

МЕХАНІЧНІ ТА КОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ

Л. Г. ЩЕРБАКОВА, Ю. В. МІЛЬМАН, М. О. ЄФІМОВ, В. В. КУПРІН,
О. І. ЛУК'ЯНОВ, С. І. ЧУГУНОВА, І. В. ГОНЧАРОВА

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Досліджено інтерметаліди Al_3Sc , Al_3Zr , Al_3Hf , Al_3V , які виконують роль зміцнювальної фази в алюмінієвих сплавах. Задіяно технологію швидкої кристалізації з рідкого стану. Отримано достатньо дрібне зерно для литого матеріалу розміром $d \sim 15 \mu m$. Методом рентгеноструктурного аналізу показано, що інтерметалід Al_3Zr є однофазним, а інтерметаліди Al_3Sc , Al_3Hf , Al_3V складаються з декількох фаз. Дослідження механічних характеристик методом інденування показало, що максимальні твердість $HV = 6,75$ GPa та напруження плинності $\sigma_{SH} = 4,86$ GPa має інтерметалід Al_3Hf , а мінімальні твердість $HV = 2,0$ GPa та напруження плинності $\sigma_{SH} = 0,86$ GPa – Al_3Sc , і ця фаза є найпластичніша: $\delta_H = 0,88$. Встановлено, що в 3% розчині NaCl потенціали корозії (E_{corr}) Al_3Sc , Al_3Hf та Al_3V мають близькі значення ($-0,52 \dots -0,57$ V). В області потенціалів, близьких до E_{corr} , швидкість розчинення інтерметалідних фаз у 3% розчині NaCl зростає в такій послідовності: $Al_3Sc < Al_3Hf < Al_3V$. Роль інтерметалідної фази під час корозійного розчинення алюмінієвого сплаву залежить від його хімічного складу, який визначає значення E_{corr} в агресивному середовищі. Доведено, що анодне розчинення сплаву Al–3,0 mass% Mg, легованого 0,3% Sc, відбувається в області потенціалів негативніших, ніж розчинення інтерметаліду Al_3Sc . Таким чином, інтерметалідні фази є катодними включеннями стосовно матриці сплаву Al–Mg і селективно не розчиняються в корозивних умовах.

Ключові слова: алюмінієві інтерметаліди, механічні, корозійні властивості.

The Al_3Sc , Al_3Zr , Al_3Hf , Al_3V intermetallic compounds used for strengthening of aluminum alloys were selected for the study. The technology of rapid crystallization from the liquid state developed by the authors for producing amorphous alloys was used for intermetallics production. Using this technology it is possible to obtain sufficiently fine grains for the as-cast materials in a molten state with a size of $15 \dots 20 \mu m$. X-ray analysis showed that the Al_3Zr intermetallic was a single-phase material, and the Al_3Sc , Al_3Hf , Al_3V intermetallic compound contains several phases. Studies of the mechanical characteristics by indentation showed that the Al_3Hf compound had the maximum hardness HV of 6.75 GPa and yield strength $\sigma_{SH} = 4.86$ GPa and the Al_3Sc – the minimal hardness of 2.0 GPa and yield strength $\sigma_{SH} = 0.86$ GPa and this material phase was the most plastic: $\delta_H = 0.88$. It was found that in a 3% NaCl solution the corrosion potentials (E_{corr}) of Al_3Sc , Al_3Hf and Al_3V compounds had close values ($-0.52 \dots -0.57$ V). In the field of potentials close to E_{corr} the dissolution rate of intermetallic phases in a 3% NaCl solution increase in the sequence: $Al_3Sc < Al_3Hf < Al_3V$. The role of the intermetallic phase in the process of corrosion dissolution of the aluminum alloy depends on its composition, which determines the value of E_{corr} in this aggressive environment. It is shown that the anodic dissolution of the Al – 3 mass% Mg alloy alloyed with 0.3 mass% Sc in the 3% NaCl solution proceeds in the potential region more negative than the dissolution of the Al_3Sc intermetallic. Thus, the intermetallic phases are cathodic inclusions relative to the Al–Mg alloy matrix and will not selectively dissolve from the alloy under corrosion conditions.

