



## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СКАНДИЯ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТАЛЛА ШВА СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

Л. И. МАРКАШОВА, д-р техн. наук, чл.-кор. НАН Украины Г. М. ГРИГОРЕНКО, А. В. ЛОЗОВСКАЯ, канд. техн. наук, О. С. КУШНАРЕВА, В. Е. ФЕДОРЧУК, инженеры  
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Рассмотрено влияние термообработки (старение при 350 °С, 1 ч) на изменение структурно-фазового состояния металла швов, полученных при аргонодуговой сварке сплава 1460 с использованием присадок Св1201 и Св1201 + 0,5 % Sc. Показано, что термообработка способствует существенному увеличению объемной доли дисперсных фаз, отличающихся по морфологии и фазовому составу. В металле без скандия формируются Al-Cu-фазы, отличающиеся различной концентрацией меди, а Al-Li-фазы имеют более сложное строение за счет включений дисперсных фаз Al-Zr- и Al-Cu-фаз. В металле со скандием формируются сложные композитные фазовые выделения пластинчатого (Al-Cu/Al<sub>3</sub>Sc) и глобулярного (Al-Li/Al-Zr, Al-Sc) типов.

*Ключевые слова:* сварные соединения, алюминиевый сплав, термообработка, скандий, структурно-фазовые преобразования, плотность дислокаций, композитные фазовые выделения

Алюминиево-литиевые сплавы, относящиеся к стареющим сплавам, как правило, отличаются сложным структурно-фазовым состоянием, что во многом обусловлено специфическими особенностями структурных и фазовых превращений, происходящих в процессе технологического цикла получения этих материалов и последующей термической обработки.

Известна особая роль фазовых составляющих металлов вообще [1, 2] и алюминиевых сплавов, в частности, в изменении различных механических и служебных характеристик — прочности, пластичности, трещиностойкости, вязкости разрушения, сопротивления циклическим нагрузкам и т. п. [3, 4]. В ряде работ эффект упрочнения алюминиево-литиевых сплавов связывают, например, с измельчением зеренной структуры [5], чему способствуют фазовые выделения типа Al-Sc. В других работах [6, 7] отмечается, что при легировании алюминиевых сплавов скандием достигается упрочнение за счет измельчения не только зерна, но и непосредственно частиц  $\alpha'$ -фазы (Al<sub>3</sub>Sc), формирующихся в процессе старения. Исходя из этого для достижения оптимального упрочнения предлагается ограничить температурный интервал режимов старения (300...350 °С) и уменьшить время выдержки от 6 до 1 ч.

Исследования влияния температурных режимов нагрева указанных стареющих алюминиево-литиевых сплавов на изменение фазового состава показали, что в температурном интервале 450...500 °С первичные частицы Al<sub>3</sub>Sc не раст-

воряются [8]. Однако наряду с характерными признаками первичных Al<sub>3</sub>Sc-фаз зафиксированы слабые сверхструктурные отражения, которые могут свидетельствовать о присутствии  $\delta'$ -фазы (Al<sub>3</sub>Li), хотя фактически наличие фаз такого типа обнаружить не удалось [9, 10], что, возможно, связано с их дисперсностью и малой плотностью распределения в металле.

Существует также мнение о том, что особенностью сплавов системы Al-Li-Sc является образование фазовых выделений композитного типа, имеющих вид двухслойных частиц, состоящих из ядра  $\alpha'$ -фазы (Al<sub>3</sub>Sc) и оболочки из  $\delta'$ -фазы (Al<sub>3</sub>Li), которая формируется при гетерогенном зарождении последней на межфазной границе Al<sub>3</sub>Sc-фазы. Как свидетельствует приведенный краткий анализ имеющихся литературных данных, указанные сплавы характеризуются многообразием фазовых выделений, претерпевающих в зависимости от температурных условий обработки сложные изменения, а наличие таких фазовых выделений во многом определяет свойства этих сплавов.

