

УДК 669.715'721'782-153.71

А. И. Трудоношин, Е. Л. Прач, В. В. Бойко*
К. В. Михаленков

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

* Берлинский технический университет, Берлин

ВЫБОР И ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Mg-Si**

Старый класс легких алюминиевых литейных сплавов в последние годы использовался в литейном производстве при получении автомобильных деталей методом литья под высоким давлением. Сплав с номинальным составом AlMg7Si3Mn в литом состоянии имеет трехфазную структуру: твердый раствор на основе алюминия (α -Al), эвтектику (Al)+(Mg₂Si) и первичные кристаллы Mg₂Si. Металлографическими исследованиями установлено, что во время гомогенизации (Al)+(Mg₂Si) эвтектика сфероидизируется. С использованием модели «нестабильности формы» рассчитано, что полная сфероидизация эвтектики заканчивается к 60-й минуте нагрева под закалку. Результаты моделирования подтверждены экспериментально.

Ключевые слова: Al-Mg-Si литейные сплавы, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), морфология эвтектики, моделирование.

Старий клас алюмінієвих ливарних сплавів в останні роки використовувався у виробництві литва при одержанні автомобільних деталей методом литва під високим тиском. Сплав із номінальним складом AlMg7Si3Mn в литому стані має трифазну структуру: твердий розчин на основі алюмінію (α -Al), евтектику (Al)+(Mg₂Si) і кристали первинного інтерметаліду Mg₂Si. Металографічними дослідженнями встановлено, що під час гомогенізації в евтектиці (Al)+(Mg₂Si) відбувається сфероїдизація. З використанням моделі «нестабільності форми» розраховано, що повна сфероїдизація евтектики закінчується до 60-ї хвилини гомогенізації. Модельні результати підтверджено експериментально.

Ключові слова: Al-Mg-Si сплави після лиття, диференціальна скануюча калориметрія (ДСК), морфологія евтектики, моделювання.

Old class of light-weight casting alloys of the system Al-Mg-Si-Mn recently has been returned to

** В. Бойко, Е. Прач и А. Трудоношин выражают благодарность Техническому Университету Берлина и Чешскому Техническому Университету в Праге за предоставление материальной базы для проведения исследований. В. Бойко с благодарностью отмечает Немецкую службу академических обменов (DAAD) за финансовую поддержку. А. Трудоношин благодарит Международный Вышеградский Фонд за предоставление стипендии Visegrad/V4EaP для проведения исследований

Old class of light-weight casting alloys of the system Al-Mg-Si-Mn recently has been returned to the foundry practice for producing of car parts via high pressure die casting. In as-cast state alloy with nominal composition AlMg7Si3Mn contains three phases: α -Al solid solution, (Al)+(Mg₂Si) eutectic and Mg₂Si primary crystals. By metallographic examinations it was established that during solution treatment (Al)+(Mg₂Si) eutectic tends to spheroidisation. Using "shape instability model" it has been calculated that complete spheroidisation take place after 60 minutes soaking. Modeled results were confirmed experimentally.

Keywords: cast Al-Mg-Si aluminium alloys, DSC, eutectic morphology, modeling.

Введение

В литейной практике успешная реализация сплавов системы Al-Mg-Si-Mn, химический состав которых находится в квазибинарном сечении на фазовой диаграмме, основана на следующих преимуществах по сравнению с литейными сплавами системы Al-Si-Mg:

- данные сплавы имеют одну из самых высоких точек плавления эвтектики (597 °С) среди всех коммерческих литейных алюминиевых сплавов [1];
- низкая концентрация кремния в твердом растворе (~ 0,2 ат.%) позволяет дополнительно легировать сплавы цинком, медью, скандием, цирконием, хромом, титаном, литием или их комбинациями (в отличие от системы Al-Si-Mg из-за образования силицидов). Эта функция способствует значительному улучшению механических свойств и структурной стабильности, что особенно важно для сплавов, используемых при высокотемпературных условиях.

Эвтектические сплавы являются наиболее подходящими для литейной практики, поскольку обладают хорошей жидкотекучестью. Узкий диапазон затвердевания снижает количество неоднородностей, гарантируя тем самым изотропные механические свойства.

Микроструктура литого промышленного сплава AlMgSi содержит много таких неоднородностей, как сегрегации, вторичные фазы и неравномерный размер зерен. В этих сплавах магний и кремний образуют вторичную фазу Mg₂Si (основная укрепляющая фаза) [2], именно от их количества в твердом растворе, размера и распределения частиц Mg₂Si во многом зависят механические свойства алюминиевых сплавов [3].

