

Структура та властивості високоміцних ливарних сплавів алюмінію на основі потрійної системи Al–Ge–Mg

Н. П. Коржова, Т. М. Легка*, Ю. В. Мільман, В. А. Гончарук,
І. В. Воскобойнік, Н. М. Мордовець, А. В. Самелюк,
В. Х. Мельник

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Київ, e-mail: korzhova@ipms.kiev.ua

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
Київ, e-mail: barabash@imp.kiev.ua

Реалізовано ідею створення високоміцного ливарного евтектичного сплаву алюмінію на базі потрійної системи Al–Ge–Mg. Отримано евтектичний композит α -Al + Mg₂Ge, матриця якого зміцнена дисперсними Zn- та Si-вмісними фазами, котрий за рівнем механічних властивостей конкурентноздатний кращим промисловим ливарним сплавам алюмінію ($\sigma_{0,2} = 370\text{—}580$ МПа; $\sigma_B = 470\text{—}615$ МПа та $\delta = 15,5\text{—}0,85\%$).

Ключові слова: ливарні сплави алюмінію, система Al–Ge–Mg, легування, цинк, мідь, дисперсне зміцнення, механічні властивості.

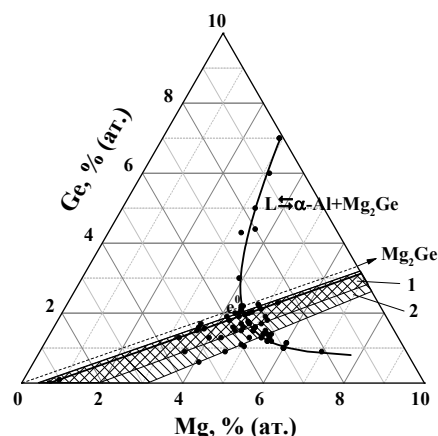
Вступ

В даний час прогрес багатьох галузей промисловості визначається використанням сплавів алюмінію, серед яких особливе місце займають ливарні сплави. Традиційні ливарні сплави алюмінію — це евтектичні сплави, структура та фазовий склад яких формуються безпосередньо під час кристалізації двох твердих фаз з розплаву. Одним з суттєвих недоліків сучасних промислових ливарних сплавів алюмінію є їх відносно низька міцність за кімнатної та підвищених температур. Очевидно, що домогтися суттєвого поліпшення характеристик міцності цих сплавів за рахунок лише невеликих модифікацій їх складу та режимів обробки вже не вдається. Тому для розробки нових сучасних ливарних матеріалів, перспективних для використання як конструкційних матеріалів, необхідним є перехід до більш складних систем, в яких існують фазові перетворення евтектичного типу. Ця ідея була реалізована нами на прикладі створення нових ливарних високоміцних сплавів алюмінію на основі потрійної системи Al–Mg–Si [1, 2]. Перспективною для створення на її основі нових ливарних сплавів може бути також потрійна система Al–Ge–Mg.

Характерними особливостями діаграми Al–Ge–Mg (рис. 1) є наявність квазібінарного евтектичного перетину, зміщеного в область сплавів, що збагачені магнієм, і досить широкої області існування моноваріантного

© Н. П. Коржова, Т. М. Легка*, Ю. В. Мільман, В. А. Гончарук,
І. В. Воскобойнік, Н. М. Мордовець, А. В. Самелюк, В. Х. Мельник,
2018

Рис. 1. Схема фазових рівноваг в Al-куті фазової діаграми потрійної системи Al—Ge—Mg: e° — сплав з максимальною температурою та нульовим інтервалом плавлення евтектики; $L \rightleftharpoons \alpha\text{-Al} + \text{Mg}_2\text{Ge}$ — лінія моноваріантного евтектичного перетворення; склади виготовлених сплавів позначені точками, суцільною лінією позначено квазібінарний переріз $\alpha\text{-Al} + \text{Mg}_2\text{Ge}$, пунктирною лінією — стехіометричний переріз $\text{Al} + \text{Mg}_2\text{Ge}$; 1, 2 — область двофазних сплавів $\alpha\text{-Al} + \text{Mg}_2\text{Ge}$, відповідно, після кристалізації та відпалу за 460°C упродовж 1 год.