Что касается сварных соединений алюминиево-литиевых сплавов, то, как следует из [11], сложность технологического процесса, включающего условия сварки (в результате которого материал приобретает неравновесное состояние) и последующую термическую обработку, не позволяет однозначно трактовать характер фазовых переходов в металле шва и зоне термического влияния соединений.

Результаты исследований фазовых превращений в металле шва непосредственно после сварки изложены в работах [12, 13], где также приведены



данные об изменении структурно-фазового состава в сплавах в зависимости от наличия скандия.

Целью настоящей работы является исследование структурно-фазовых изменений металла шва, обусловленных последующей (после сварки) термической обработкой — старением.

Материалом для исследования служили швы (термообработка при температуре 350 °С в течение 1 ч), полученные при сварке сплава 1460 (Al–3 % Cu–2 % Li–0,08 % Sc) с присадками Св1201 (Al–6,5 % Cu–0,25 % Zr–0,3 % Mn) и Св1201 + 0,5 % Sc.

Исследования проводили с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии на установке JEM-200СХ при ускоряющем напряжении 200 кВ. Такой метод исследования выбран как единственно возможный, позволяющий выявить реально формирующиеся структуры (субзеренную, дислокационную) и фазовые выделения на различных стадиях их образования.

Образцы для исследований вырезали из центральной части швов с использованием операции электроэрозионной резки, последовательного механического и электролитического утонения изготовленных шайб с последующим многократным