Путем формирования нанодисперсных частиц вторичной фазы в матрице можно регулировать пластичность и твердость сплава. Это достигается путем соответствующей термической обработки – гомогенизации, которая направлена на ликвидацию микроструктурных неоднородностей в сплавах системы Al-Mg-Si. Игольчатые включения трансформируются в более округлые, а нестабильные частицы вторичных фаз могут частично или полностью растворяться [4].

Для прогнозирования поведения эвтектики в Al-Mg-Si сплавах в процессе гомогенизации в работе адаптировали модель, разработанную Штуде и Коледником, для системы W-K [5].

Методика проведения эксперимента

Исследования проводили на литых алюминиевых сплавах L и LP3, химический состав которых представлен в табл. 1. Сплавы выплавляли в печи сопротивления в графитовом тигле (масса плавки 0,25 кг). В качестве исходных материалов использовали алюминий высокой чистоты (99,997), лигатуры AlSi25, AlMn26, AlMg50, AlZr10, AlTi6. Перед разливкой металл продували аргоном на протяжении 10 мин. После продувки с поверхности расплава удаляли шлак, и жидкий металл заливали в кокиль при температуре формы 20 °С. При таких условиях скорость охлаждения составила 5 К с⁻¹.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили

Таблица 1. Номинальный состав сплавов Al-Mg-Si, %мас.

Сплав	Mg	Si	Mn	Li	Al
LP3	7,0	3,0	0,6	-	остаток
L	5,0	2,0	0,6	1,0	остаток

Кристаллизация и структурообразование сплавов

с помощью прибора NETZSCH DSC 404. Масса образцов составляла 20-30 мг. При измерении ДСК образцы находились в атмосфере аргона.

При термообработке печь нагревали до необходимой температуры и выдерживали в течение 12 ч для достижения теплового баланса. Контроль температуры проводили двумя термопарами: одна находилась с задней стороны печи, вторая – с передней и располагалась около образца.

Структуру исследовали на литых образцах и образцах после гомогенизации. Глубокое травление проводили с помощью стандартной методики в 15 %-ном водном растворе NaOH.

Результаты

Исследование ДСК и микроструктуры. На рис. 1, а показаны изменения теплового потока от температуры для сплава LP3. В температурном интервале 20-590 °С тепловые эффекты не наблюдаются. При достижении температуры ~ 590 °С на кривой нагрева появляется тепловой эффект, направленный в отрицательную область, что соответствует эндотермической реакции. Наблюдаемый эндотермический эффект соответствует плавлению эвтектики (Al) + (Mg₂Si). Полученные результаты хорошо согласуются с фазовой диаграммой состояния Al-Mg₂Si. Таким образом для гомогенизации была выбрана температура 570-575 °С, максимальная температура, при которой не происходит фазовых превращений.