Keywords: aluminum intermetallics, mechanical, corrosive properties.

Контактна особа: Л. Г. ЩЕРБАКОВА, e-mail: larisa_c@ukr.net

Вступ. Значних успіхів у підвищенні механічних властивостей алюмінієвих сплавів досягнули завдяки мікролегуванню скандієм, цирконієм, гафнієм та ванадієм [1–3]. При цьому вдалося не тільки збільшити міцність зі збереженням достатньої пластичності, але й істотно поліпшити їх корозійні властивості. Стосовно алюмінієвих сплавів систем Al–Mg та Al–Mg–Zr найбільший ефект у цьому досягнули легуванням скандієм внаслідок утворення зміцнювальної фази інтерметаліду Al_3Sc .

Мета роботи – вивчити фазовий склад, структуру, механічні та корозійні властивості інтерметалідів, які використовують для зміцнення алюмінієвих сплавів Al_3Sc , Al_3Zr , Al_3Hf , Al_3V .

Матеріали і методи дослідження. Об'єкти дослідження – інтерметаліди на основі алюмінію, хімічні складі яких обрали відповідно до подвійних діаграм станів металічних сплавів [4] та підготували відповідну шихту. Як вихідні матеріали використовували чистий алюміній (9,999), йодидні титан та цирконій, метали ванадій та гафній чистотою не менш 9,99. Спочатку отримали виливки обраних складів в аргонно-дуговій плавильній печі, з яких потім одержували інтерметаліди розплавом на устаткуванні для отримання аморфних металічних сплавів. Виливки плавили струмом високої частоти в інертній атмосфері в кварцовому тиглі-соплі з подальшим виливанням у мідну виливницю за температур вище температур плавлення обраних інтерметалідів на 250...400°C. Інтерметаліди отримали у вигляді пластин розміром 30×40 mm та завтовшки 1,85 mm. З них готували зразки для дослідження фазового складу, структури, механічних (методом інденування) та корозійних властивостей.

Фазовий склад інтерметалідів дослідили за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1 у CuK_{α} -випромінюванні. Структурні дослідження здійснювали методом оптичної мікроскопії на зразках після вибіркового травлення.

Методом інденування (за навантаження 2 N на індентор Вікерса за кімнатної температури) визначили мікротвердість HV , характеристику пластичності δ_H , напруження плинності σ_{SH} .

Основні методи дослідження корозійно-електрохімічних характеристик зразків сплавів – електрохімічні (вольтамперометричний, хронопотенціометричний), їх виконували, використовуючи комп'ютеризований потенціостат-гальваностат PGSTAT4-10 в триелектродній електрохімічній комірці КСЕ-2. Потенціали виміряні в розчині 3% NaCl відносно насиченого хлоридсрібного електрода порівняння і наведені в тексті без перерахунку на стандартний водневий електрод. Випробовували в незмішуваному аерованому розчині за температур 20...25°C. Поляризаційні криві знімали в режимі лінійної зміни потенціалу зі швидкістю 1 $\mu V/s$. Допоміжний електрод – платиновий. Отримали залежності потенціалу корозії (E_{corr}) від тривалості витримки (τ) в розчині 3% NaCl. Результати обробляли статистично з допустимою похибкою $\pm 5\%$.

Результати та їх обговорення. Задіяна технологія швидкої кристалізації з рідкого стану дала змогу отримати інтерметаліди на основі алюмінію в литому стані з дрібним зерном $d \approx 15 \mu m$. Типова зеренна структура наведена на рис. 1.

Рентгеноструктурний аналіз показав, що отриманий інтерметалід (Al_3Zr)

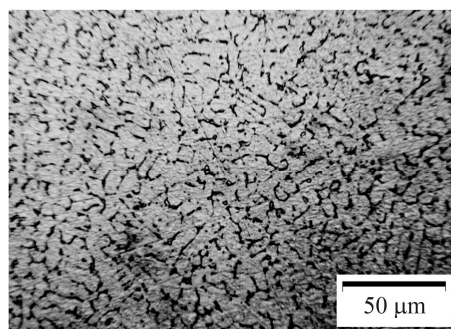


Рис. 1. Мікроструктура сплаву інтерметаліду Al_3Sc .