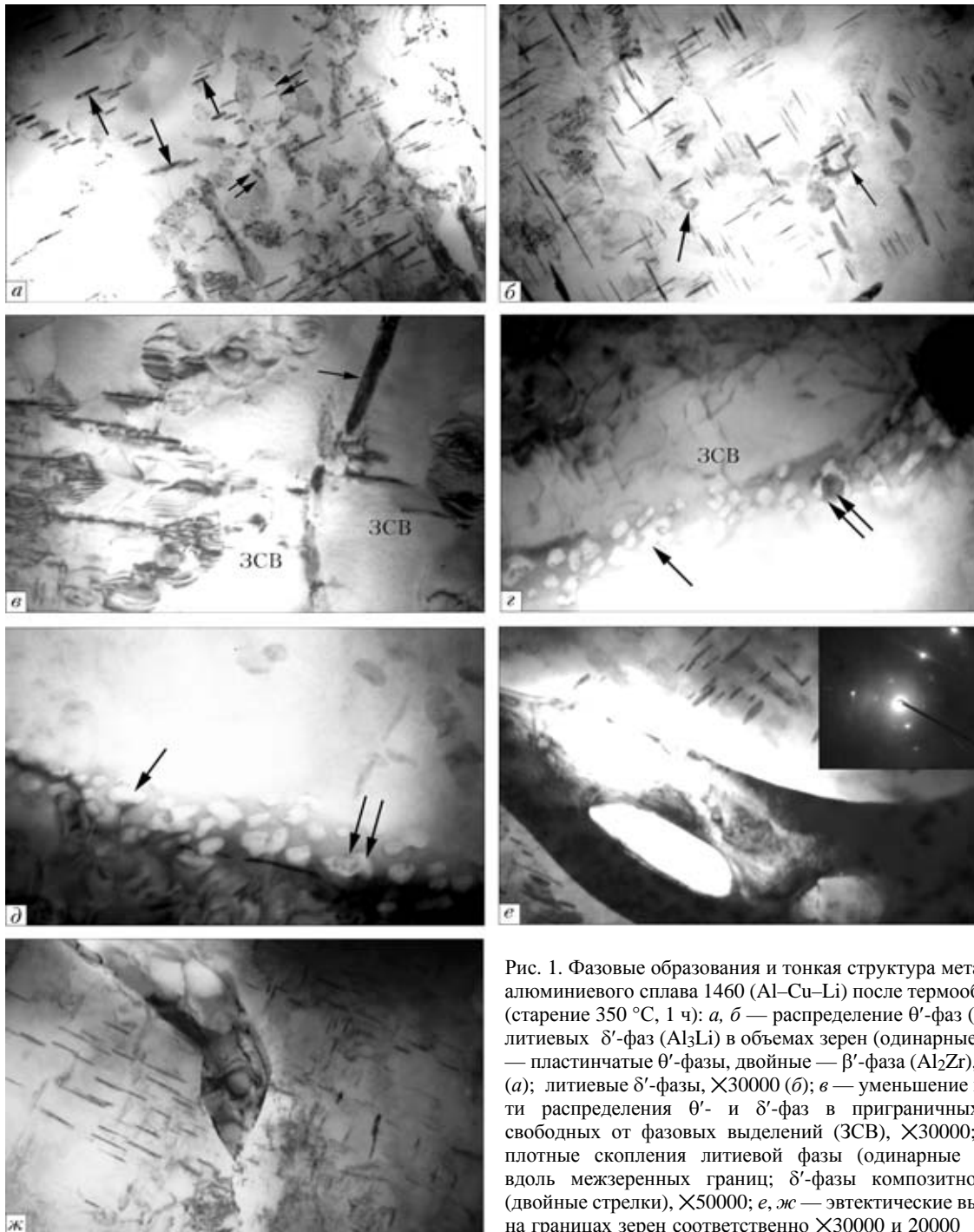


Рис. 1. Фазовые образования и тонкая структура металла шва алюминиевого сплава 1460 (Al–Cu–Li) после термообработки (старение 350 °С, 1 ч): а, б — распределение  $\theta'$ -фаз ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) и литевых  $\delta'$ -фаз ( $\text{Al}_3\text{Li}$ ) в объемах зерен (одинарные стрелки — пластинчатые  $\theta'$ -фазы, двойные —  $\beta'$ -фаза ( $\text{Al}_2\text{Zr}$ ),  $\times 20000$  (а); литевые  $\delta'$ -фазы,  $\times 30000$  (б); в — уменьшение плотности распределения  $\theta'$ - и  $\delta'$ -фаз в приграничных зонах, свободных от фазовых выделений (ЗСВ),  $\times 30000$ ; г, д — плотные скопления литевой фазы (одинарные стрелки) вдоль межзеренных границ;  $\delta'$ -фазы композитного типа (двойные стрелки),  $\times 50000$ ; е, ж — эвтектические выделения на границах зерен соответственно  $\times 30000$  и  $20000$



ионным утонением в установке [14] ионизированными потоками аргона.

Исследованы тонкая структура и распределение фазовых образований во внутренних объемах зерен и вдоль межзеренных границ, характер выделений эвтектического типа и другие особенности структурно-фазового состояния металла швов с различным химическим составом — со скандием и без скандия.

Внутризеренная структура металла, полученного с применением присадки Св1201 (без скандия), характеризуется общей невысокой плотностью дислокаций  $\rho = 6 \cdot 10^8 \dots 2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ , при этом имеет место неравномерное распределение дефектов кристаллической решетки. Некоторое локальное повышение плотности дислокаций обнаружено в зонах формирования фазовых выделений (рис. 1, *а-в*).

В характере формирования внутризеренных фазовых образований можно отметить следующее. Во внутренних объемах зерен зафиксировано образование фазовых выделений, отличающихся по размеру (довольно крупные выделения преимущественно глобулярной формы диаметром  $d_{\text{ф.в}} \sim 1,5 \dots 2,0 \text{ мкм}$ ). Образования указанного типа, как правило, представляют собой сложный конгломерат, состоящий в основном из  $\theta'$ -фаз ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) с включениями  $\beta'$ -фаз ( $\text{Al}_3\text{Zr}$ ). Фазовые выделения другого типа имеют более значительную дисперсность и более разнообразную морфологию: стержневую (пластинчатую) длиной  $l \sim 0,1 \dots 0,5 \text{ мкм}$  и толщиной  $h \approx 0,01 \dots 0,03 \text{ мкм}$ , а также глобулярную форму  $d_{\text{ф.в}} \approx 0,10 \dots 0,15 \text{ мкм}$  (рис. 1, *а-в*). Выделения пластинчатого типа представляют собой  $\theta'$ -фазу ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ). Рост фазовых образований этого типа происходит за счет слияния растущих мелкодисперсных пластин  $\theta'$ -фаз (рис. 1, *б, в*). Следует отметить, что выделения  $\theta'$ -фаз происходят либо на дисперсных частицах  $\beta'$ -фаз ( $\text{Al}_3\text{Zr}$ ) (рис. 1, *а*), либо  $\delta'$ -фаз ( $\text{Al}_3\text{Li}$ ) (рис. 1, *б*). Последнее свидетельствует о том, что частицы композитного типа имеют не только глобулярную, но и неправильную геометрическую форму.