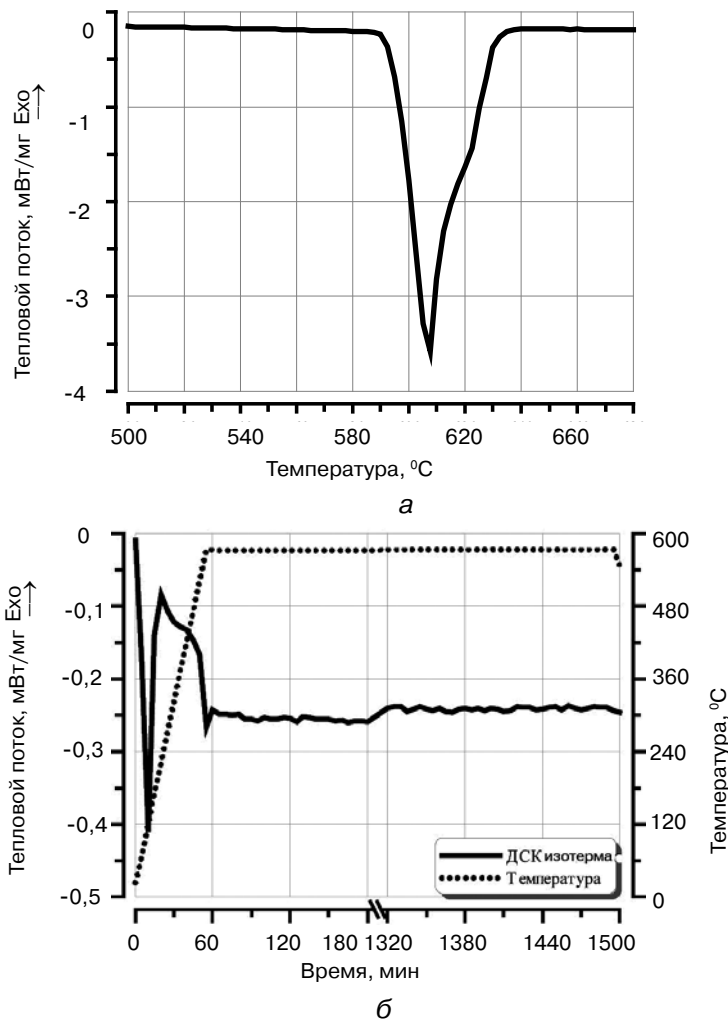


Рис. 1. ДСК-кривая нагрева сплава LP3 (а) и изотермическая ДСК-кривая при температуре 575 °С в течение 24 ч (б)

Изотермическая кривая ДСК для образца LP3 (рис. 1, б) четко показывает один эндотермический эффект и один экзотермический в начале процесса термообработки. Эндотермический эффект начинается одновременно с повышением температуры и заканчивается через 30 мин. Временной интервал для экзотермического эффекта охватывает от 30 до 60 мин. После 60-й минуты термообработки не обнаружили никаких тепловых эффектов.

При нагревании и выдержки в изотермических условиях два одновременных процесса могут привести к эндо- и экзотермическим эффектам на термограмме ДСК. К ним относятся:

- сфероидизация эвтектических ламелей Mg_2Si ;
- растворение выделений, сформировавшихся во время естественного старения.

Рассматриваемые сплавы подвержены естественному старению. После нескольких дней выдержки внутри зерен $\alpha-Al$ наблюдаются выделения, расположенные вдоль дислокаций. Плотность такого типа выделений пропорциональна плотности дислокаций. Результаты ТЭМ исследований гомогенизированного (в течение 20 мин) образца LP3 показали отсутствие выделений в матрице. Таким образом, можно сделать вывод, что гомогенизация сплава вызывает полное растворение выделений, которые сформировались в ходе естественного старения. Растворение – это диффузный процесс, который требует определенной энергии. Таким образом, эндотермический эффект на кривой ДСК является графическим проявлением растворения выделений.

На рис. 2 и 3 представлена морфология эвтектики ее изменения при гомогенизации при 575 °С в исследуемых сплавах. Как видно из представленных фотографий, эвтектика сплава LP3 состоит из пластинчатых ламелей Mg_2Si , окруженных матрицей $\alpha-Al$. В результате введения в сплав лития (сплав L) ламели трансформируются в тонкие волокна.

В результате гомогенизации эвтектические ламели и волокна меняют свою морфологию на сферическую. Длительная выдержка в течение 24 ч приводит к увеличению размера сфер. Скорее всего, экзотермический эффект наблюдается в промежутке с 20 по 60 мин гомогенизации и связан с сфероидизацией частичек Mg_2Si .

Моделирование. Микроструктуры исследуемых сплавов состоят из ламелей и волокон Mg_2Si , окруженных матрицей $\alpha-Al$ (рис. 2, а; 3, а, г). Но эти структуры имеют определенную температурную нестабильность и при гомогенизации трансформируются (рис. 3, б, в, д, е) в частицы более округлой формы (под действием поверхностного натяжения). В данной работе адаптировали модель Штюве и Коледника [5], которая описывает время распада цилиндров калия в вольфраме, для эвтектических сплавов системы Al- Mg_2Si .

Е. Огрис в [6] уже адаптировал данную модель для сплавов системы Al-Si. Результаты, полученные при расчетах модели, не превышали предел погрешности.

Ламели Mg_2Si , в отличие от цилиндров калия (система W-K) [5], модифицированные стронцием кремния (система Al-Si) [6] и литием Mg_2Si (сплав L), имеют пластинчатое строение (рис. 3, а). Но колебания, вызывающие дезинтеграцию этих пластин, происходят одновременно во всех направлениях (рис. 4, б), а лимитирующим процессом является диффузия. Расстояние, которое проходят ионы Mg_2Si , не зависит от формы включений (ламель или волокно), а только от их толщины. Поэтому скорость, а следовательно, и время сфероидизации частиц будут одинаковы для эвтектических колоний пластинчатой и цилиндрической форм.