Fig. 1. Microstructure of Al_3Sc intermetallic alloy.

є однофазним матеріалом (рис. 2а), а інші (Al_3Sc , Al_3Hf , Al_3V) складаються з кількох фаз (рис. 2b–d).

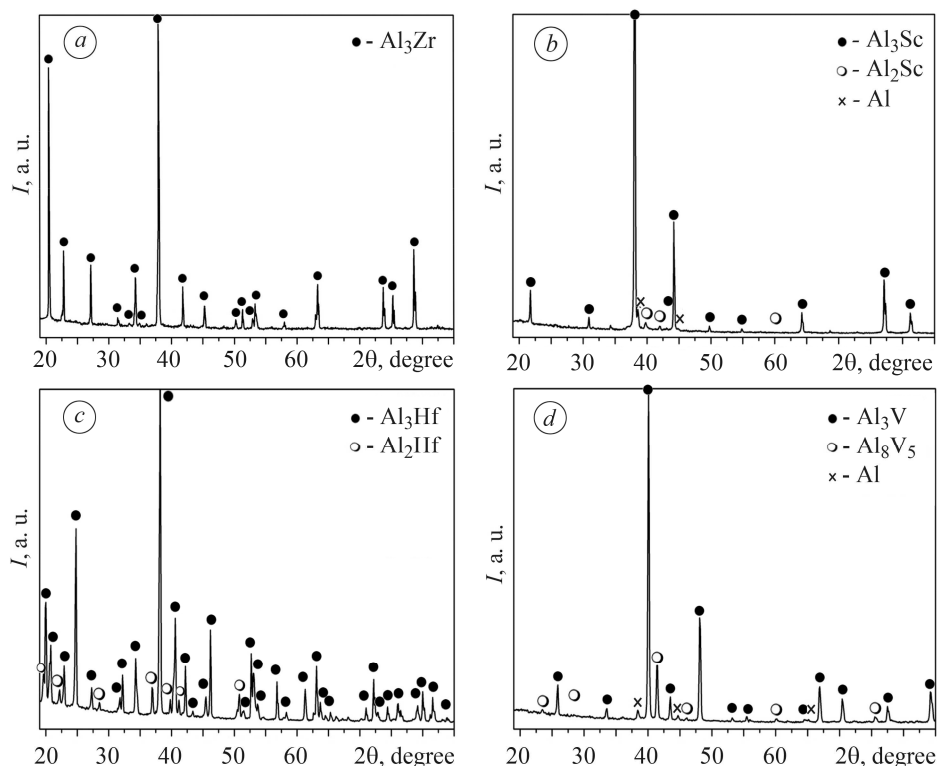


Рис. 2. Рентгенограма з поверхні зразка однофазного інтерметаліду Al_3Zr (а) та багатофазних: b – Al_3Sc ; c – Al_3Hf ; d – Al_3V .

Fig. 2. X-ray patterns from the surface of the single-phase Al_3Zr intermetallic (a) and multiphase compounds: b – Al_3Sc ; c – Al_3Hf ; d – Al_3V .

Досліджувані інтерметаліди мають незначну пластичність та руйнуються крихко за стандартних механічних випробувань. Принципово нові можливості визначення механічної поведінки таких матеріалів дає метод індентування, який дозволяє локально деформувати матеріал в малому об'ємі до значних ступенів деформації без макроскопічного руйнування.

В оглядовій статті [5] подано методики визначення індентуванням пластичності δ_H (здатності матеріалу зазнавати залишкової деформації під навантаженням), а також напруження плинності σ_{SH} стосовно крихких та малопластичних матеріалів.

Запропоновану характеристику пластичності δ_H ($\delta_H = \frac{\text{пластична деформація}}{\text{загальна деформація}}$)

[5] для пірамідального індентора Вікерса визначали за формулою

$$\delta_H = 1 - 14,3 \cdot (1 - \nu - 2\nu^2) \frac{HV}{E},$$

де ν – коефіцієнт Пуассона матеріалу; E – модуль Юнга матеріалу.

