1421

монстрирует эффект упрочнения фольг сплава при отжиге с температурой 400°C (рис. 3). Величина H_μ достигает в среднем 1,2 ГПа, что на 33% выше микротвердости исходной фольги. Установленное ранее плато на кривой зависимости H_μ от температуры изохронного отжига в интервале 340-400°C [3] согласуется с полученными результатами.

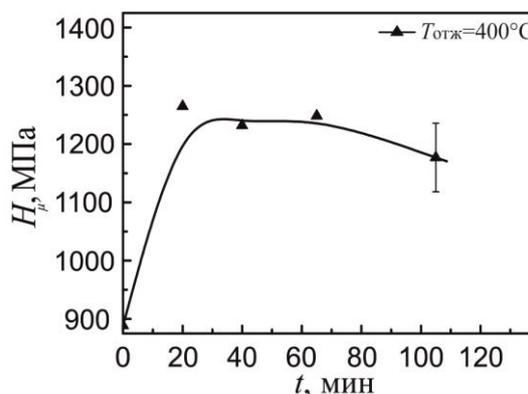


Рис. 3. Зависимость микротвердости фольг сплава 1421 от продолжительности изотермического отжига при 400°C

Fig. 3. Microhardness of foils of alloy 1421 as a function isothermal annealing time at 400°C

Методы сверхбыстрой закалки из жидкой фазы используются для производства материалов с характеристиками, лежащими вне области свойств, обычно наблюдаемых для сплавов, полученных традиционными способами литья. В результате высокоскоростной кристаллизации в сплаве 1421 формируется структура, состоящая из пересыщенного α -твердого раствора с незначительным количеством первичных частиц фазы Al_3Zr и γ -фазы (Al_3Mg_4). На поверхности фольг присутствуют оксиды MgO , Li_2O_2 и Al_2O_3 . Необходимо отметить, что, изучая литийсодержащие фазы с помощью рентгеноструктурного анализа, кроме присутствия оксида Li в отожженных в интервале температур 350-400°C фольгах установлено наличие фазы S_1 (Al_2LiMg). Дополнительные исследования методом РЭМ позволили также обнаружить Li -содержащую фазу X переменного состава [3]. Согласно литературным данным [6, 7] она соответствует фазе $Al(Mg, Sc, Zr, Li)_x$. Ее присутствие в указанном интервале температур отжига указывает на то, что она, как и фаза S_1 , является упрочняющей. Дисперсные частицы данных упрочняющих фаз обуславливают рост микротвердости фольг с увеличением температуры отжига до 400°C.

Установленные закономерности перераспределения Li в результате отжига в БЗ сплаве 1421 можно объяснить диффузией Li из объема фольг к поверхности при отжиге, где он, являясь активным легкоокисляемым элементом, вступает в реакцию с кислородом, образуя оксид Li_2O_2 . Данное предположение подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа. В аналогичных сплавах, полученных традиционным способом плавки и литья, наоборот сообщается об обеднении тонкого приповерхностного слоя литием вследствие окисления поверхности при нагреве под закалку [8].

Обнаруженный нами эффект многократного повышения содержания Li на поверхности отожженных фольг (в 6.3 раз) по сравнению с его концентрацией на максимально детектируемой глубине указывает на необходимость продолжения исследования физических процессов, протекающих при высокоскоростной кристаллизации в сплаве 1421, а также в процессе термической обработки БЗ сплава 1421 системы $Al-Mg-Li$.

Заключение

Исследовано влияние Li на структурно-фазовое состояние БЗ сплава 1421, подвергнутого термической обработке. Показано, что применение метода МЯР позволяет установить с помощью ядерной реакции ${}^7Li(p, \alpha){}^4He$ характер распределения лития по глубине в поверхностном слое толщиной до 22 мкм. Обнаружена диффузия лития к поверхности фольг при отжиге с температурой 380°C: различие концентрации Li на поверхности и на максимальной детектируемой глубине составляет 6,3 раз. Установлен рост микротвердости фольг за счет выделений упрочняющих фаз X и S_1 , содержащих Li , при изотермическом отжиге при температуре 400°C.