Эвтектические волокна в сплаве L можно представить в виде цилиндров (рис. 4, в), а эвтектические ламели в сплаве LP3 – в виде пластин (рис. 4, а). На дальнейшие расчеты будут влиять для цилиндров (сплав L) – радиус, для пластин (сплав LP3) – их толщина. Для удобства этот параметр обозначен одной буквой – r .

В процессе дезинтеграции образуются равноудаленные сферические частицы с радиусом R и расстоянием l (рис. 4).

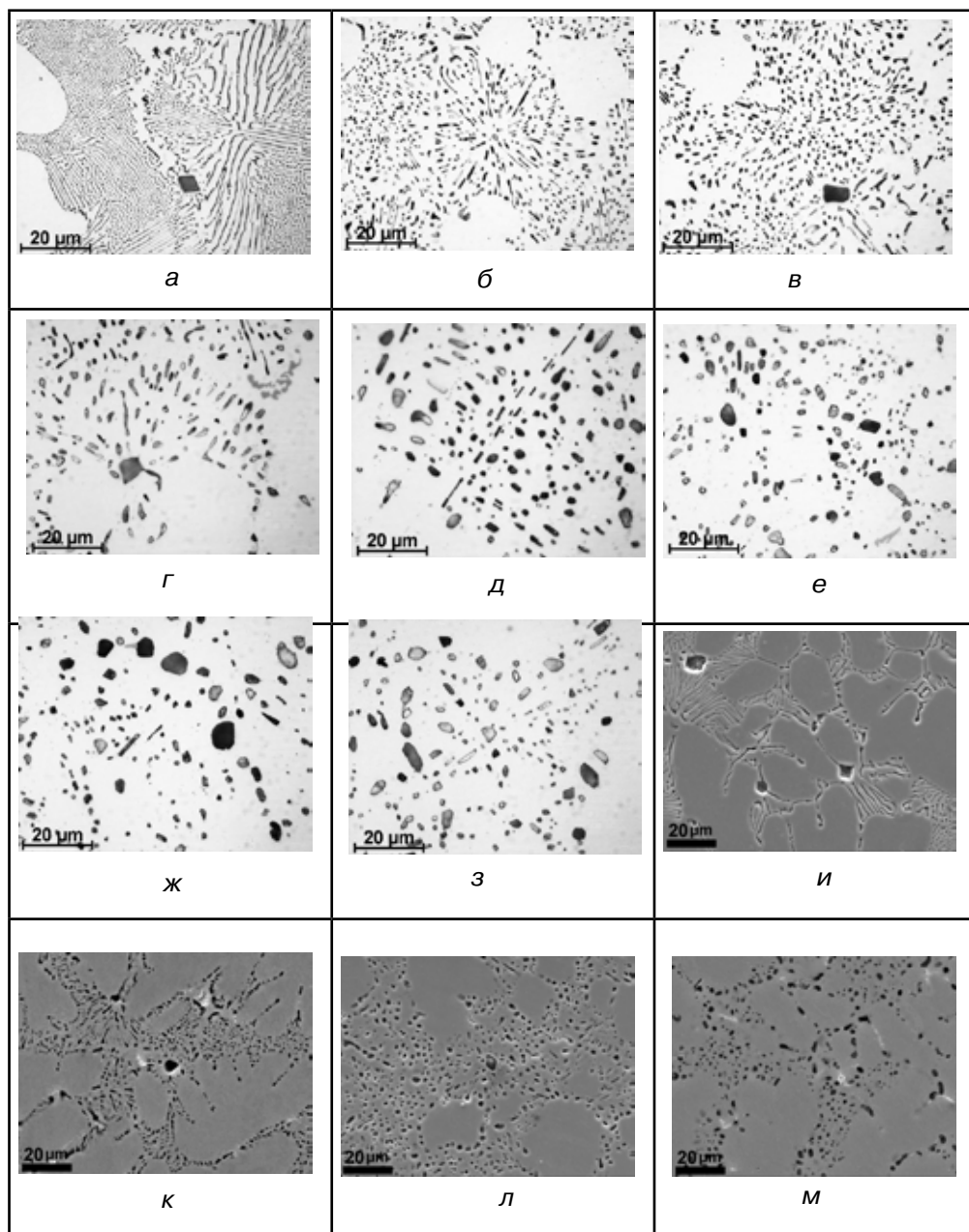


Рис. 2. Сфероидизация Mg_2Si частичек в процессе гомогенизации при $575\text{ }^\circ\text{C}$ в сплавах LP3 (а-з) и L (и-м): литое состояние (LP3) – а; термообработка (ТО), мин.: б – 20, в – 40, г – 120; д – 720, е – 960, ж – 1200, з – 1400, к – 30, л – 60, м – 90; и литое состояние

