

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ОКСИДНО-ГИДРОКСИДНОГО СЛОЯ
БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Al-Mg**¹Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь,²Университет им. Ф. Шиллера, Йена, Германия³Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники.
Минск, Республика Беларусь

С использованием рентгеноструктурного анализа и метода мгновенных ядерных реакций исследовано влияние термической обработки на структурно-фазовые и химические превращения в поверхностных оксидно-гидроксидных слоях экспериментального сплава Al-Mg-Zr и промышленного авиационного сплава Al-Mg-Li-Zr-Sc (1421), полученных высокоскоростной кристаллизацией из расплава. Установлено формирование оксидного слоя со значительной долей гидроксидов в Al-Mg-сплаве, дополнительно легированном литием и скандием. При повышении температуры отжига до 350°C определены частичное исчезновение гидроксидных форм и увеличение доли пероксида лития Li₂O₂ при росте толщины оксидного слоя.

Цель настоящих исследований – изучение влияния термообработки на модифицирование структурно-фазового состояния Al-Mg-сплавов, содержащих редкоземельный металл Sc и/или переходный металл Zr, методом высокоскоростной кристаллизации и разработка оптимальных режимов упрочняющей термической обработки для улучшения комплекса физико-механических свойств сплавов. Среди достоинств сплавов исследуемой системы выделяют высокую коррозионную стойкость, умеренную прочность, хорошую свариваемость, а также высокие пластичность и термостабильность дисперсоидов при совместном легировании скандием и цирконием [1, 2]. Актуальность темы данной работы заключается в том, что развитие отраслей промышленного сектора (машиностроение, транспортная и авиационная промышленность) как в Республике Беларусь, так и за рубежом предъявляет возрастающие требования к эксплуатационным характеристикам промышленных сплавов на основе системы Al-Mg. При этом перспективность синтезирования в условиях высокоскоростной кристаллизации многокомпонентных сплавов системы Al-Mg обусловлена аномальным увеличением растворимости в твердом растворе Al [3] многих из легирующих компонентов промышленных алюминиевых сплавов, малорастворимых в равновесных условиях.

В данной работе изучение влияния температурных воздействий на физико-химические характеристики быстрозатвердевшего (БЗ) экспериментального сплава Al-Mg-Zr и БЗ авиационного сплава Al-Mg-Li-Zr-Sc (1421) выполнено на основе анализа оксидно-гидроксидных соединений на поверхности фольг. Дополнительно исследовано перераспределение легирующего элемента лития после отжига фольг сплава 1421 методом мгновенных ядерных реакций (МЯР), одним из важных преимуществ которого [4] является уникальная возможность прямого обнаружения и построения профилей легких элементов в мишени.

Сверхбыстрая закалка из расплава экспериментального сплава Al-1.37% Mg-0.21% Zr (мас.%) и промышленного сплава 1421 (Al-5.5% Mg-2.2% Li-0.12% Zr-0.2% Sc) (мас.%) была выполнена методом одностороннего охлаждения [5] на вращающемся медном цилиндре при скорости охлаждения расплава около 10⁶ К/с. Время изотермической выдержки при 300°C для фольг сплава Al-Mg-Zr и при 309 и 350°C для фольг сплава 1421 составило 1 ч. Рентгенограммы для исходных и отожженных образцов были получены на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием Cu K_α-излучения. Для фазового анализа использовалась база данных ICCD PDF-2. Анализ фольг сплава 1421 методом МЯР проводился на ускорителе-тандентроне (3 MV) JULIA при энергии протонов 1,4 МэВ. Угол обратного рассеяния составлял 170°, разрешение детектора 15 кэВ. Глубина анализа была до 22 мкм. Концентрация

лития в приповерхностной области фольг, контактирующей при закалке с медным цилиндром, была определена с помощью программы SIMNRA [6] с погрешностью 11%.

Рентгенограммы исходных и отожженных фольг сплавов Al–Mg–Zr и Al–Mg–Li–Zr–Sc приведены на рис. 1а-в. На штрихдиаграммах указаны проиндексированные рефлексы, соответствующие γ -Al(OOH)₃ (гиббсит), α -AlOOH (диаспор), γ -AlOOH (бемит) и оксидам α -Al₂O₃ и χ -Al₂O₃. Также для фольг сплава Al–Mg–Zr определено присутствие оксида MgAl₂O₄, а для фольг сплава 1421 – оксида MgO и пероксида лития Li₂O₂.