евтектичного перетворення $L \rightleftharpoons \alpha\text{-Al} + \text{Mg}_2\text{Ge}$ [3]. Це дозволяє змінювати співвідношення основних компонентів сплавів в широких межах зі збереженням базового складу і збільшувати кількість магнію в твердому розчині в кілька разів у порівнянні з традиційними ливарними сплавами.

Для створення високоміцного сплаву на основі Al—Ge—Mg потрійної системи необхідно визначити базовий склад сплаву та склад і кількість легуючих елементів, які після відповідної термічної обробки дозволяють реалізувати дисперсійний та твердорозчинний механізми зміцнення. В даній роботі наведено результати дослідження структури та механічних властивостей сплавів $\alpha\text{-Al} + \text{Mg}_2\text{Ge}$ системи Al—Ge—Mg, легування яких цинком, міддю та іншими елементами дозволяє отримати високий рівень механічних властивостей в робочому інтервалі температур до 150°C .

Матеріали та методики дослідження

Зливки масою 60 г виплавляли з чистих шихтових матеріалів (Al, Ge, Zn) або лігатур в печі опору в тиглях з Al_2O_3 . З метою створення на поверхні розплаву хімічно пасивного шару як флюс використовували суміш солей LiF і CaF (кількість флюсу, який вводили у сплав, складала 2% від маси зливка). Лігатури (% (мас.)) Al—30Mg, Al—4Mn, Al—4Cr і Al—30Cu виготовляли в індукційній печі, а Al—5Ti—1B — промислова лігатура. В результаті спеціального дослідження визначено оптимальні температурно-часові параметри плавки: температура плавки — $710\text{—}750^\circ\text{C}$, температура розливу — $700\text{—}730^\circ\text{C}$.

З метою поліпшення якості злиwkів і зменшення витрати шихтових матеріалів була використана мідна виливниця у формі “треф-проби”, що дозволило отримувати злиwок для виготовлення 4-х зразків для механічних випробувань і металографічного аналізу в процесі однієї плавки. Крім того, для отримання безпоруватих злиwkів розплави розливали в нагріту виливницю. Для виготовлення злиwkів більших розмірів використовували мідну виливницю діаметром 25 мм (маса зливка 200 г).

Шліфи травили електролітичним методом у реактиві складу оцтова кислота (93%) + хлорна кислота (7%) з напругою 60 В.

Дослідження структури, характеру руйнування, розподілу в структурі сплавів основних і легуючих елементів проводили методами світлової

мікроскопії (Neophot-32) та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) з пристосуванням для мікрорентгеноспектрального аналізу на приладі Superprobe-733.

Температури фазових перетворень визначали методом диференціальної скануючої калориметрії (DSC 404 F1 Pegasus®).

Короточасні випробування на розтяг здійснювали на універсальній машині УТМ-100. Швидкість розтягу складала 10^{-3} с^{-1} . Випробуванню піддавали циліндричні зразки, діаметр робочої частини яких становив 3 мм, робоча довжина — 15 мм.

Результати експерименту та їх обговорення

Як базовий сплав для подальшого легування обрано доевтектичний сплав з сумарним вмістом основних компонентів Mg, Ge близько 6% (ат.)^{*}, структуру якого наведено на рис. 2, *a*.

Сплави для додаткового зміцнення легували Cr, Ti, Mn, B, Zr, деякі з цих елементів залишалися в твердому розчині, а інші брали участь у реалізації механізму дисперсійного зміцнення. Як відомо, легування перехідними металами (ПМ) підвищує сили міжатомного зв'язку в кристалічній ґратці твердого розчину алюмінієвих сплавів як за кімнатної, так і за підвищених температур [4]. Легування бором проводили з метою модифікування структури.

Систему легування оптимізували з урахуванням концентраційно-температурних параметрів евтектичного перетворення ($L \leftrightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Mg}_2\text{Ge}$). В першу чергу вводили елементи, які дозволяють реалізувати твердорозчинне зміцнення. У цьому випадку кількість легуючих елементів