Структура межзеренных границ и зернограничных прослоек заметно изменяется по сравнению с формирующейся непосредственно после сварки (рис. 1, *з, д*). Толщина прослоек такого типа после термообработки ( $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч) составляет  $h \approx 0,25 \dots 0,35 \text{ мкм}$ . Зафиксированы также отличия в зернограничных выделениях (ЗГВ) по фазовому составу. Так, в некоторых случаях в ЗГВ четко просматриваются явно обособленные фазовые образования с литием, имеющие различную морфологию, — преимущественно глобулярную и удлиненную форму размером  $(0,05 \dots 0,15) \times (0,40 \dots 0,50) \text{ мкм}$  и диаметром  $0,05 \dots 0,10 \text{ мкм}$ . В других случаях ЗГВ представляют собой плотные, сравнительно однородные по контрасту удлиненного типа пла-

тины, состав которых соответствует  $\theta'$ -фазам ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) (рис. 1, *в* — отмечены стрелкой).

Обнаружены ЗГВ и более сложного состава, имеющие вид композита, состоящего из образований, которые отличаются по контрасту, а следовательно, и по плотности фаз (рис. 1, *з, д*). Образование этого типа характеризуются довольно крупными размерами и состоят преимущественно из алюминиево-литиевых и алюминиево-медных фаз типа  $\text{AlLi}$  и  $\text{Al}_2\text{Cu}$  ( $0,5 \times 1,0 \text{ мкм}$ ). Реже фиксируются ЗГВ с более дисперсными ( $0,05 \times 0,10 \text{ мкм}$ ) включениями в них  $\text{Al}_3\text{Zr}$ -фаз.

Особо следует отметить наличие приграничных ЗСВ с  $h = 0,44 \dots 0,60 \text{ мкм}$ , в которых после термообработки значительно снижена плотность дислокаций (рис. 1, *з, д*).

Характерный вид эвтектических образований в металле шва в термообработанном состоянии показан на рис. 1, *е, ж*. Как видно из рисунка, эвтектика состоит из обособленных фаз и их конгломератов.

Для структуры термообработанного металла шва, содержащего 0,25 % Sc, характерно следующее. Выявлено весьма значительное количество фазовых образований во внутренних объемах зерен и по их границам, существенно отличающихся по сравнению с металлом без скандия размерами, внутренней структурой и морфологией.

Если объемная доля включений крупных фаз ( $d \sim 1,5 \dots 2,0 \text{ мкм}$ ), имеющих композитную структуру, в том и другом случае практически одинакова, то содержание фазовых выделений средних ( $d_{\text{ф.в}} \sim 0,2 \dots 0,5 \text{ мкм}$ ) и более дисперсных (сотые доли микрометра) размеров в металле со скандием заметно возрастает (рис. 2, *а-в*). Причем фазовые образования заполняют (или существенно сужают) примыкающую к межзеренным границам ЗСВ (рис. 2, *з, д*).