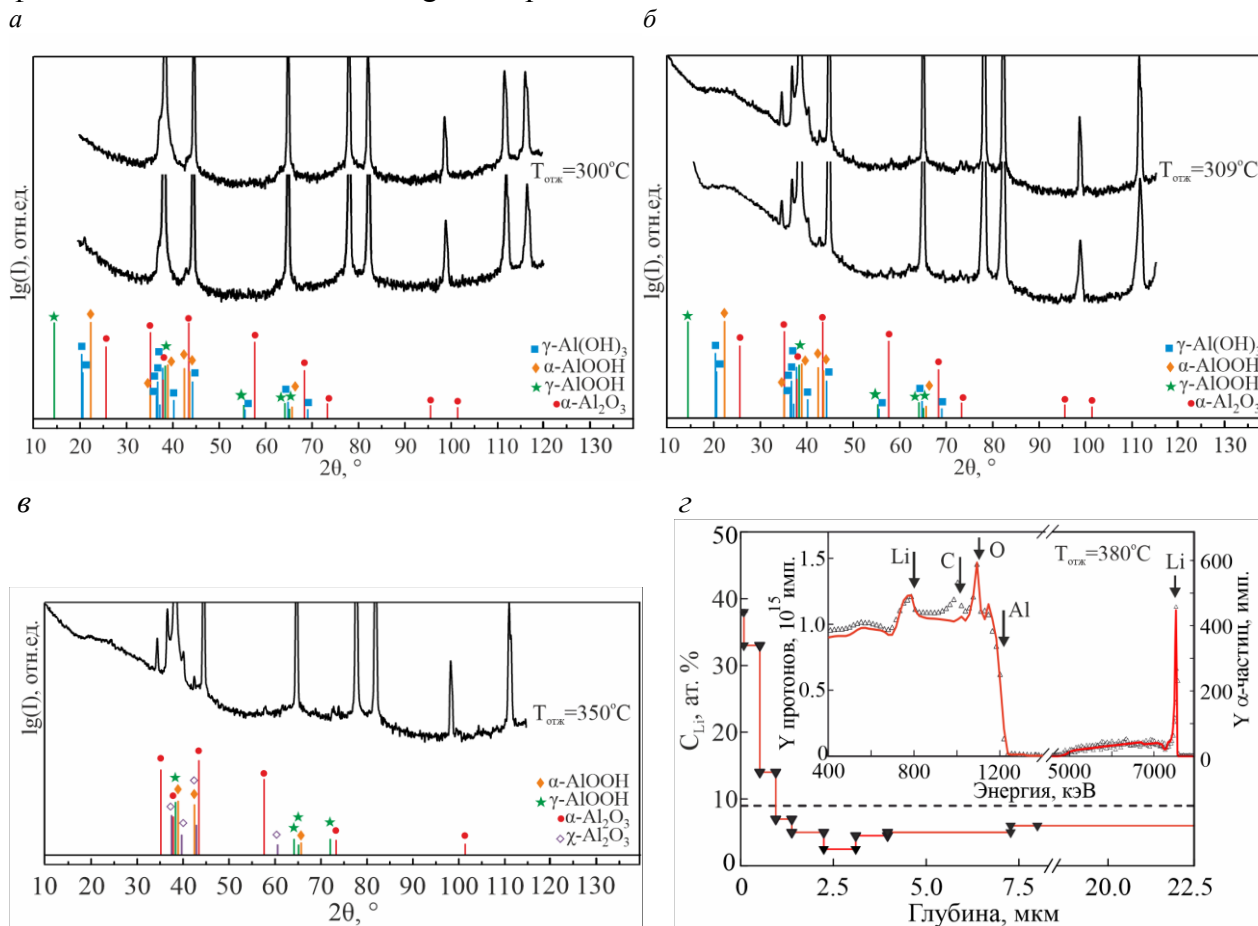


Рисунок 1. Рентгенограммы исходных и отожженных БЗ сплавов Al–Mg–Zr (а) и Al–Mg–Li–Zr–Sc (б, в), а также типичный экспериментальный спектр обратно рассеянных протонов и α -частиц, обработанный в программе SIMNRA (—), от отожженной при 380°C фольги сплава Al–Mg–Li–Zr–Sc (г). Профиль распределения Li в исходном и отожженном сплаве представлен штриховой линией - - - - и линией - ▼-▼-▼- соответственно.

Получено, что выбор легирующих элементов существенно влияет на состав оксидно-гидроксидного слоя на поверхности исходных и отожженных БЗ образцов Al–Mg-сплавов. Во-первых, доля оксидно-гидроксидных соединений на поверхности фольг сплава 1421, содержащего дополнительно литий и скандий, значительно выше, чем в случае сплава Al–Mg–Zr. Во-вторых, при температуре отжига около 300°C наблюдается рост интенсивности дифракционных линий бемита в сплавах. Интенсивность линий гиббсита снижается, указывая на то, что, распадаясь, он частично превращается в бемит. Для сплава 1421 определено, что высокотемпературный отжиг при 350°C приводит к окончательному распаду гиббсита и формированию оксида χ -Al₂O₃.

