МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА / PHYSICAL METALLURGY AND HEAT TREATMENT

УДК 55.09.33

https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-57-68

Исследование влияния фазового состава на термическое расширение и механические свойства сплавов Al–Cu–Li

А.А. Ашмарин¹, М.И. Гордеева², С.Я. Бецофен², А.А. Лозован², R. Wu³, С.С. Александрова², А.А. Селиванов⁴, А.Н. Быкадоров², Д.А. Прокопенко²

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН 119334, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 49

² Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) 125993, Россия, г. Москва, Волоколамское шоссе, 4

³ Harbin Engineering UniversityP.R. China, 150001, Harbin, Nantong Str., 145

⁴ Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» 105005, Россия, г. Москва, ул. Радио, 17

🖂 Сергей Яковлевич Бецофен (s.betsofen@gmail.com)

Аннотация: Методами высокотемпературной рентгенографии, количественного фазового анализа и измерения механических свойств при растяжении определяли корреляционные соотношения характеристик термического расширения (TKЛР) и фазового состава с усредненными значениями по 3-м направлениям в листах пределов текучести и модулей Юнга сплавов системы Al–Cu–Li: 1441, B-1461, B-1469, B-1480 и B-1481. Содержание меди в твердом растворе и массовые доли фаз $T_1(Al_2CuLi)$ и $\delta'(Al_3Li)$ оценивали с помощью оригинальной методики, основанной на измерении периода решетки α -твердого раствора, законе Вегарда и уравнениях баланса элементного и фазового составов сплавов. Показано, что с увеличением отношения лития к меди в сплавах от 0,32 до 1,12 повышается доля $\delta'(Al_3Li)$ -фазы от 6,3–8,4 мас.% в сплавах B-1481, B-1480 и B-1469 до 16,0–17,3 мас.% в сплавах 1441 и B-1461 за счет снижения количества $T_1(Al_2CuLi)$ -фазы от 5 до 1 мас.%. Это приводит к увеличению модуля Юнга от 75 до 77 ГПа из-за возрастания суммарной доли интерметаллидов и к снижению предела текучести от 509 до 367 МПа из-за уменьшения количества T_1 -фазы, поскольку эффект упрочнения T_1 -фазы в 3–4 раза превосходит упрочнение от выделения δ' -фазы, что не может быть скомпенсировано повышением суммарной доли интерметаллидов. Тот факт, что модуль Юнга при этом увеличивается, свидетельствует о том, что упругие свойства интерметаллидных фаз близки и возрастание суммарной доли интерметаллидов компенсирует снижение количества T_1 -фазы. Показано, что величина ТКЛР, измеренная на основании термического расширения количества такует о том, что упругие свойства интерметаллидных фаз близки и возрастание суммарной доли интерметаллидов компенсирует снижение количества T_1 -фазы. Показано, что величина ТКЛР, измеренная на основании термического расширения компенсирует снижение количества T_1 -фазы. Показано, что величина ТКЛР, измеренная на основании термического расширения компенсирует снижение количества T_1 -фазы. Показано, что величина ТКЛР.

Ключевые слова: сплавы Al–Cu–Li, количественный фазовый анализ, высокотемпературная рентгенография, ТКЛР, модуль Юнга, предел текучести.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-49-00098) и Китайского фонда естественных наук (52261135538).

Для цитирования: Ашмарин А.А., Гордеева М.И., Бецофен С.Я., Лозован А.А., Wu R., Александрова С.С., Селиванов А.А., Быкадоров А.Н., Прокопенко Д.А. исследование влияния фазового состава на термическое расширение и механические свойства сплавов Al–Cu–Li. *Известия вузов. Цветная металлуреия.* 2023;29(5):57–68. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-57-68

© 2023 г. А.А. Ашмарин, М.И. Гордеева, С.Я. Бецофен, А.А. Лозован, R. Wu, С.С. Александрова, А.А. Селиванов, А.Н. Быкадоров, Д.А. Прокопенко



Научная статья Research article

Investigation into the impact of phase composition on the thermal expansion and mechanical properties of Al-Cu-Li alloys

A.A. Ashmarin¹, M.I. Gordeeva², S.Ya. Betsofen², A.A. Lozovan², R. Wu³, S.S. Alexandrova², A.A. Selivanov⁴, A.N. Bykadorov², D.A. Prokopenko²

¹ Institute of Metallurgy and Materials Science n.a. A.A. Baikov of the Russian Academy of Sciences 49 Leninskiy Prosp., Moscow, 119334, Russia

² Moscow Aviation Institute (National Research University)
 4 Volokolamskoe Highway, Moscow, 125993, Russia

³ Harbin Engineering University

145 Nantong Str., Harbin 150001, P.R. China

⁴ All-Russian Research Institute of Aviation Materials of the National Research Center "Kurchatov Institute"
 17 Radio Str., Moscow, 105005, Russia

Sergey Ya. Betsofen (s.betsofen@gmail.com)

Abstract: The study employed high-temperature X-ray diffraction, quantitative phase analysis, and tensile mechanical property measurements to investigate the relationship between coefficient of thermal expansion (CTE) and phase composition, along with the average yield strengths and Young's moduli of Al–Cu–Li alloys in three different sheet orientations: 1441, V-1461, V-1469, V-1480, and V-1481. The copper content within the solid solution and the mass fractions of the $T_1(Al_2CuLi)$ and $\delta'(Al_3Li)$ phases were determined using an innovative technique based on measuring the lattice distance of the α solid solution, Vegard's law, and balance equations for the elemental and phase compositions of the alloys. It was observed that as the lithium-to-copper ratio in the alloys increased from 0.32 to 1.12, the proportion of the $\delta'(Al_3Li)$ phase increases from 6.3-8.4 wt.% in V-1481, V-1480 and V-1469 alloys to 16.0-17.3 wt.% in 1441 and V-1461 alloys, accompanied by a decrease in the $T_1(Al_2CuLi)$ phase from 5 to 1 wt.%. This led to an increase in the Young's modulus from 75 to 77 GPa due to higher overall proportion of intermetallic compounds and a reduction in yield strength from 509 to 367 MPa due to the decrease in the T_1 phase, and this couldn't be offset by an increase in the total intermetallic compound proportion. The observed increase in Young's modulus indicated that the elastic properties of the intermetallic phases were similar, and the rise in the total fraction of intermetallic compounds compensated for the decrease in the T_1 phase. Furthermore, it was demonstrated that CTE, as measured based on the thermal expansion of the solid solution, also depended on the characteristics of the intermetallic phases present in the alloy. This expanded the potential interpretations of CTE measurement results.