Исследования состава фазовых образований показали, что фазы стержневой или пластинчатой формы (различие в форме, по-видимому, связано с расположением фаз относительно плоскости исследуемой фольги) представляют собой образования  $\theta'$ -фаз ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ), что подтверждается их микродифракционными отражениями при исследовании тонких фольг на просвет. При этом обнаруживается сложное (композитное) строение  $\theta'$ -фаз. Наряду с характерными для фаз  $\text{Al}_2\text{Cu}$  пластинами серого контраста зафиксированы и слои темного контраста (рис. 2, *б-д*). Микродифракционный анализ в сочетании со съемкой в темнопольном изображении отдельных составляющих фаз выявил наряду с наличием  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -фаз присутствие  $\alpha'$ -фаз ( $\text{Al}_3\text{Sc}$ ). Фазы, содержащие скандий, обнаружены также в композитных выделениях, расположенных непосредственно вдоль межзеренных границ (рис. 2, *д, ж*). Кроме того,

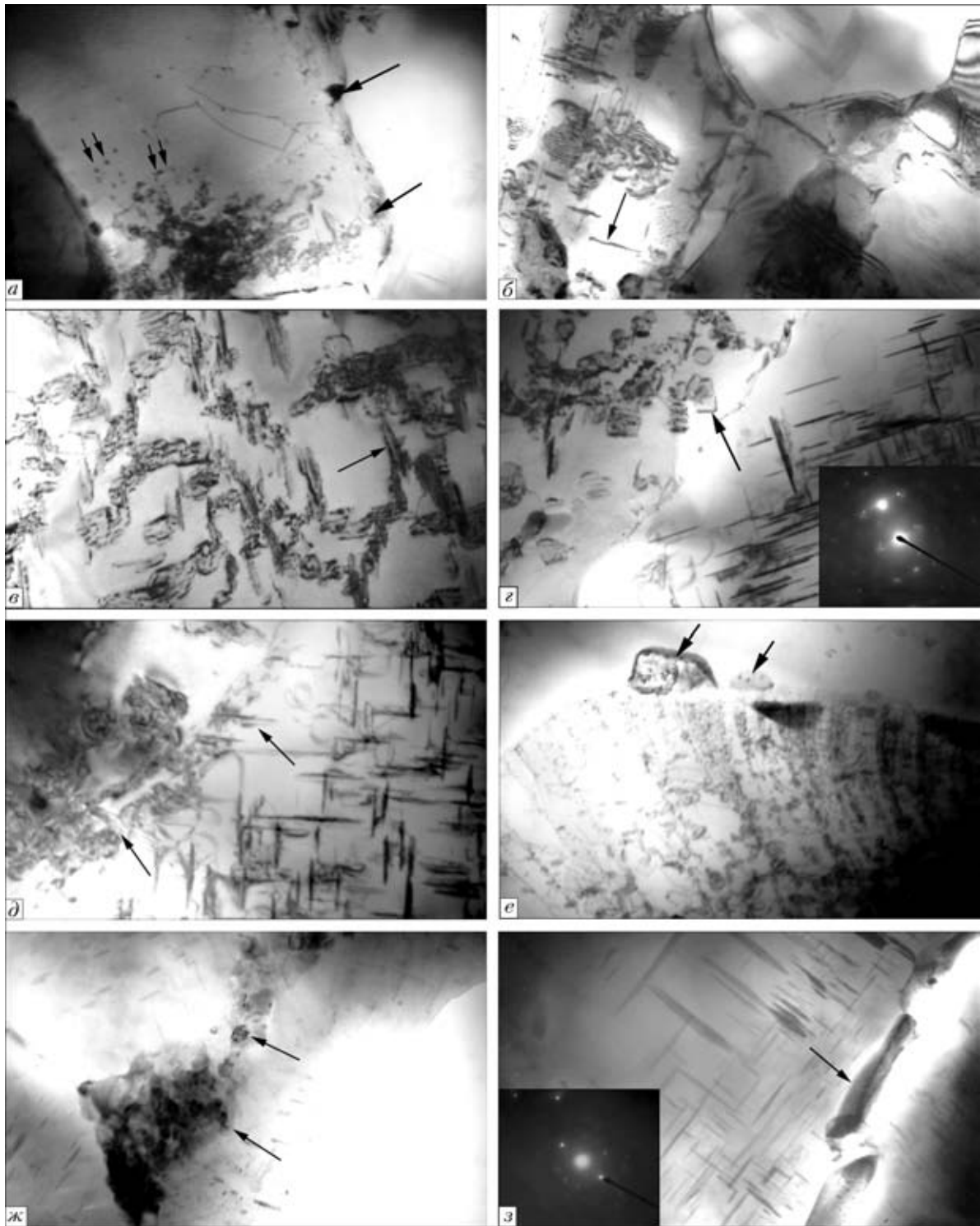


Рис. 2. Микроструктура металла сварного соединения алюминиевого сплава 1460 (Al-Cu-Li) с добавками 0,25...0,30 % Sc после термообработки (старение 350 °С, 1 ч): а — распределение дисперсных скандиевых фаз (одинарные стрелки) вдоль границ и субграниц, двойные стрелки —  $\beta'$ -фаза ( $Al_3Zr$ )  $\times 15000$ ; б, в — распределение композитных  $\theta'$ -фаз ( $Al_2Cu$ ) (стрелки) и образование ячеистой структуры в объемах зерен,  $\times 20000$ ; г, д — распределение скандиевой и литиевой композитных фаз (стрелки) в зоне межзеренных границ,  $\times 30000$ ; е — крупные композитные фазы на основе  $Al_3Sc$  на границах зерен,  $\times 30000$ ; ж, з — соответственно рыхлые ( $\times 30000$ ) и плотные ( $\times 20000$ ) композитного типа зернограницные эвтектики

среди ультрадисперсных композитного типа фаз выявлены фазы и других составов, например, фазы, содержащие литий, которые имеют вид дисков и квадратов размерами не более 0,1 мкм (рис. 2, г), а также содержащие цирконий  $\beta'$ -фазы ( $Al_3Zr$ )  $d \sim 0,04$  мкм и менее (рис. 2, а, д).

Как правило, содержащие цирконий фазы обнаруживают в центре фаз другого состава, что, по-видимому, связано с температурным интервалом образования фаз, формирующих композит.

В данном случае, вероятнее всего, такими центрами зарождения станут фазы типа  $Al_3Zr$  и  $Al_3Sc$ ,