Пластичність δ_H – безрозмірна величина, яка змінюється від 0 – за абсолютно пружного вдавлювання індентора до 1 – за повністю пластичної деформації, тобто $0 < \delta_H < 1$. Встановили критичне значення пластичності – $\delta_{H_{cr}} \approx 0,9$, досяг-

нення якого є необхідною умовою для прояву пластичності за випробувань на розтяг та згин.

Наведено [5] значення пластичності δ_H матеріалів з різними кристалічною структурою та міжатомним зв'язком, а також показано, що δ_H на відміну від пластичності до руйнування за випробувань на розтяг δ має значення відмінне від нуля для усіх матеріалів, в т.ч. крихких за стандартних механічних випробувань. Матеріали поділили на групи за зменшенням значення δ_H у такому порядку: метали (0,99...0,92), інтерметаліди (0,88...0,68), тугоплавкі сполуки (0,81...0,29), ковалентні кристали (0,44...0,36). Як бачимо, інтерметаліди займають проміжне положення за значенням δ_H між металами та крихкими матеріалами з ковалентним міжатомним зв'язком.

Досліджені інтерметаліди на основі алюмінію мають значення $\delta_H < 0,9$, що дійсно нижче, ніж для металів (табл. 1).

Вперше стосовно інтерметалідів визначили характеристику пластичності δ_H методом індентування в праці [6], де досліджували механічну поведінку інтерметаліду Al_3Ti в широкому інтервалі температур (20...900°C). Вивчили вплив легування на структуру та механічні властивості інтерметаліду. Легування хромом та марганцем призвело до фазового переходу з тетрагональної (Al_3Ti) до кубічної структури $L1_2$, при цьому пластичність δ_H підвищилась з 0,68 (для Al_3Ti) до 0,81 та 0,87 для $Al_{61}Cr_{12}Ti_{27}$ та $Al_{66}Mn_{11}Ti_{23}$ відповідно.

Суттєвою перевагою методу індентування є використання одного зразка у вигляді металографічного шліфа, що дає змогу визначати механічні властивості і аналізувати їх зміну за температурою, що особливо важливо під час розроблення нових високоміцних матеріалів.

Механічну поведінку матеріалу можна охарактеризувати лише вивчивши як пластичність, так і напруження плинності. Для аналізу механічних властивостей розробили [5] ядерну модель індентування конічними і пірамідальними інденторами, яка дає можливість вивчати механічну поведінку матеріалів з визначенням параметра Тейбора $C = HM / \sigma_S$ [7], границі плинності σ_{SH} та відносного розміру зони пружно-пластичної деформації під індентором.

Таблиця 1. Механічні властивості досліджених інтерметалідів

Склад	Модуль Юнга E^* , GPa	Коефіцієнт Пуассона, ν^*	Мікротвердість HV , GPa	Характеристика пластичності, δ_H	Напруження плинності σ_{SH} , GPa	Стала Тейбора C
Al_3Sc	173	0,19	2,0	0,88	0,86	2,5
Al_3V	228	0,178	4,5	0,76	2,70	1,8
Al_3Zr	197	0,17	6,35	0,74	4,03	1,7
Al_3Hf	187	0,21	6,75	0,68	4,86	1,5

Примітка: * – літературні дані [8, 9].

Розробили спосіб розрахунку напруження плинності σ_{SH} за твердістю та пластичністю δ_H . Зазначимо, що під час визначення твердості індентором Вікерса значення σ_{SH} відповідає границі плинності σ_S , визначеної за механічних випробувань на стиск, за ступеня деформації $\epsilon \approx 7,6\%$.

Використовуючи розроблену модель, проаналізували механічну поведінку за індентування матеріалів з різними типом міжатомного зв'язку і кристалічною структурою. При цьому встановили чітку кореляцію параметра Тейбора C з δ_H .

Отримали аналітичні вирази, які пов'язують C і δ_H та досить добре відпові-

дають отриманим експериментальним результатам, і дозволяють обчислювати C за значенням δ_H . За результатами стандартного індування запропонували [5] просту методику визначення напруження плинності – $\sigma_{SH} = HM / C$ за визначення C з рис. 3.