Keywords: Al-Cu-Li alloys, quantitative phase analysis, high temperature radiography, CTE, Young's modulus, yield strength.

Acknowledgments: This work received support from the Russian Science Foundation (Grant No. 23-49-00098) and the National Natural Science Foundation of China (52261135538).

For citation: Ashmarin A.A., Gordeeva M.I., Betsofen S.Ya., Lozovan A.A., Wu R., Alexandrova S.S., Selivanov A.A., Bykadorov A.N., Prokopenko D.A. Investigation into the impact of phase composition on the thermal expansion and mechanical properties of Al–Cu–Li alloys. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(5):57–68. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-57-68

Введение

Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) является важной характеристикой конструкционных и функциональных материалов, поскольку несоответствие ТКЛР фаз или компонентов приводит к разрушению изделия при термоциклировании. Кроме того, для материалов с некубической решеткой важной проблемой становится анизотропия ТКЛР, которая может привести к несовместности деформации зерен разных ориентаций даже в однофазных сплавах. Экспериментальное определение ТКЛР методом высокотемпературной рентгеновской съемки, в отличие от дилатометрии, позволяет проводить измерение ТКЛР различных фаз в многофазных системах [1], а также в тонких поверхностных слоях и покрытиях [2]. При этом исследования термического расширения в конструкционных материалах направлены в основном на определение величин ТКЛР дилатометрическим методом, поскольку решаются проблемы совместимости компонентов в композиционных материалах.

Отметим, что в большинстве статей с материаловедческим уклоном часто используют термин «термическое расширение» (thermal expansion) вместо ТКЛР (coefficient of thermal expansion - CTE), акцентируя внимание на физическом, а не на чисто инженерном аспекте этих эффектов. Ряд работ этого направления сконцентрирован на вопросах, связанных с особым классом современных материалов, обладающих отрицательным (negative thermal expansion - NTE) или небольшим положительным (low-positive thermal expansion — PTE) термическим расширением [3-5]. Это достигается за счет сильной анизотропии сил межатомной связи, которая приводит к тому, что величина ТКЛР в каком-то кристаллографическом направлении отрицательна, а в другом положительна. В результате объемная величина ТКЛР в определенном интервале температур рассматривается как нулевое термическое расширение (<1.10⁻⁶ K⁻¹). Этот эффект имеет место для CrB₂ [3], Hf_{0.80}Ta_{0.20}Fe_{2.5} [4], Nb₁₄W₃O₄₄ [5].

Наиболее сильно этот эффект проявляется для графита, в котором из-за отрицательных значений ТКЛР в плоскости базиса и высоких положительных значений ТКЛР вдоль оси «с» при термоциклировании возникают высокие напряжения на границах раздела кристаллитов с разной ориентацией, что приводит к преждевременному разрушению материала. Применение изотропного изостатически формованного графита позволяет решить эту проблему [6]. В работе [7] показано, что снижение анизотропии ТКЛР можно получить за счет применения нанографитов в виде углеродных наностенок.

Авторы [8] методом высокотемпературной рентгеновской дифракции исследовали влияние температуры в интервале от 25 до 1150 °С на фазовое и структурное состояние покрытия NiCrAlY, полученного плазменным распылением. При этом получали информацию о состоянии не только металлических и интерметаллидных фаз (γ -Ni, γ' -Ni₃Al, β -NiAl и α -Cr), но также об окислении покрытия, в том числе образовании термически стимулированных оксидов (TGO).

В работе [9] предложен оригинальный подход к повышению вязкости разрушения керамики α -Al₂O₃ за счет формирования слоистого композита с чередующимися бестекстурными и текстурированными слоями, которые характеризовались различными ТКЛР. Повышенную работу разрушения слоистого композита авторы связывают с контролируемым за счет градиента ТКЛР напряженным состоянием, что является перспективным для повышения пластических характеристик керамик.

Применительно к системам охлаждения с высокой эффективностью теплоотвода разработан [10] композит W—Cu, сочетающий высокую теплопроводность Cu и пониженную за счет W величину ТКЛР (~ $10 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹), совместимую с величинами ТКЛР электронных компонентов. Методом высокотемпературного синхротронного излучения [11] от комнатной температуры до 950 °C определяли ТКЛР, в том числе анизотропию ТКЛР тетрагональной решетки наночастиц анатаза, легированного Al, In, In + Cr, Ag + Cr. В работе [12] результаты расчетов ТКЛР из первых принципов показали хорошее согласование с экспериментальными данными для Cu (изотропный случай) и AlN (анизотропный случай).

К сожалению, немного работ, в которых термическое расширение используют в металловедческих целях. При всех достоинствах магниевых сплавов применение Мд в электронике сдерживается высоким ТКЛР ($26 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), поэтому активно ведется поиск легирующих элементов, снижающих ТКЛР магния [13—15]. Исследование влияния содержания Si и Ca на ТКЛР сплавов Mg-Si-Ca показали [13], что добавление 4 мас.% Si снижает ТКЛР чистого Mg от 26·10⁻⁶ до 17,98·10⁻⁶ К⁻¹ из-за выделения фазы Mg₂Si с низким значением ТКЛР, равным 7,5·10⁻⁶ К⁻¹. Установлено [16], что в трип-стали ВНС9-Ш в поверхностном слое толщиной ~5 мкм происходит распад ~40 % аустенита, при этом формируются большие сжимающие напряжения. Для интерпретации происходящих в таких тонких слоях процессов эффективно определение величин ТКЛР α- и γ-фаз в трип-стали при различных термомеханических воздействиях [17].