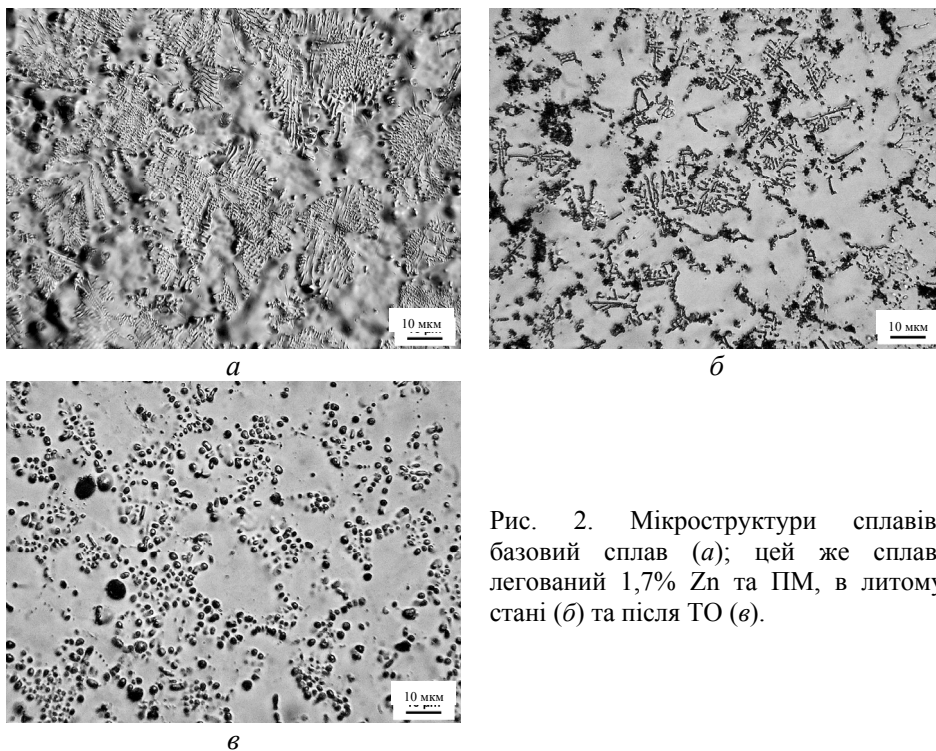


Рис. 2. Мікроструктури сплавів: базовий сплав (*a*); цей же сплав, легований 1,7% Zn та ПМ, в литому стані (*б*) та після ТО (*в*).

^{*}Тут і надалі вміст елементів вказано в % (ат.).

потрібно було збалансувати таким чином, щоб після кристалізації сплаву максимально можливо зберігався вихідний фазовий склад і температура плавлення базового сплаву з незначною зміною температурного інтервалу його плавлення. В іншому випадку вміст легуючого елемента коригувався. Таку ітерацію здійснювали для кожного легуючого елемента і для всього комплексу. Так, наприклад, введення легуючих елементів може змішувати склад евтектики, наслідком чого є поява первинних кристалів Mg_2Ge або потрійної евтектики в двофазному доевтектичному сплаві (рис. 2, б).

Було визначено і зафіксовано гранично припустимі концентрації хімічних елементів (ПМ < 0,27%), введення яких не призводить до значного розширення інтервалу кристалізації, максимально зберігає двофазну евтектичну структуру без появи (або з мінімальною кількістю) потрійних евтектик, і надалі варіювали лише вміст основних легуючих елементів: цинк — 1,7—3,5% і мідь — 0—0,65%.

Також виплавлено серію сплавів з постійним вмістом Ge та Zn (1,7%) із зростаючим вмістом Mg від 3,5 до 6,0%. Частина Mg йшла на утворення Mg_2Ge , а вільний магній (Mg^*), що залишився, брав участь у формуванні Zn-вмісних фаз під час термічної обробки. Мета експерименту полягала в тому, щоб отримати сплави з різним співвідношенням Zn/ Mg^* , тобто з фазами, які містять цинк, різного складу (гексагональна фаза Лавеса $\eta-MgZn_2$ або кубічна $T-Al_2Zn_3Mg_3$) [5].

Після виготовлення зливки піддавали термічній обробці (ТО). Оскільки інформації про ливарні сплави системи Al—Ge—Mg, леговані Zn і Cu, в довідниках не було, режими термічної обробки обирали з орієнтуванням на доробок авторів по визначенню режимів ТО сплавів системи Al—Si—Mg [6, 7], легованих Zn та Cu, та на zdeформовані сплави систем Al—Zn—Mg і Al—Zn—Mg—Cu [8, 9]. Ці високоміцні сплави застосовують тільки після гартування від температур 350—500 °C і штучного старіння за 100—140 °C. З урахуванням більш високої температури плавлення евтектики $\alpha-Al + Mg_2Ge$ порівняно з евтектикою $\alpha-Al + Mg_2Si$, відповідно 629 та 597 °C, для зміни її морфології температуру обробки на твердий розчин підвищували. Гартування проводили від температур 440—560 °C.