поскольку они имеют наиболее высокую температуру образования [1]. Особо следует отметить, что фазы с цирконием являются наиболее мелкодисперсными из характерных для исследуемого материала и выделяются в объеме металла сравнительно равномерно. Это может создавать предпосылки для последующего равномерного выделения и роста других фаз.

Зернограничные эвтектики в отличие от состояния эвтектических зон в металле шва непосредственно после сварки при последующей термообработке в значительной степени «рассыпаются» и разлагаются на отдельные обособленные фазовые составляющие (рис. 2, ж, з), что приводит к существенному измельчению отдельных фазовых выделений в эвтектике. Кроме того, ряд дисперсных фазовых выделений в эвтектике теряют четкие очертания, вокруг фаз формируется сегрегационный контраст. Этот факт свидетельствует об активно протекающих процессах диффузионного растворения. Наиболее устойчивыми из них являются, по-видимому, фазы, содержащие литий.

Следует отметить также особенности дислокационной структуры металла шва при использовании присадок со скандием. В процессе термообработки в металле шва существенно повышается плотность дислокаций, что, по-видимому, обусловлено значительным нарушением когерентности решетки матрицы и выделяющейся фазы, изменением вида напряженного состояния в месте сопряжения матрица–фаза. Уровень напряжений в области распада (о чем свидетельствует высокая локальная плотность дислокаций) значительно превосходит уровень упругих напряжений, характерный для когерентных связей. Очевидно, присутствие скандия «активизирует» металл в процессе распада твердого раствора при термообработке.

Высокая плотность дислокаций, свидетельствующая о весьма неравновесном состоянии металла в ходе распада твердого раствора, способствует также протеканию последующих процессов перераспределения образующихся дефектов кристаллической решетки, что проявляется в формировании блоков, ячеек, субзерен, т. е. в измельчении суб- и зеренной структуры.

Кроме того, активное перераспределение дефектов кристаллической решетки, как правило, сопровождается перераспределением химических элементов и даже дисперсных фаз, что в свою очередь стимулирует процессы фазовых образований в металле. Причем фазовые образования определенных размеров могут «закреплять» суб- и межзеренные границы, что также способствует измельчению структуры.