Перспективный подход к анализу характеристик многофазных систем демонстрирует работа [1], в которой методом высокотемпературной рентгенографии (от комнатной до температуры 400 °C) измерены ТКЛР твердого раствора, кремния и 6 интерметаллидных фаз в литейных сплавах Al—9,5Si—5,1Cu—0,5Fe, Al—12,5Si—3,9Cu—2,8Ni— 0,7Mg—0,4Mn, Al—9,6Si—4,4Ni—0,5Fe, Al—9,5Si— 2,5Mn—0,5Fe. Важно отметить, что составы сплавов выбирались с учетом получения отчетливой дифракции от интерметаллидов, что позволило определить значения ТКЛР вдоль различных кристаллографических осей тетрагональной Al_2Cu , моноклинной Al_9FeNi , гексагональной Al_3Ni_2 , орторомбической Al_3Ni и тригональной Al_7Cu_4Ni . Это дало возможность выявить корреляции с механическими свойствами не только несоответствия с матрицей величин ТКЛР интерметаллидов, но также их анизотропии. Результаты [1] показывают, что проблемы совместимости значений ТКЛР имеют значение не только для покрытия с подложкой и компонентов композита, но также и для твердого раствора и интерметаллидных частиц. Важно также исследовать корреляции величин ТКЛР с механическими и служебными свойствами сплавов и покрытий.

Сплавы системы Al-Li находят широкое применение в аэрокосмической технике благодаря уникальному сочетанию низкой плотности, требуемой прочности и исключительно высоких, по сравнению с другими алюминиевыми сплавами, значений модуля упругости [18]. В настоящее время развивается направление исследований нового поколения материалов для самолетостроения слоистых алюмостеклопластиков (СИАЛов) на базе системы Al-Cu-Li. Это позволит на 8-10 % повысить модуль упругости и на 5-7 % снизить плотность СИАЛов [19; 20]. Тем не менее оптимизация составов сплавов с целью получения максимальных прочностных или упругих свойств осложняется методическими проблемами оценки упругих свойств. В этом плане перспективным представляется поиск корреляций между упругими модулями и величинами ТКЛР сплавов системы Al-Cu-Li.

В настоящей работе рассмотрены корреляции характеристик ТКЛР со свойствами сплавов Al— Cu—Li, которые могут способствовать расширению возможностей метода измерения ТКЛР применительно к исследованию и прогнозированию структурно-фазового состояния и свойств этих материалов.

1. Материалы и методы исследования

1.1. Материалы исследования

В качестве материалов использовали листы толщиной 1—3 мм из сплавов системы Al—Cu—Li: 1441, B-1461, B-1469, B-1480 и B-1481, содержание основных легирующих элементов (Cu и Li) которых приведено в табл. 1. Листы получали прокаткой в OAO «КУМЗ» (г. Каменск-Уральский), затем их подвергали термообработке — закалке с охлаждением в холодной воде, правке и одноступенчатому, двухступенчатому или трехступенчатому искусственному старению. Испытание образцов из Al—Li-сплавов проводилось на испытательной машине Zwick/Roell KAPPA 50DS (Германия), оборудованной датчиком силы классом точности 0,5 и датчиком измерения деформации makroXtens (Zwick Roell, Германия) с расчетной длиной 50 мм. Скорость перемещения активного захвата на упругом участке составляла 2 мм/мин с последующим переключением на 5 мм/мин после определения условного предела текучести. Механические свойства при растяжении при комнатной температуре определяли по ГОСТ 1497 и ГОСТ 11701, модуль Юнга — методом регрессии на прямолинейном участке.

1.2. Методы исследования

Съемку дифрактограмм осуществляли на рентгеновском дифрактометре XRD-600 (Shimadzu, Япония) с высокотемпературной приставкой НА-1001 в атмосферной среде в β -фильтрованном медном излучении в интервале углов 2 θ = 20÷60° при температурах 20, 100, 150, 200, 300, 400, 500 °C.

Для каждой температуры съемки (*t_i*) величину периода решетки (*a*) для рефлекса (*hkl*) кристалла с кубической решеткой вычисляли из соотношения

$$a_{t_i} = [\lambda/(2\sin\theta)]\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$
 (1)

Величины ТКЛР ($\alpha_{100-500}$) определяли для интервала температур 100—500 °С методом наименьших квадратов по наклону прямой в координатах $a_{t_i} - t_i$ (рис. 1).



Рис. 1. Зависимость периода решетки от температуры рентгеновской съемки для рефлекса (111) сплава B-1469

Fig. 1. Lattice distance as a function of *X*-ray temperature for the (111) reflection of the V-1469 alloy

2. Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 2 приведены рентгенограммы 5 сплавов системы Al—Cu—Li, которые отличаются содержанием Cu и Li.

На рентгенограммах присутствуют только рефлексы ГЦК α-твердого раствора, однако соотношение интенсивностей рефлексов меняется от сплава к сплаву, свидетельствуя о разнице в текстурах, что важно для объяснения эффектов анизотропии свойств, которая присуща сплавам этой системы легирования.