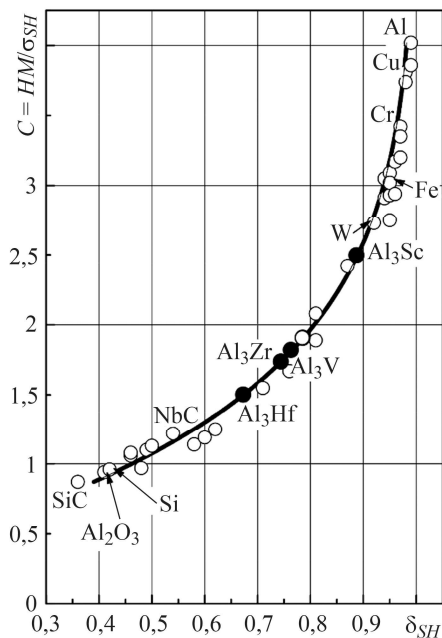


Рис. 3. Співвідношення між параметром Тейбора C та характеристикою пластичності δ_H . ● – отримані результати для інтерметалідів; ○ – експериментальні результати для різних матеріалів; — – теоретична крива.

Fig. 3. Relationship between the Tabor parameter C and the plasticity characteristic δ_H . ● – results obtained for intermetallic compounds; ○ – experimental results for different materials; — – theoretical curve.

Отримані результати наведено в табл. 1 та на графіку залежності $C(\delta_H)$ (рис. 3). Досліджені інтерметаліди займають за значенням C проміжне місце між металами та крихкими матеріалами. Зі зниженням δ_H зменшується значення C .

Для матеріалів з незначною пластичністю, які руйнуються крихко за стандартних випробувань (саме до таких належать інтерметаліди на основі алюмінію), визначення σ_{SH} та δ_H методом індування дає змогу повніше характеризувати механічну поведінку матеріалів, ніж тільки за твердістю.

Дослідження механічних характеристик показали, що максимальна твердість є у Al_3Hf (6,75 GPa), а найменша у Al_3Sc (2,0 GPa), при цьому ця фаза є найпластичніша $\delta_H = 0,88$ (табл. 1), що є близьким до значення δ_H для чистих металів ($\delta_H \geq 0,9$).

Результати дослідження корозійно-електрохімічних характеристик інтерметалідів на основі алюмінію наведені на рис. 4–6 і табл. 2.

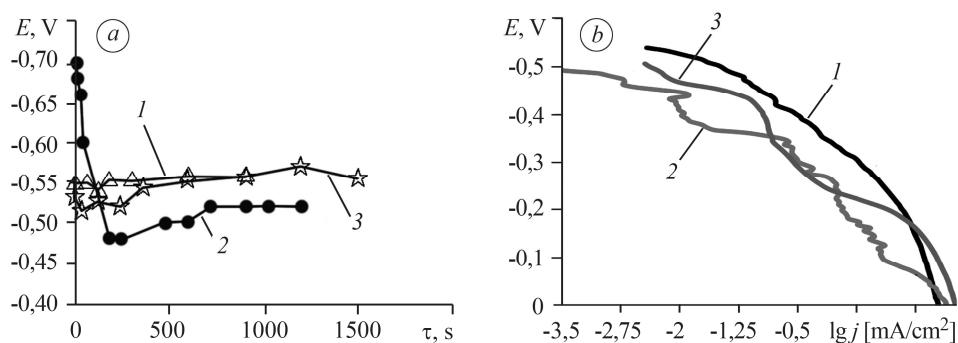
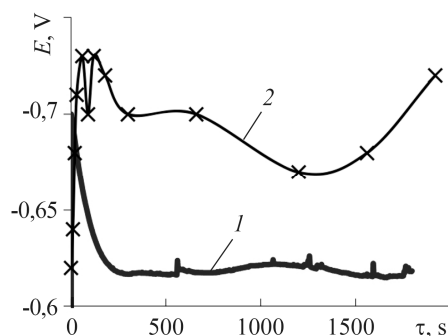


Рис. 4. Залежність потенціалів корозії від тривалості витримки (а) та криві анодного розчинення (b), одержані на зразках інтерметалідів на основі алюмінію в 3% розчині NaCl: 1 – Al_3V ; 2 – Al_3Sc ; 3 – Al_3Hf .