Судя по характеру формирующихся дислокационных конфигураций различного типа, размытию фазового контраста в области расположения

фазовых выделений, можно заключить, что в зоне межзеренных границ происходят активные изменения дислокационной структуры самих границ, а также состава и распределения фазовых выделений вдоль этих границ. Фазы, содержащие литий, а именно, δ'-фаза (Al<sub>3</sub>Li), сохраняются на границах, однако их меньше по сравнению с металлом без скандия (см. рис. 2).

## Выводы

1. В результате термообработки размеры и состав крупных фазовых выделений практически не изменяются по сравнению с таковыми после сварки в металле со скандием и без него. Такие фазовые выделения представляют собой сложный конгломерат на основе алюминиево-медной фазы.

2. Зафиксированы отдельные двойные фазы типа Al–Sc различных размеров — крупные, располагающиеся по границам зерен, и более дисперсные, формирующиеся внутри зерен и в приграничных зонах, обычно свободных от выделений. Тем самым нивелируется негативное влияние ЗСВ.

3. Установлено, что термообработка способствует существенному повышению плотности распределения фаз: дисперсных ( $d \sim 0,10 \dots 0,15$  мкм) и ультрадисперсных ( $d \sim 0,05 \dots 0,10$  мкм) размеров, отличающихся по морфологии (фазы пластинчатого типа на основе Al<sub>2</sub>Cu и глобулярного — на основе AlLi).

4. Показано, что фазовый состав формирующихся выделений во многом определяется наличием или отсутствием скандия: в металле без присадки скандия фазы пластинчатого типа (Al–Cu) преобразуются в сложные структуры, отличающиеся различной концентрацией меди; фазы глобулярного типа (Al–Li) усложняются за счет включений дисперсных фаз (Al–Zr и Al–Cu); в металле со скандием формируются сложные композитные фазовые выделения пластинчатого (Al–Cu/Al<sub>3</sub>Sc), а также глобулярного (Al–Li/Al–Zr, Al–Sc) типов.

1. Гилман Д. Дж. Физика прочности и пластичности / Пер. с англ.; под. ред. Л. К. Гордиенко. — М.: Металлургия, 1972. — 290 с.
2. Аргон Али С. Физика прочности и пластичности / Пер. с англ.; под. ред. Л. К. Гордиенко. — М.: Металлургия, 1972. — 304 с.
3. Production of ultrafine-grained metallic materials using an intense plastic straining technique / M. Furukawa, P. Berbon, Z. Horita et al. // Materials Science Forum. — 1997. — 233/234. — P. 177–184.
4. Mechanical properties of submicron grained Al–Li alloys / N. K. Tsenev, R. Z. Valiev, O. V. Obraztsov, I. N. Fridlyander // Proc. of 6th Intern. aluminium conf., Germany, Oct. 8–10, 1992. — P. 1125–1135.
5. Pat. 3 619 181 US, CP. 75-138. Willey aluminium-scandium alloy / A. Lowel. — Publ. 09.12.71.
6. Furukawa M., Miura Y., Nemoto M. Temperature and strain rate dependences of yield stress of an Al–Cu–Li–Mg–Zr alloy // Transaction Jap. Inst. Metals. — 1987. — № 28. — P. 655–665.