Рассчитанные из положения рефлексов на рентгенограммах периоды решетки α -твердого раствора позволяют оценить содержание меди в твердом растворе и массовые доли фаз $T_1(Al_2CuLi)$ и $\delta'(Al_3Li)$ с помощью оригинальной методики,



описанной в работе [21]. Эта методика основана на измерении периода решетки α-твердого раствора, законе Вегарда и уравнениях баланса элементного и фазового составов сплавов. Расчетные уравнения для сплавов системы Al—Cu—Li следующие:

$$W_{\alpha} = \left[(X_{\text{Li}}^{\delta'} - X_{\text{Li}}^{T_{1}}) (X_{\text{Al}}^{0} X_{\text{Cu}}^{T_{1}} - X_{\text{Al}}^{T_{1}} X_{\text{Cu}}^{0}) - X_{\text{Al}}^{\delta'} X_{\text{Cu}}^{T_{1}} (X_{\text{Li}}^{0} - X_{\text{Li}}^{T_{1}}) \right] \right] /$$

$$/ \left[(X_{\text{Li}}^{\delta'} - X_{\text{Li}}^{T_{1}}) (100 X_{\text{Cu}}^{T_{1}} - X_{\text{Cu}}^{\alpha} X_{\text{Cu}}^{T_{1}} - X_{\text{Cu}}^{T_{1}} X_{\text{Li}}^{\alpha} - X_{\text{Al}}^{T_{1}} X_{\text{Cu}}^{\alpha}) - X_{\text{Al}}^{\delta'} X_{\text{Cu}}^{T_{1}} (X_{\text{Li}}^{\alpha} - X_{\text{Li}}^{T_{1}}) \right] \cdot 100,$$

$$W_{\text{T}_{1}} = \frac{100 X_{\text{Cu}}^{0} - X_{\text{Cu}}^{\alpha} W_{\alpha}}{X_{\text{Cu}}^{T_{1}}},$$

$$W_{\delta'} = 100 - W_{\alpha} - W_{\text{T}_{1}},$$

$$(2)$$

где X_{Al}^0 , X_{Cu}^0 , X_{Li}^0 — концентрации соответственно Al, Cu и Li в сплаве, мас.%; W_{α} , W_{T_1} , $W_{\delta'}$ — содержания α -, T_1 - и δ' -фаз, мас.%; X_{Al}^{α} , X_{Cu}^{α} , X_{Li}^{α} , $X_{Al}^{T_1}$, $X_{Cu}^{T_1}$, $X_{Al}^{T_1}$, $X_{Cu}^{\delta'}$, $X_{Al}^{\delta'}$, $X_{Li}^{\delta'}$ — концентрации Al, Cu и Li в α -, T_1 - и δ' -фазах соответственно.

Значения параметров $X_{Li}^{\delta'}$, X_{Al}^{δ} , $X_{Al}^{T_1}$, $X_{Cu}^{T_1}$, $X_{Li}^{T_1}$ рассчитываются из стехиометрии $T_1(Al_2CuLi)$ и $\delta'(Al_3Li)$ -фаз;

$$X_{\rm Cu}^{\alpha} = \frac{a_{\alpha} - a_{\rm Al} - 0.01 W_{\alpha} X_{\rm Mg}^0 (\Delta a / \Delta X)_{\rm Mg}^{\alpha}}{(\Delta a / \Delta X)_{\rm Cu}^{\alpha}}.$$

 $0,01 W_{\alpha} X^0_{Mg} (\Delta a / \Delta X)^{\alpha}_{Mg}$ — изменение параметра решетки из-за наличия в твердом растворе маг-

ния, Å; $(\Delta a / \Delta X)_{Cu}^{\alpha}$ — изменение параметра решетки на 1 мас.% Cu, Å/мас.%.

На рис. 3 приведены зависимости массовых долей интерметаллидных фаз для двух из пяти сплавов: 1441 и В-1480. Приведенные зависимости фиксируют очевидную закономерность, что с увеличением отношения содержания лития в сплаве по отношению к содержанию меди в сплаве резко увеличивается доля б'-фазы и снижается доля тройной фазы. В табл. 1 приведены рассчитанные с помощью уравнений (2) количества интерметаллидных фаз, которые четко подтверждают эту закономерность.

Отношение $X_{\text{Li}}^{0}/X_{\text{Cu}}^{0}$ возрастает от 0,32 до 1,12 от сплава В-1480 к сплаву 1441. Повышение этого отношения увеличивает долю δ'(Al₃Li)-фазы от 6,3 до 17,3 мас.% и снижает долю фазы T₁(Al₂CuLi) от 5 до 1 мас.%. При этом суммарное количество интерметаллидных фаз повышается, поскольку количество б'-фазы (6,3—17,3 мас.%) существенно выше, чем Т₁-фазы (1-5 мас.%). Следует обратить внимание на тот факт, что суммарное количество интерметаллидных фаз в сплавах существенно больше, чем у остальных алюминиевых сплавов. Только в сплаве В-1481 из-за малого количества лития (1 мас.%) суммарное количество интерметаллидных фаз меньше 10 мас.% (7,5 мас.%). В остальных 4-х сплавах количество интерметаллидов составляет 11,7-18,5 мас.%. Этим объясняется тот факт, что сплавы с литием обладают максимальной для алюминиевых сплавов величиной модуля Юнга.