Fig. 4. Dependence of corrosion potentials on exposure time (a) and anodic dissolution curves (b), obtained on samples of aluminum intermetallics in 3% NaCl solution: 1 – Al_3V ; 2 – Al_3Sc ; 3 – Al_3Hf .

Рис. 5. Зміна потенціалів корозії інтерметаліду Al_3Sc і сплаву $\text{Al-3\% Mg-0,3\% Sc}$ за експозиції в 3% розчині NaCl : 1 – Al_3Sc ; 2 – $\text{Al-3\% Mg-0,3\% Sc}$.

Fig. 5. Change in corrosion potentials of Al_3Sc intermetallic and $\text{Al-3\% Mg-0.3\% Sc}$ alloy when exposed to 3% NaCl solution: 1 – Al_3Sc ; 2 – $\text{Al-3\% Mg-0.3\% Sc}$.



Таблиця 2. Рівноважні потенціали компонентів (E^0) [10], потенціали інтерметалідів на основі алюмінію до та після експозиції (E_{corr}) у 3% розчині NaCl

Компоненти інтерметалідів	Рівноважний потенціал E^0	Потенціал корозії	
		початковий E	після експозиції E_{corr}
V			
V / Al_3V	-1,175	-0,55	-0,56
Hf / Al_3Hf	-1,570	-0,57	-0,54
Sc / Al_3Sc	-2,077	-0,52	-0,53
Al	-1,47	-0,9	-0,78

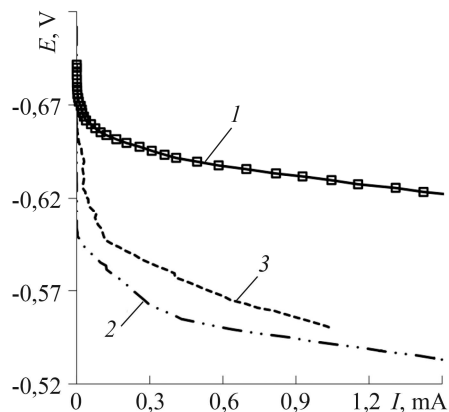
Потенціали корозії E_{corr} зразків Al_3Hf та Al_3V у вихідному стані близькі за значенням і практично не змінюються під час експозиції в електроліті ($E_{\text{corr}} = -0,56 \text{ V}$). Селективного розчинення окремих компонентів в інтерметалідах не спостерігаємо, що, мабуть, пов'язано з невеликою різницею значень рівноважних потенціалів (E^0) складників цих інтерметалідів (табл. 2).

На рис. 4b подані анодні криві розчинення досліджених інтерметалідів на основі алюмінію в 3% розчині NaCl . Видно, що в широкій області потенціалів швидкість їх розчинення зростає у такій послідовності: $\text{Al}_3\text{Sc} < \text{Al}_3\text{Hf} < \text{Al}_3\text{V}$.

Роль інтерметалідної фази під час корозійного розчинення алюмінієвого сплаву залежатиме від хімічного складу сплаву, який визначає значення E_{corr} в агресивному середовищі. Характер залежності $E_{\text{corr}}-\tau$, отриманої на зразку інтерметаліду Al_3Sc , свідчить про селективне розчинення (окиснення) електровід'ємнішого компонента (Sc) з інтерметаліду в початковий момент та подальшу стабілізацію значення E_{corr} (рис. 5).

Рис. 6. Анодні криві розчинення деформованих алюмінієвих сплавів: 1 – Al-3\% Mg ; 2 – $\text{Al-3\% Mg-0,3\% Sc}$; 3 – $\text{Al-3\% Mg-0,3\% Sc + 0,3\% Zr}$.

Fig. 6. Anodic dissolution curves of deformed aluminum alloys: 1 – Al-3\% Mg ; 2 – $\text{Al-3\% Mg-0.3\% Sc}$; 3 – $\text{Al-3\% Mg-0.3\% Sc + 0.3\% Zr}$.