Библиографические ссылки

1. Филиппов М.А., Бараз В.Р., Гервасьев М.А., Розенбаум М.М. Методология выбора металлических сплавов и

упрочняющих технологий в машиностроении. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та; 2013. 232 с.

2. Grushko O., Ovsyannikov B., Ovchinnikov V., Aluminium-Lithium Alloys, Process Metallurgy, Physical Metallurgy, and Welding. Boca Raton, FL: CRS Press/Taylor & Francis Group; 2017. 308 p.
3. Шепелевич В.Г., Бушкевич И.А., Вендлер Э., Ташлыкова-Бушкевич И.И. Изменение структуры и микротвердости быстрозатвердевших фольг алюминиевого сплава 1421 при отжиге. *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтр. исслед.* 2019; 13(6): 101-108.
4. Мирошниченко, И.С. Закалка из жидкого состояния. Москва: Metallurgiya; 1982. 168 с.
5. Schmidt E., Ritter K., Gartner K., Wendler E. Investigation of Li/Nb -sublattices in ion implanted $LiNbO_3$ by RBS and NRA in channelling configuration. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 2017; 409: 126-132.
6. Kaibyshev R., Shipilova K., Musin F., Motohashi Y. Achieving high strain rate superplasticity in an $Al-Li-Mg$ alloy through equal channel angular extrusion. *Materials Science and Technology.* 2005; 21(4): 408-418.
7. Islamgaliev R.K., Yunusova N.F., Valiev R.Z., Tsenev N.K., Perevezentsev V.N., Langdon T.G. Characteristics of superplasticity in an ultrafine-grained aluminum alloy processed by ECA pressing // *Scripta Mater.* 2003; 49: 467-472.
8. Фридляндер И.Н., Сандлер В.С., Никольская Т.И. Особенности структуры и свойства алюминиевого сплава 1420. *Металловедение и термическая обработка металлов* 1983; (7): 20-21.

References

1. Filippov M.A., Baraz V.R., Gervas'ev M. A., Rozenbaum M. M. Metodologija vybora metallicheskih spлавov i uprochnjajushih tehnologij v mashinostroenii [Methodology of the choice of metal alloys and the strengthening technologies in mechanical engineering]. Ekaterinburg: Izd-vo Ural. unta; 2013; 232 p. (In Russian).
2. Grushko O., Ovsyannikov B., Ovchinnikov V., Aluminium-Lithium Alloys, Process Metallurgy, Physical Metallurgy, and Welding. Boca Raton, FL: CRS Press/Taylor & Francis Group; 2017. 308 p.
3. Shepelevich V. G., Bushkevich I. A., Vendler E., Tashlykova-Bushkevich I.I. Izmenenie struktury i mикротвердости bystroztatverdeshih fol'g aljuminievogo сплава 1421 pri otzhige [Changes in the structure and microhardness of rapidly solidified foils of aluminum alloy 1421 during their annealing]. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Technique.* 2019;13(6):101-108. (In Russian).
4. Miroshnichenko, I.S. Zakalka iz zhidkogo sostojanija [Quenching from liquid state]. Moscow: Metallurgiya; 1982. 168 p. (In Russian).
5. Schmidt E., Ritter K., Gartner K., Wendler E. Investigation of Li/Nb -sublattices in ion implanted $LiNbO_3$ by RBS and NRA in channelling configuration. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 2017; 409: 126-132.
6. Kaibyshev R., Shipilova K., Musin F., Motohashi Y. Achieving high strain rate superplasticity in an $Al-Li-Mg$ alloy through equal channel angular extrusion. *Materials Science and Technology.* 2005; 21(4): 408-418.
7. Islamgaliev R.K., Yunusova N.F., Valiev R.Z., Tsenev N.K., Perevezentsev V.N., Langdon T.G. Characteristics of superplasticity in an ultrafine-grained aluminum alloy processed by ECA pressing // *Scripta Mater.* 2003; 49: 467-472.
8. Fridlyander I.N., Sandler V.S., Nikol'skaya T.I. Osobennosti struktury i svojstva aljuminievogo сплава 1420 [Features of structure and properties of aluminium alloy 1420]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* 1983;(7):20-21. (In Russian).