Рис. 3. Зависимости количества T_1 и δ' -фаз от периода решетки α -твердого раствора Al в сплавах системы Al–Cu–Li

а – сплав 1441 (1,6Cu–1,8Li); *б* – В-1480 (3,8Cu–1,2Li)

Fig. 3. Fractions of T₁ and δ' phases as a function of the lattice period of the α -Al-solid solution in Al–Cu–Li alloys a – alloy 1441 (1.6Cu–1.8Li); δ – V-1480 (3.8Cu–1.2Li)

Таблица 1. Количество основных легирующих элементов (Си и Li), мас.%, и содержание T_1 - и δ' -фаз, мас.%, в сплавах системы Al-Cu-Li

Table 1. Primary alloying elements (Cu and Li), wt.%, and content of T_1 and δ' phases, wt.%,	
within Al–Cu–Li alloys	

Сплав	X ⁰ _{Cu}	X ⁰ _{Li}	$X^0_{\mathrm{Li}}/X^0_{\mathrm{Cu}}$	W _{T1}	W _{δ'}	$W_{\mathrm{T}_{1}} + W_{\delta'}$
B-1480	3,8	1,2	0,32	5,0	6,7	11,7
B-1481	3,0	1,0	0,33	1,2	6,3	7,5
B-1469	3,8	1,3	0,34	4,6	8,4	13,0
B-1461	2,9	1,8	0,62	2,5	16,0	18,5
1441	1,6	1,8	1,12	1,0	17,3	18,3

Таблица 2. Количество основных легирующих элементов (Сu и Li), величины ТКЛР (α), модуля Юнга (*E*) и предела текучести (σ_{0,2}) в сплавах системы Al–Cu–Li

Table 2. Primary alloying elements (Cu and Li), CTE (α), Young's modulus (*E*) and yield strength ($\sigma_{0.2}$) within Al–Cu–Li alloys

Сплав	X ⁰ _{Cu} , мас.%	X ⁰ _{Li} , мас.%	$X^0_{\rm Li}/X^0_{\rm Cu}$	$\alpha \cdot 10^6$, K ⁻¹	Е, ГПа	σ _{0,2} , МПа
B-1480	3,8	1,2	0,32	26,2	75,3	509,2
B-1481	3,0	1,0	0,33	26,0	75,1	478,8
B-1469	3,8	1,3	0,34	25,1	74,5	509,2
B-1461	2,9	1,8	0,62	23,6	76,5	468,3
1441	1,6	1,8	1,12	22,8	77,3	366,7

Другой важной особенностью этих сплавов является существенно более выраженная, по сравнению с другими алюминиевыми сплавами, анизотропия механических свойств. При этом кристаллографическая текстура в сплавах с литием практически не отличается от других алюминиевых сплавов. Вероятно, интерметаллидные фазы вносят свой вклад в эффект анизотропии. Изучение анизотропии этих сплавов является самостоятельной задачей и будет предметом нашего следующего исследования. В настоящей работе поставлена задача определить корреляции между химическим и фазовым составами, механическими свойствами и термическим расширением сплавов с литием. Ввиду сложности решения задачи с учетом анизотропии мы усреднили механические свойства, используя известное соотношение для оценки усредненного для листовых материалов коэффициента Ланкфорда:

$$X_{\rm cp} = (X_{\rm Д} + X_{\rm \Pi} + 2X_{45^\circ})/4, \qquad (3)$$

где X = E, $\sigma_{\rm B}$, $\sigma_{0,2}$, δ в долевом направлении прокатки (Д), поперечном (П) и под углом 45°.

На рис. 4 в качестве примера анизотропии механических свойств приведены результаты испытания в трех направлениях листа сплава В-1480. Усредненные в соответствии с уравнением (3) механические свойства показаны в табл. 2.

Повышение отношения X_{Li}^0 / X_{Cu}^0 от 0,32 до 1,12 от сплава В-1480 к сплаву 1441 сопровождается увеличением модуля Юнга и снижением предела текучести этих сплавов (рис. 5, а). Тем не менее причины таких изменений отличаются. Возрастание модуля Юнга обусловлено повышением суммарной доли интерметаллидов от 7,5—13,0 мас.% в сплавах В-1481, В-1480 и В-1469 до 18,3—18,5 мас.% в сплавах 1441 и В-1461 (см. табл. 1), при этом уменьшается количество Т₁-фазы, приводящее к снижению предела текучести (рис. 5, δ), поскольку, как было показано в [21], эффект упрочнения Т₁-фазы в 3-4 раза превосходит упрочнение от выделения δ' -фазы, поэтому уменьшение количества T₁-фазы для сплавов 1441 и В-1461 не может быть скомпенсировано существенным ростом суммарной доли в них интерметаллидов. Тот факт, что модуль Юнга, в отличие от предела текучести, при этом увеличивается, свидетельствует о том, что упругие свойства интерметаллидных фаз сопоставимы и повышение суммарной доли интерметаллидов компенсирует снижение количества Т₁-фазы.

Ашмарин А.А., Гордеева М.И., Бецофен С.Я. и др. Исследование влияния фазового состава на термическое расширение...



Рис. 4. Механические свойства (δ , $\sigma_{0,2}$, σ_{B} , E) листов сплава B-1480 в долевом направлении прокатки (Д), поперечном (П) и под углом 45°

Fig. 4. Mechanical properties (δ , $\sigma_{0,2}$, σ_{B} , *E*) of V-1480 alloy sheets in the longitudinal rolling direction (Д), transverse direction (П) and at a 45° angle



Рис. 5. Зависимости модуля Юнга и предела текучести от соотношения концентраций лития и меди (X_{Li}^0/X_{Cu}^0) (*a*) и зависимость предела текучести от количества T₁-фазы (*б*) в сплавах системы Al–Cu–Li

Fig. 5. Young's modulus and yield strength as functions of the ratio of lithium to copper concentration (X_{Li}^0/X_{Cu}^0) (*a*), and yield strength as a function of the amount of T₁-phase ($\boldsymbol{\delta}$) in Al–Cu–Li alloys

На рис. 6 приведены совмещенные рентгенограммы рефлексов (200) α-твердого раствора Al для сплавов 1441 и B-1469, полученные съемкой при температурах 20, 100, 200, 300, 400 и 500 °C, которые использовали для вычисления ТКЛР (значения α представлены в табл. 2).