Встановлено, що додавання 0,3% Sc до базового сплаву Al–3% Mg суттєво зменшує селективне розчинення Mg з твердого розчину і на легуваних сплавах швидко (~90 s) досягається стаке значення $E_{\text{corr}} = -0,71 \text{ V}$, тобто E_{corr} сплаву набагато негативніше E_{corr} зміцнювальної фази Al_3Sc . Це дає змогу припустити, що в умовах корозії ця фаза не буде вибірково розчинятися з Al–Mg сплаву. Дослідження анодної поведінки показало, що введення у сплав Al–3Mg скандію (0,3 mass%) призводить до зміщення потенціалу утворення пітингів (E_{pit}) в анодному напрямку майже на 0,1 V, а додаткове легування сплаву 0,15 mass% Zr зменшує позитивний вплив скандію (рис. 6). Встановлено, що введення обох домішок призводить до значного зниження швидкостей анодного розчинення порівняно з базовим Al–Mg сплавом.

ВИСНОВКИ

Вперше отримано інтерметаліди на основі алюмінію (Al_3Sc , Al_3Zr , Al_3Hf , Al_3V) з використанням технології швидкої кристалізації з рідкого стану з розміром зерна $d \leq 15 \text{ }\mu\text{m}$. Рентгеноструктурний аналіз показав, що отримані у такий спосіб інтерметаліди можуть бути як однофазні, так і мати незначні домішки інших фаз. Максимальні твердість $HV = 6,75 \text{ GPa}$ та напруження плинності $\sigma_{SH} = 4,86 \text{ GPa}$ виявили у Al_3Hf , а найменші $HV = 2,0 \text{ GPa}$ та $\sigma_{SH} = 0,86 \text{ GPa}$ у Al_3Sc , при цьому ця фаза найпластичніша ($\delta_H = 0,88$), що є близьким до значення δ_H для металів. Встановлено, що в 3% розчині NaCl потенціали корозії Al_3Sc , Al_3Hf і Al_3V мають близькі значення ($-0,52 \dots -0,57 \text{ V}$). В області потенціалів, близьких до E_{corr} , швидкості розчинення інтерметалідних фаз в 3% розчині NaCl зростають у такий послідовності: $\text{Al}_3\text{Sc} < \text{Al}_3\text{Hf} < \text{Al}_3\text{V}$.

1. Дриц М. Е., Торопова Л. С., Быков Ю. Г. О механизме влияния скандия на повышение прочности и термической стабильности сплавов системы Al–Mg // ДАН СССР. – 1981. – 257, № 2. – С. 353–356.
2. Елагин В. И., Захаров В. В., Ростова Т. Д. Алюминиевые сплавы, легированные скандием // МиТОМ. – 1992. – № 1. – С. 24–29.
3. О легировании алюминиевых сплавов добавками скандия и циркония / В. Г. Давыдов, В. И. Елагин, В. В. Захаров, Т. Д. Ростова // Цветные металлы и сплавы. – 1996. – № 8. – С. 25–30.
4. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургиздат, 1962. – 608 с.
5. Plasticity of materials determined by the indentation method / Yu. V. Milman, S. I. Chugunova, I. V. Goncharova, and A. A. Golubenko // Progress in Physics of Metals. – 2018. – 19, № 3. – P. 271–306. <https://doi.org/10.15407/ufm.19.03.271>
6. Mechanical behaviour of Al_3Ti intermetallic and $L1_2$ phases on its basis / Yu. V. Milman, D. B. Miracle, S. I. Chugunova, I. V. Voskoboinik, N. P. Korzhova, T. N. Legkaya, and Yu. N. Podrezov // Intermetallics. – 2001. – 9. – P. 839–845. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00073-5](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00073-5)
7. Tabor D. The Hardness of Metals. – Oxford: Clarendon Press., 1951. – 130 p.
8. Jahnátek M., Krajčí M., and Hafner J. Interatomic bonding, elastic properties, and ideal strength of transition metal aluminides: A case study for $\text{Al}_3(\text{V},\text{Ti})$ // Phys. Rev. – 2005. – B71. – 024101.
9. Chen Z., Zhang P., and Chen D. First-principles investigation of thermodynamic, elastic and electronic properties of Al_3V and Al_3Nb intermetallics under pressures // J. of Appl. Phys. – 2015. – 117. – 085904.
10. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.

Одержано 14.06.2021