Розподіл елементів в литому стані в сплаві з 6% Mg, який отримано методом мікрорентгеноспектрального аналізу, показано на рис. 3. Видно, що Zn та Mg знаходяться в твердому розчині $\alpha-Al$, а після термічної обробки, вірогідно, будуть приймати участь в формуванні зміцнюючих фаз. Режим ТО (гартування від температури 540 °C з наступним старінням за 120 год при 100 °C протягом 20 год) обрано з метою часткової коагуляції евтектичної складової Mg_2Ge (рис. 4, після ТО) для підвищення пластичності сплавів. Так, сплав з 6% Mg мав в литому стані $\sigma_{0,2} = 205$ МПа, $\sigma_B = 326$ МПа та $\delta = 8,1\%$, а після ТО — $\sigma_{0,2} = 352$ МПа, $\sigma_B = 467$ МПа та $\delta = 15,5\%$.

Результати дослідження показали, що з постійним вмістом Zn = 1,7% із збільшенням вмісту магнію в сплавах від 4 до 6% змінюються механічні властивості сплавів (рис. 5). Краще поєднання міцності та пластичності ($\sigma_{0,2} = 340—390$ МПа, $\sigma_B = 440—490$ МПа та $\delta = 10—16\%$) демонструє сплав з 6% Mg, мікроструктура якого представлена на рис. 4, в.

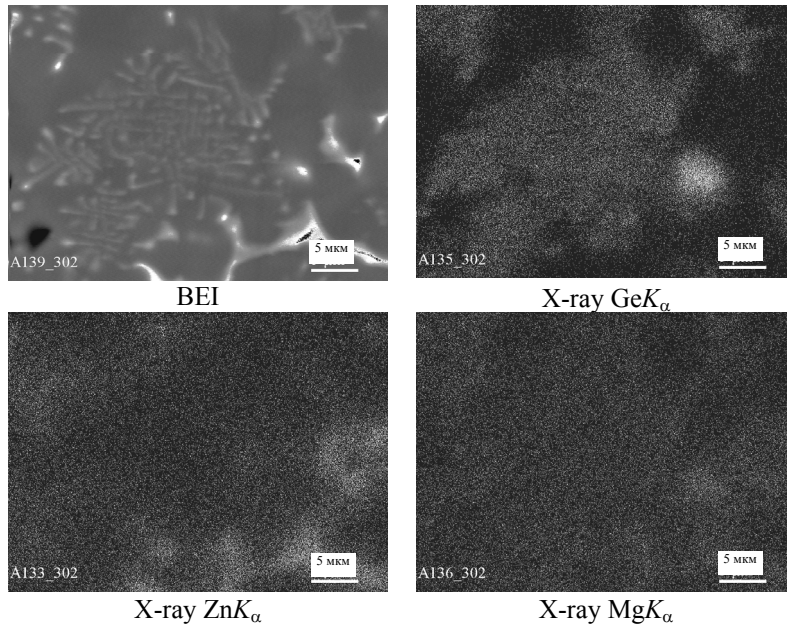


Рис. 3. Розподіл елементів у сплаві з 6% (ат.) Mg (литий стан).