Увеличение отношения $X_{\text{Li}}^0/X_{\text{Cu}}^0$ от сплава В-1481 к сплаву 1441 сопровождается ростом модуля Юнга и уменьшением величины ТКЛР (рис. 7). Такая закономерность была бы естественной для однофазного сплава, поскольку повышение модуля Юнга свидетельствовало бы об увеличении сил межатомной связи, что должно снижать величину ТКЛР. Однако для сплавов с литием повышенный модуль Юнга обусловлен высокой долей интерметаллидных фаз, которые имеют бо́льший, чем у твердого раствора, модуль Юнга. Поэтому уменьшение величины ТКЛР, на первый взгляд, не может быть связано с этим, поскольку измеряли не ТКЛР смеси «твердый раствор + интерметаллиды», как в случае измерения модуля Юнга, а ТКЛР непосредственно твердого раствора.

Таким образом, изменение ТКЛР в сплавах Al— Cu—Li свидетельствует о том, что величина ТКЛР, измеренная на основании термического расширения атомов твердого раствора, демонстрирует зависимость от присутствующих в твердом растворе интерметаллидных частиц. Наличие такой завиAshmarin A.A., Gordeeva M.I., Betsofen S.Ya. et al. Investigation of the effect of phase composition on thermal expansion...



Рис. 6. Совмещенные рефлексы (200) α-твердого раствора Al, полученные рентгеновской съемкой сплавов 1441 (*a*) и B-1469 (*б*) при различных температурах

Fig. 6. Combined reflections (200) of the α Al solid solution, obtained by *X*-ray photography of alloys 1441 (*a*) and V-1469 (δ) at different temperatures

симости должно приводить к нарушению правила аддитивности при усреднении ТКЛР композитов и многофазных сплавов, состоящих из компонентов, сильно отличающихся по своим упругим свойствам. Наиболее известными вариантами такого усреднения являются модели Kerner (4) и Turner (5):

$$\alpha = \alpha_{m} - (\alpha_{m} - \alpha_{p}) \times \frac{K_{p}(3K_{m} + 4G_{m})V_{p}}{K_{m}(3K_{p} + 4G_{m}) + 4(K_{p} - K_{m})G_{m}V_{p}},$$
(4)

$$\alpha = \frac{\alpha_m K_m V_m + \alpha_p K_p V_p}{K_m V_m + K_p V_p},$$
(5)

где K = E/[3(1 - 2v)] — объемный модуль; G = E/[2(1 + v)] — модуль сдвига; V_m и V_p — объемные доли матрицы и второй фазы соответственно. Эти модели использовали в работе [13] при исследовании влияния Si на ТКЛР сплавов Mg—Si—Ca. Было показано, что экспериментальные значения ТКЛР согласуются с расчетными в рамках модели Kerner. Эти результаты свидетельствуют о сложном характере взаимодействия матрицы и второй фазы при термическом расширении.

Заключение

Проведен анализ корреляции характеристик термического расширения (ТКЛР) и фазового со-



Рис. 7. Зависимость ТКЛР (α) и модуля Юнга (E) от соотношения концентраций лития и меди (X_{Li}^0/X_{Cu}^0) для сплавов системы Al—Cu—Li

Fig. 7. Dependence of the thermal expansion coefficient (α) and Young's modulus (*E*) as a function of the ratio of lithium to copper concentration (X_{Li}^0/X_{Cu}^0) for Al–Cu–Li alloys

става со свойствами при растяжении сплавов системы Al—Cu—Li. Показано, что с увеличением отношения содержания лития к меди в сплавах повышается доля $\delta'(Al_3Li)$ -фазы за счет снижения количества T₁(Al₂CuLi)-фазы, при этом суммарное количество интерметаллидных фаз также возрастает, поскольку количество δ' -фазы существенно выше, чем T₁-фазы. Это приводит к увеличению модуля Юнга, но к уменьшению величин предела текучести и ТКЛР. Повышение модуля Юнга обусловлено увеличением суммарной доли интерметаллидов, а снижение предела текучести объясняется уменьшением количества Т₁-фазы, поскольку эффект упрочнения Т₁-фазы в 3-4 раза превосходит упрочнение от выделения б'-фазы и снижение доли Т₁-фазы не может быть скомпенсировано повышением суммарной доли интерметаллидов. Тот факт, что величина модуля Юнга, в отличие от предела текучести, при этом возрастает, свидетельствует о том, что упругие свойства интерметаллидных фаз сопоставимы и увеличение суммарной доли интерметаллидов в случае упругих свойств компенсирует снижение количества Т₁-фазы. Показано, что величина ТКЛР, измеренная на основании термического расширения атомов твердого раствора, зависит также от характеристик присутствующих в сплаве интерметаллидных фаз, что дает основание рассматривать величину ТКЛР для многофазных сплавов и композитов как результат сложного взаимодействия компонентов смеси. Это, с одной стороны, усложняет интерпретацию результатов измерения ТКЛР, а с другой — расширяет возможности этих интерпретаций.

Список литературы/ References

- Saringer C., Kickinger C., Munnik F., Schalk N., Tkadletz M. Thermal expansion of magnetron sputtered TiC_xN_{1-x} coatings studied by high-temperature *X*-ray diffraction. *Thin Solid Films*. 2019;688:137307. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.05.026
- Chen C.-L., Thomson R.C. Study on thermal expansion of intermetallics in multicomponent Al—Si alloys by high temperature *X*-ray diffraction. *Intermetallics*. 2010;18(9):1750—1757.

```
https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.015
```

 Yong Xu, Xin Chen, Yili Cao, Kun Lin, Chin-Wei Wang, Qiang Li, Jinxia Deng, Jun Miao, Xianran Xing. Neutron diffraction study on anomalous thermal expansion of CrB₂. *Chinese Journal of Structural Chemistry*. 2023; (January):100009.

https://doi.org/10.1016/j.cjsc.2022.100009

 Dongyu Cen, Bin Wang, Ruixue Chu, Yuanyuan Gong, Guizhou Xu, Fenghua Chen, Feng Xu. Design of (Hf,Ta)Fe₂/Fe composite with zero thermal expansion covering room temperature. *Scripta Materialia*. 2020;186: 331–335.