7. *Fraction and phase spacing of fibrous intermetallic S–Li–Al in hypoeutectic Al–Li alloys by unidirectional solidification* / M. Gufnghui, Yu. Huasyun, P. Delin, An. Gtying // *Металлофизика. Новейшие технологии.* — 2000. — **22**, № 4. — С. 58–61.
8. *Волков В. А.* Влияние легирующих элементов на процессы распада сплавов Al–Li и Al–Sc: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Киев, 1987. — 21 с.
9. *Некоторые особенности распада пересыщенного твердого раствора сплавов системы Al–Sc* / Ф. Л. Березина, В. А. Волков, Б. П. Домашникова, К. В. Чуистов // *Металлофизика.* — 1987. — **9**, № 5. — С. 43–45.
10. *Gayle F. W., Vander Sande J. B.* Composite precipitates in an Al–Li–Zr alloy // *Scripta Metallic Mater.* — 1984. — № 18. — P. 473–478.
11. *Сэйити А., Митинори О.* Свариваемость высокопрочных алюминиевых сплавов при ЭЛС // *Сварка легких металлов (Япония).* — 1992. — **30**, № 1. — С. 12–18.
12. Влияние добавок скандия на структурно-фазовое состояние металла шва при сварке алюминиевых сплавов 1460 / Л. И. Маркашова, Г. М. Григоренко, А. Я. Ищенко и др. // *Автомат. сварка.* — 2006. — № 1. — С. 17–24.
13. Влияние добавок скандия на тонкую структуру металла шва соединений алюминиевого сплава 1460 / Л. И. Маркашова, Г. М. Григоренко, А. Я. Ищенко и др. // *Там же.* — № 2. — С. 22–28.
14. *Метод* препарирования для электронно-микроскопических исследований / Ю. Ф. Даровский, Л. И. Маркашова, Н. П. Абрамов и др. // *Там же.* — 1985. — № 12. — С. 60.

The influence of heat treatment (ageing at 350 °C, 1 h) on the change of the structural-phase composition of weld metal of 1460 alloy joints, produced in argon-arc welding with Sv1201 and 1201 + 0,5 % Sc filler wires is considered. It is shown that heat treatment promotes an essential increase in volume fraction of dispersed phases, differing in their morphology and phase composition. In the metal without scandium, Al–Cu phases featuring different copper concentration are formed, while Al–Li phases have a more complex structure due to inclusions of dispersed Al–Zr and Al–Cu phases. Scandium-containing metal forms complex phase precipitates of plate-like Al–Cu/Al<sub>3</sub>Sc and globular Al–Li/Al–Zr, Al–Sc.

Поступила в редакцию 31.01.2005

## **Восстановление работоспособности вертикальных стальных резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов с гарантированным сроком службы не менее 20-ти лет**

*Институт электросварки им. Е. О. Патона выполняет комплексную диагностику резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов, а также разрабатывает технические решения для восстановления их работоспособности при гарантированном послеремонтном сроке службы не менее 20 лет.*

*Анализ результатов обследования показывает, что после пятнадцати лет эксплуатации толщины II–XII поясов стенки в основном отвечают требованиям норм России и Украины: ПБ 03-605-03 и ВБН В.2.2-58.2-94. Это дает основание полагать, что работоспособность стенки — главного конструктивного элемента резервуара — будет обеспечена еще не менее 20 лет. Замена подлежит часть или весь первый пояс стенки вместе с окрайками днища. Из-за отсутствия антикоррозионной защиты днище в большинстве случаев необходимо менять на новое. Учитывая возросшие экологические требования, целесообразно рассматривать с заказчиком и вопрос увеличения толщины центральной части днища до 8...10 мм или применения двойного днища.*



*Замена днища, первого пояса и вертикальных монтажных стыков стенки, при условии обеспечения проектного уровня налива и гарантированного безремонтного срока службы резервуаров не менее 20 лет, требуют разработки новых технологий ремонта и специальных проектов КМ и ППР. Причем в данном случае технология ремонта является ведущим звеном и определяет конструктивные решения для разработки проекта КМ.*

*В ИЭС им. Е. О. Патона разработаны новые технологии по выполнению капитального ремонта стальных резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов вместимостью 5, 10, 20 и 50 тыс.м<sup>3</sup>, которые позволяют восстанавливать их работоспособность при проектном уровне налива продукта с учетом требований действующих норм и гарантированным сроком службы не менее 20 лет. Разработанные технологии по замене монтажных соединений стенки рулонированных резервуаров, подъему резервуаров на высоту до 2,0 м, замене днища и центральной части плавающей крыши полноразмерными полосами успешно применяются на объектах нефтегазового комплекса стран СНГ.*

**Наш контактный тел./факс:  
г. Москва (495) 926-0905, 926-0347;  
г. Киев (38044) 287-6679,  
электронный адрес: reservoir @ paton.kiev.ua**