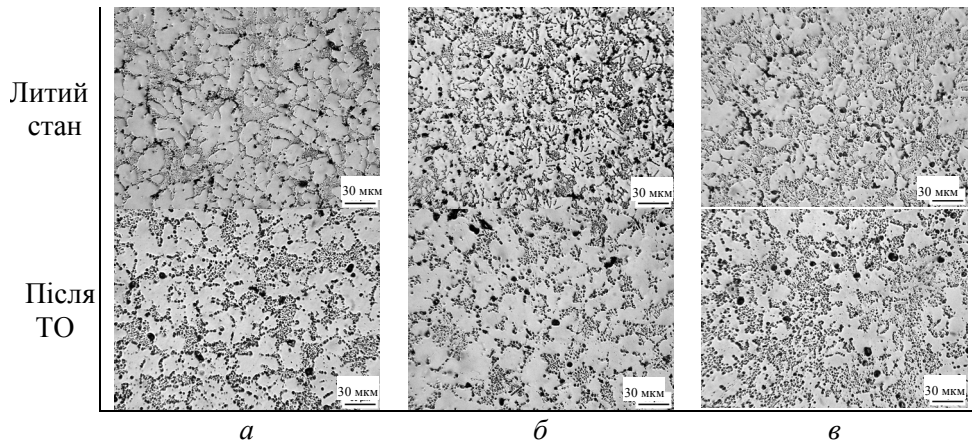


Рис. 4. Мікроструктури сплавів, легованих 1,7% (ат.) Zn, з різним вмістом Mg (% (ат.)) до та після термічної обробки: 3,5 (а), 5,0 (б), 6,0 (в).

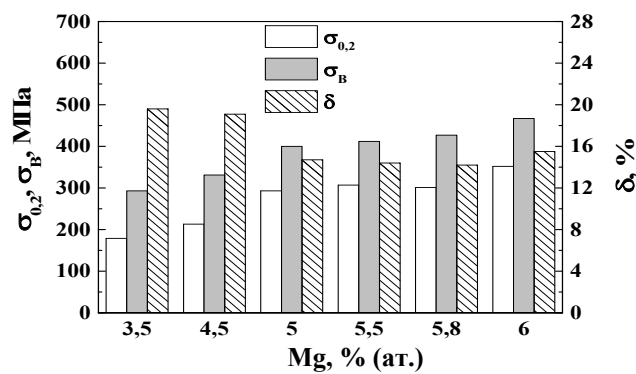


Рис. 5. Залежність механічних властивостей евтектичних сплавів α -Al + Mg₂Ge, легованих 1,7% (ат.) Zn, від вмісту Mg.

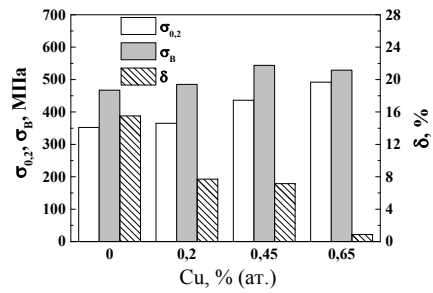
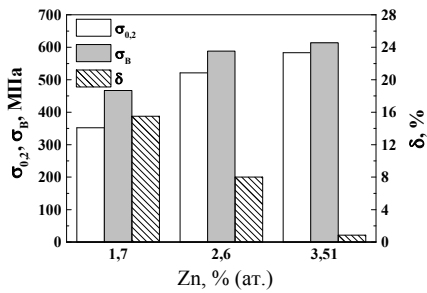


Рис. 6. Залежність механічних властивостей евтектичного сплаву α -Al + Mg₂Ge, додатково легованого Zn, Cu та Mn.

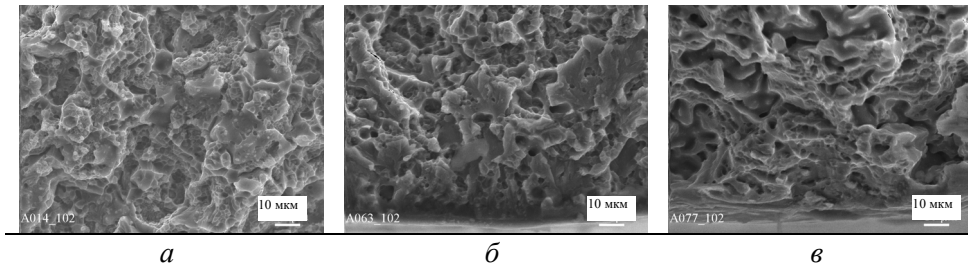
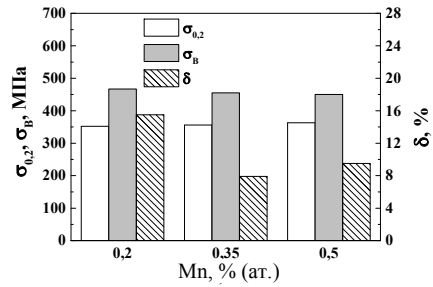


Рис. 7. Характер руйнування сплавів після термічної обробки (гартування від 540 °С з наступним старінням за температури 120 °С упродовж 20 год) з вмістом цинку 1,7 (а), 2,6 (б), 3,51% (в).