https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.05.048

 Niu Zhang, Jinghua Li, Xiaoshuai Kong, Mengting She, Peng Guo, Jingjing Sun, Peiling Yuan, Shuaipu Zang, Mingju Chao, Erjun Liang. Negative thermal expansion property in $Nb_{14}W_3O_{44}$. Journal of Materials Research and Technology. 2022;18:3841–3848.

https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.04.083

6. Keith R. Hallama, James Edward Darnbrough, Charilaos Paraskevoulakos, Peter J. Hearda, T. James Marrow, Peter E.J.Flewitt. Measurements by *X*-ray diffraction of the temperature dependence of lattice parameter and crystallite size for isostatically-pressed graphite. *Carbon Trends.* 2021;4:100071.

https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100071

 Kazuma Akikubo, Tyler Kurahashi, Sota Kawaguchi, Masaru Tachibana. Thermal expansion measurements of nano-graphite using high-temperature *X*-ray diffraction. *Carbon.* 2020;169:307–311.

https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.027

- Abhijith Vijay V., Santhy K., Sivakumar G., Rajasekaran B. Thermal expansion and microstructure evolution of atmospheric plasma sprayed NiCrAIY bond coat using in-situ high temperature *X*-ray diffraction. *Surface and Coatings Technology*. 2023;452:129132. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.129132
- Josef Schlacher, Zdenek Chlup, Anna-Katharina Hofer, Raul Bermejo. High-temperature fracture behaviour of layered alumina ceramics with textured microstructure. *Journal of the European Ceramic Society*. 2023;43(7): 2917–2927.

https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.046

 Huanbei Chen, Feiyu Zheng, Weizheng Cheng, Peng Tao, Chengyi Song, Wen Shang, Benwei Fu, Tao Deng. Low thermal expansion metal composite-based heat spreader for high temperature thermal management. *Materials & Design*. 2021;208:109897.

https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109897

 Hani Manssor Albetran. Thermal expansion coefficient determination of pure, doped, and co-doped anatase nanoparticles heated in sealed quartz capillaries using insitu high-temperature synchrotron radiation diffraction. *Heliyon*. 2020;6(7):e04501.

https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04501

 Pikea Nicholas A., Løvvika Ole M. Calculation of the anisotropic coefficients of thermal expansion: A first-principles approach. *Computational Materials Science*. 2019;167:257–263.

https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.05.045

- Guo Tian, Wu Shusen, Zhou Xiong, Lü Shulin, Xia Lanqing. Effects of Si content and Ca modification on microstructure and thermal expansion property of Mg—Si alloys. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;253:123260. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123260
- Wang Xue Yi, Yang Jun, Chi Pei Zhou, Bahonar Ehsan, Tayebi Morteza. Effects of the microstructure and preci-

pitation hardening on the thermal expansion behavior of ZK60 magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;901:163422.

https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163422

Ningning Dong, Jinhui Wang, Hongbin Ma, Peipeng Jin. Effects of Nd content on thermal expansion behavior of Mg—Nd alloys. *Materials Today Communication*. 2021;29:102894.

https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102894

 Бецофен С.Я., Ашмарин А.А., Терентьев В.Ф., Грушин И.А., Лебедев М.А. Фазовый состав и остаточные напряжения в поверхностных слоях трип-стали ВНС9-Ш. Деформация и разрушение материалов. 2020;6:12—20.

Betsofen S.Y., Ashmarin A.A., Terent'ev V.F., Grushin I.A., Lebedev M.A. Phase composition and residual stresses in the surface layers of VNS9-Sh TRIP steel. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2020;(11):1129–1136. https://doi.org/10.1134/S0036029520100067

 Ашмарин А.А., Бецофен С.Я., Лукин Е.И. Исследование влияния отжига на фазовый состав и термические коэффициенты линейного расширения трип-стали BHC9-Ш. Металлы. 2022;6:66—72.

Ashmarin A.A., Betsofen S.Y., Lukin E.I. Effect of annealing on the phase composition and the linear thermal expansion coefficient of VNS9-Sh TRIP steel. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2022;(11):1397–1402. https://doi.org/10.1134/S0036029522110027

 Бецофен С.Я., Антипов В.В., Долгова М.И. Серебренникова Н.Ю., Кабанова Ю.А. Исследование фазового состава, текстуры и анизотропии свойств листов из сплавов системы Al—Cu—Li—Mg. Деформация и разрушение материалов. 2017;1:24—30.
 Betsofen S.Y., Antipov V.V., Serebrennikova N.Y., Dolgova M.I., Kabanova Yu.A. Phase composition, texture, and anisotropy of the properties of Al—Cu—Li—Mg alloy sheets. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2017;2017(10):831—837. https://doi.org/10.1134/S0036029517100044

 Каблов Е.Н., Антипов В.В., Гирш Р.И., Серебренникова Н.Ю., Коновалов А.Н. Конструируемые слоистые материалы на основе листов из алюминий-литиевых сплавов и стеклопластиков в конструкциях летательных аппаратов нового поколения. Вестник машиностроения. 2020;(12):46—52.

Kablov E.N., Antipov V.V., Girsh R.I., Serebrennikova N.Yu, Konovalov A.N. Designed layered materials based on sheets of aluminum-lithium alloys and fiberglass in the designs of new generation aircrafts. *Vestnik Mashinostroeniya*. 2020;(12):46–52. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.36652/0042-4633-2020-12-46-52

- Каблов Е.Н., Антипов В.В., Оглодкова Ю.С., Оглодков М.С. Опыт и перспективы применения алюминий-литиевых сплавов в изделиях авиационной и космической техники. *Металлург.* 2021;65(1):62—70. Kablov E.N., Antipov V.V., Oglodkova Yu.S., Ogladkov M.S. Development and application prospects of aluminum—lithium alloys in aircraft and space technology. *Metallurgist.* 2021;65(1-2):72—81. https://doi.org/10.1007/s11015-021-01134-9
- Бецофен С.Я., Антипов В.В., Грушин И.А., Князев М.И., Хохлатова Л.Б., Алексеев А.А. Закономерности влияния состава Al—Li сплавов на количественное соотношение δ'(Al₃Li), S₁(Al₂MgLi) и T₁(Al₂CuLi) фаз. *Металлы.* 2015;(1):59—66.