На рис. 1г приведен типичный энергетический спектр частиц, полученный при облучении БЗ сплава 1421: в области энергий до 1,4 МэВ наблюдается спектр рассеянных протонов, а при энергии от 5,0 МэВ и выше – α -частиц, возникающие в результате ядерной реакции ${}^7\text{Li}(p, \alpha){}^4\text{He}$. Как видно на рисунке, спектр, построенный с использованием программы SIMNRA, дает хорошее согласие с экспериментом. Профили глубинного распределения лития в исходной и отожженной фольгах также представлены на рис. 1г. Средняя измеренная

методом МЯР в образцах концентрация Li на 11% превышает расчетную концентрацию в исходных фольгах сплава [4] и составляет 9.0 ат. %.

В результате моделирования обнаружено, что концентрация Li в тонком приповерхностном слое толщиной 0,1 мкм фольг сплава 1421, отожженных при 380°C, резко возрастает, достигая ~ 38,0 ат. %, и затем снижается в 7.6 раз до 5.0 ат. % на глубине 3.0 мкм, рис. 1г. В слое от 3.0 мкм до 22.0 мкм измеренная концентрация лития в отожженных фольгах на 33% ниже, чем в исходных, составляя в среднем 6.0 ат. %. Установленное перераспределение атомов лития в направлении поверхности отожженных фольг при скачкообразном росте пика кислорода на спектре свидетельствует о формировании соединения лития с кислородом на поверхности БЗ образцов, согласуется с данными рентгеноструктурного анализа (не представленных в данной работе) и указывает на рост толщины оксидного слоя. Отметим, что в аналогичных сплавах системы Al–Mg–Li, полученных традиционным способом плавки и литья, наоборот сообщается об обеднении тонкого приповерхностного слоя литием [7] в результате окисления поверхности образцов при нагреве под закалку.

В настоящее время для расширения номенклатуры изделий из магнийсодержащих алюминиевых сплавов требуется поиск энергоэффективных технологий синтеза Al–Mg-сплавов разных систем легирования и выбор оптимальных режимов упрочняющей термообработки, решающих проблему отрицательного влияния температурных воздействий на физико-химические характеристики и свойства поверхности материалов. Выполненное исследование термического поведения защитного поверхностного оксидно-гидроксидного слоя БЗ сплавов Al–Mg–Zr и Al–Mg–Li–Zr–Sc демонстрирует, что при дополнительном легировании литием и скандием на поверхности фольг формируется оксидный слой со значительной долей гидроксидов. Показано, что частичное исчезновение гидроксидных форм наблюдается при высокотемпературном отжиге в интервале температур от ~300 до 350°C. Полученные результаты указывают на перспективность дальнейшего изучения стойкости к коррозии БЗ фольг сплава Al–Mg–Li–Zr–Sc, что имеет важное значение при эксплуатации материала в промышленных условиях в агрессивных жидких и газовых средах.

Список литературы:

1. Tsaknopoulos, K. Gas-atomized Al 6061 powder: phase identification and evolution during thermal treatment / K. Tsaknopoulos, C. Walde, Jr. V. Champagne, D. Cote // JOM. – 2019. – V. 71. – P. 435–443.
2. Захаров, В. В. Металловедческие принципы легирования алюминиевых сплавов скандием / В. В. Захаров, В. И. Елагин, Т. Д. Ростова, Ю. А. Филатов // Технология легких сплавов. – 2010. – № 1. – С. 67–73.
3. Dorin, T. Fundamentals of aluminium metallurgy / T. Dorin, A. Vahid, J. Lamb; Eds. R. N. Lumley. – Cambridge: Woodhead publishing series, 2018. – 387 p.
4. Jeynes, C. Thin film depth profiling by ion beam analysis / C. Jeynes, J. L. Colaux // Analyst. – 2016. – V. 141. – P. 5944-5985.
5. Шепелевич, В. Г. Изменение структуры и микротвердости быстрозатвердевших фольг алюминиевого сплава 1421 при отжиге / В. Г. Шепелевич, И. А. Бушкевич, Э. Вендлер, И. И. Ташлыкова-Бушкевич // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. – № 6. – С. 101-108.
6. Mayer, M. SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA / M. Mayer. – New York: American Institute of Physics, 1999. – 541 p.
7. Фридляндер, И. Н. Особенности структуры и свойства алюминиевого сплава 1420 / И. Н. Фридляндер, В. С. Сандлер, Т. И. Никольская // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1983. – V. 7. – P. 20-21.