В подальшому в досліджуваному сплаві збільшили вміст Zn до 3,51%, Mn — до 0,5% та додатково ввели Cu від 0,2 до 0,65% (рис. 6). Видно, що легування цинком підвищує характеристику міцності σ_b від 467 до 614 МПа та знижує пластичність сплавів δ від 15,5 до 0,85%. Також змінюється характер руйнування сплавів — на зламі зростає частка ділянок сколу вздовж міжфазних границь (рис. 7).

Легування Cu до 0,45% позитивно впливає на міцність (σ_b зростає від 467 до 544 МПа), а пластичність змінюється з 15,5 до 7,15%.

Для ливарних сплавів високоміцними вважаються сплави, що мають $\sigma_b > 300$ МПа [10], а для деформованих — $\sigma_b > 500$ МПа [11]. Всі нові сплави за рівнем характеристики міцності σ_b можна віднести до високоміцних ливарних сплавів ($\sigma_b = 450$ —614 МПа), а деякі за цією характеристикою не гірші за високоміцні деформовані сплави.

Таким чином, можна відзначити, що врахування особливостей будови фазової діаграми системи Al—Ge—Mg дозволило створити нові високоміцні ливарні сплави на основі алюмінію, матрицею яких є твердий розчин алюмінію, зміцнений Zn- і Cu-вмісними фазами, що не взаємодіють з евтектикою α -Al + Mg₂Ge і виділяються в процесі термічної обробки.

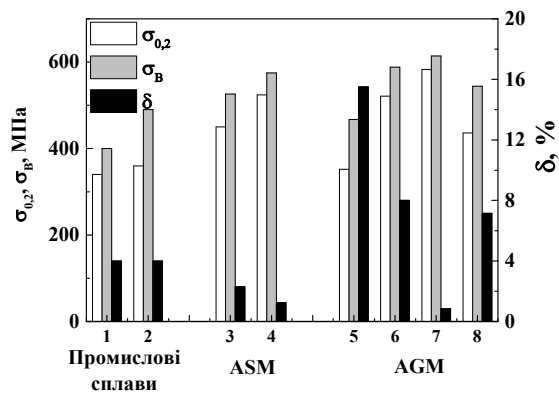


Рис. 8. Механічні властивості нових високоміцних евтектичних сплавів потрійної системи Al—Ge—Mg (AGM) порівняно з промисловими сплавами та сплавами потрійної системи Al—Si—Mg (ASM): 1 — АК8МЗч (ВАЛ8); 2 — АМ4,5Кд (ВАЛ10); 3, 4 — сплави ASM; 5—8 — сплави AGM.

На рис. 8 наведено механічні властивості нових високоміцних евтектичних сплавів потрійної системи Al—Ge—Mg (AGM) порівняно з промисловими сплавами та сплавами потрійної системи Al—Si—Mg (ASM). Властивості нових сплавів демонструють переконливу перевагу за характеристиками міцності над широко розповсюдженими промисловими сплавами АК8МЗч (ВАЛ8) та АМ4,5Кд (ВАЛ10), мають близькі значення за цією характеристикою до сплавів ASM, але значно перевершують ці обидві групи сплавів за характеристикою пластичності.

Висновки

З урахуванням концентраційно-температурних умов евтектичного перетворення визначено концентрації основних (Zn, Cu) та додаткових (Mn, Cr, Ti, Zr, V) легуючих елементів, введення яких забезпечує після відповідної термічної обробки високий рівень механічних властивостей нових сплавів. Розроблено нові високоміцні ливарні сплави алюмінію на основі потрійної системи Al—Ge—Mg, леговані Zn та Cu, які мають високі механічні властивості: після термічної обробки в литому стані $\sigma_{0.2} = 370\text{—}580$ МПа; $\sigma_b = 470\text{—}615$ МПа та $\delta = 15,5\text{—}0,85\%$. Такий рівень механічних властивостей відповідає кращим сучасним ливарним сплавам.