Betsofen S.Y., Antipov V.V., Grushin I.A., Knyazev M.I., Khokhlatova L.B., Alekseev A.A. Effect of the composition of Al–Li alloys on the quantitative relation between the $\delta'(Al_3Li)$, $S_1(Al_2MgLi)$, and $T_1(Al_2CuLi)$ phases. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2015;(1):51–58. https://doi.org/10.1134/S0036029515010024

Информация об авторах

Артем Александрович Ашмарин — к.т.н., ведущий научный сотрудник Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ) РАН. https://orcid.org/0000-0003-3160-5179 E-mail: ashmarin_artem@list.ru

Маргарита Игоревна Гордеева — к.т.н., доцент кафедры 1102 Московского авиационного института (национального исследовательского университета) (МАИ). https://orcid.org/0009-0003-0538-6926 E-mail: gordeevami@mai.ru

Сергей Яковлевич Бецофен – д.т.н., профессор, кафедра 1101 МАИ. https://orcid.org/0000-0003-0931-2839 E-mail: s.betsofen@gmail.com

Information about the authors

Artem A. Ashmarin – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Institute of Metallurgy and Materials Science n.a. A.A. Baikov of the Russian Academy of Sciences. https://orcid.org/0000-0003-3160-5179 E-mail: ashmarin artem@list.ru

Margarita I. Gordeeva – Cand. Sci. (Eng.), Associate Prof., Department 1102, Moscow Aviation Institute (National Research University) (MAI). https://orcid.org/0009-0003-0538-6926 E-mail: gordeevami@mai.ru

Sergey Ya. Betsofen – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department 1101, MAI. https://orcid.org/0000-0003-0931-2839 E-mail: s.betsofen@gmail.com Александр Александрович Лозован – д.т.н., профессор, кафедра 1101 МАИ. https://orcid.org/0000-0001-9478-6793 E-mail: loz-plasma@yandex.ru

Ruizhi Wu – PhD, зам. заведующего ключевой лабораторией Харбинского технического университета. E-mail: rzwu@hrbeu.edu.cn

Светлана Сергеевна Александрова – к.т.н., доцент, кафедра 1101 МАИ. https://orcid.org/0000-0002-3134-2375 E-mail: sweta.sergeeva@gmail.com

Андрей Аркадьевич Селиванов — к.т.н., начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт»—ВИАМ. https://orcid.org/0009-0006-0028-1684 E-mail: julies87@mail.ru

Артем Никитич Быкадоров – инженер, кафедра 1101 МАИ. https://orcid.org/0009-0006-9561-7354 E-mail: xartem94@mail.ru

Денис Алексеевич Прокопенко – инженер МАИ. https://orcid.org/0000-0002-9932-5344 E-mail: denis.prokop1234@gmail.com Alexander A. Lozovan – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department 1101, MAI. https://orcid.org/0000-0001-9478-6793 E-mail: loz-plasma@yandex.ru

Ruizhi Wu – Ph.D, Deputy Head of Key Laboratory, Harbin Engineering University. E-mail: rzwu@hrbeu.edu.cn

Svetlana S. Alexandrova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Prof., Department 1101, MAI. https://orcid.org/0000-0002-3134-2375 E-mail: sweta.sergeeva@gmail.com

Andrey A. Selivanov – Cand. Sci. (Eng.), Head of the laboratory, All-Russian Research Institute of Aviation Materials of the National Research Center "Kurchatov Institute". https://orcid.org/0009-0006-0028-1684 E-mail: julies87@mail.ru

Artem N. Bykadorov – Engineer, Department 1101, MAI. https://orcid.org/0009-0006-9561-7354 E-mail: xartem94@mail.ru

Denis A. Prokopenko – Engineer, MAI. https://orcid.org/0000-0002-9932-5344 E-mail: denis.prokop1234@gmail.com

Вклад авторов

А.А. Ашмарин – проведение рентгенофазового анализа.

М.И. Гордеева – участие в обсуждении результатов.

С.Я. Бецофен – участие в обсуждении результатов, написание статьи.

А.А. Лозован — определение цели работы, участие в обсуждении результатов, написание статьи.

R. Wu – участие в обсуждении результатов.

С.С. Александрова – проведение экспериментов.

А.А. Селиванов – проведение рентгеноструктурного анализа.

А.Н. Быкадоров – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

Д.А. Прокопенко – приготовление исходных образцов.

Contribution of the authors

A.A. Ashmarin – conducted X-ray phase analysis.

M.I. Gordeeva – participated in the discussion of the results.

 $\label{eq:SYa.Betsofen} S.Ya. Betsofen - contributed to the discussion of the results, and drafted the manuscript.$

A.A. Lozovan – formulated the research objectives, contributed to the discussion of the results, and co-wrote the manuscript.

 $\boldsymbol{R}.\,\boldsymbol{W}\boldsymbol{u}-participated$ in the discussion of the result.

S.S. Alexandrova- conducted the experiments.

A.A. Selivanov – performed *X*-ray diffraction analysis.

A.N. Bykadorov – conducted experiments and contributed to the discussion of the results.

D.A. Prokopenko – prepared the initial samples.

Статья поступила в редакцию 29.06.2023, подписана в печать 04.07.2023 The article was submitted 29.06.2023, accepted for publication 04.07.2023