1. Barabash O. M. Design of new cast aluminium materials using properties of mono-variant eutectic transformation $L \rightleftharpoons \alpha\text{-Al} + \text{Mg}_2\text{Si}$ / [O. M. Barabash, Yu. V. Milman, N. P. Korzhova et al.] // Mater. Sci. Forum. — 2002. — **396—402**. — P. 729—734.
2. Легкая Т. Н. Физические основы разработки нового класса литейных сплавов алюминия / [Т. Н. Легкая, О. М. Барабаш, Ю. В. Мильман и др.] // Металлофизика и новейшие технологии. — 2009. — **31**, № 4. — С. 545—552.
3. Легка Т. М. Особливості будови Al-кута фазової діаграми потрійної системи Al—Ge—Mg / [Т. М. Легка, Т. М. Міка, Ю. В. Мильман та ін.] // Порошковая металлургия. — 2018. — № 12. — С. 116—124.
4. Колобнев И. Ф. Жаропрочность литейных сплавов алюминия. — М. : Металлургия, 1973. — 320 с.
5. Zolotarevsky V. S. Casting aluminium alloys / V. S. Zolotarevsky, N. A. Belov, M. V. Glazoff. — Elsevier, 2007. — 530 p.
6. Коржова Н. П. Високоміцні евтектичні сплави потрійної системи Al—Si—Mg, леговані цинком та міддю / [Н. П. Коржова, Т. М. Легка, Н. М. Мордовець, В. І. Ничипоренко] // Металознавство та обробка металів. — 2015. — № 2. — С. 43—48.

7. Воскобойник І. В. Термічна обробка високоміцного ливарного сплаву потрійної системи Al—Si—Mg, легованого Zn та Cu / [І. В. Воскобойник, Н. П. Коржова, Т. М. Легка, Н. М. Мордовець] // Зб. наук. праць „Велес”. За матеріалами Міжнар. конф. „Наука в епоху дисбалансів”, 2 ч., Київ, 2016. — С. 42—47.
8. Новиков І. І. Теория термической обработки металлов. — М. : Металлургия, 1986. — 450 с.
9. Фридляндер І. Н. Аллюминиевые деформируемые конструкционные сплавы. — М. : Металлургия, 1979. — 208 с.
10. Абрамов А. А. Технологии получения качественных отливок из высокопрочных литейных аллюминиевых сплавов / А. А. Абрамов, М. Д. Тихомиров // Литейное производство. — 2007. — № 5. — С. 29—34.
11. Аллюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение): (Справ.) / В. М. Белецкий, Г. А. Кривов. — К. : Коминтех, 2005. — 364 с.

Структура и свойства высокопрочных литейных сплавов алюминия на основе тройной системы Al—Ge—Mg

Н. П. Коржова, Т. Н. Легкая, Ю. В. Мильман, В. А. Гончарук,
І. В. Воскобойник, Н. М. Мордовец, А. В. Самелюк, В. Х. Мельник

Реализована идея создания высокопрочного литейного сплава алюминия на базе тройной системы Al—Ge—Mg. Получен эвтектический композит α -Al + Mg₂Ge, матрица которого упрочнена дисперсными Zn-, Cu-содержащими фазами. Композит по уровню механических свойств конкурентоспособный лучшим литейным сплавам алюминия ($\sigma_{0,2} = 370—580$ МПа, $\sigma_B = 470—615$ МПа и $\delta = 15,5—0,85\%$).

Ключевые слова: литейные сплавы алюминия, система Al—Ge—Mg, легирование, цинк, медь, дисперсное упрочнение, механические свойства.

Structure and properties of the high strength casting aluminum alloys based on the ternary Al—Ge—Mg system

N. P. Korzhova, T. M. Legka, Yu. V. Milman, V. A. Goncharyk,
I. V. Voskoboynik, N. M. Mordovets, A. V. Sameluk, V. H. Mel'nik

The idea of creating a high-strength cast aluminum alloy based on the Al—Ge—Mg ternary system has been implemented. Eutectic (α -Al + Mg₂Ge) composite was obtained, the matrix of which is strengthened by dispersed Zn, Cu-containing phases, which by level of mechanical properties is competitive with the best cast aluminum alloys ($\sigma_{0,2} = 370—580$ MPa, $\sigma_B = 470—615$ MPa and $\delta = 15,5—0,85\%$).

Keywords: casting aluminum alloys, Al—Ge—Mg system, alloying, zinc, copper, dispersion hardening, mechanical properties.