В этой модели используют следующие переменные:

$$\begin{cases} a = l / \rho \\ z = l / R. \end{cases} \quad (1)$$

Объем выделений Mg_2Si , который равен объему сфер, можно получить из следующего соотношения:

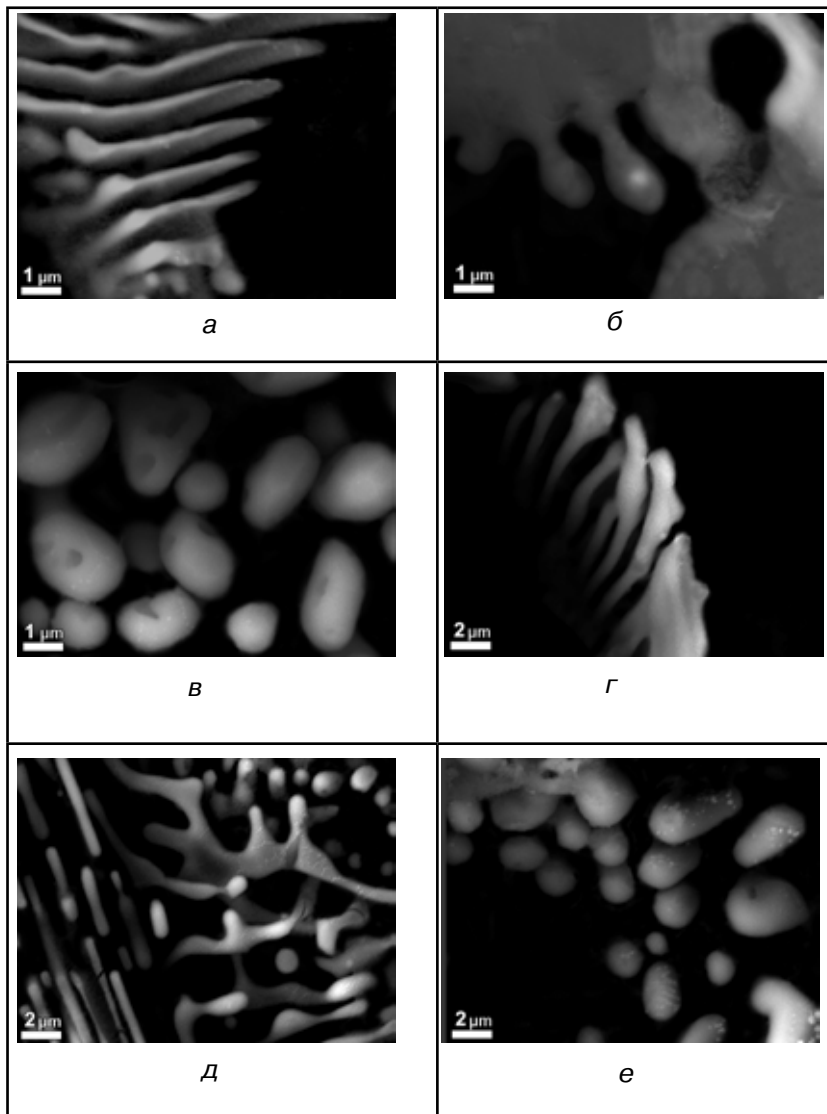


Рис. 3. Процесс сфероизации частичек Mg_2Si на примере глубоко травленного литейного сплава LP3 (а-в) и L (г-е) – после термообработки: а, г – литое состояние; б, д – процесс дезинтеграции частичек Mg_2Si ; в, е – сфероидизированные частички Mg_2Si

$$a = (4/3)^{1/3} z^{2/3} \Rightarrow a \approx l \cdot l \cdot z^{2/3}. \quad (2)$$

Нижняя граница для a и z обеспечивается при условии, что поверхность сферы не должна быть больше, чем поверхность ламелей.

$$S_d \geq S_c. \quad (3)$$

Ламель (или цилиндр) должна быть неустойчивой относительно колебаний своей толщины (диаметра). Это условие будет выполняться, если длина волны будет больше, чем окружность цилиндра (в случае ламели для выполнения этого условия используем окружность с диаметром, равным толщине ламели)

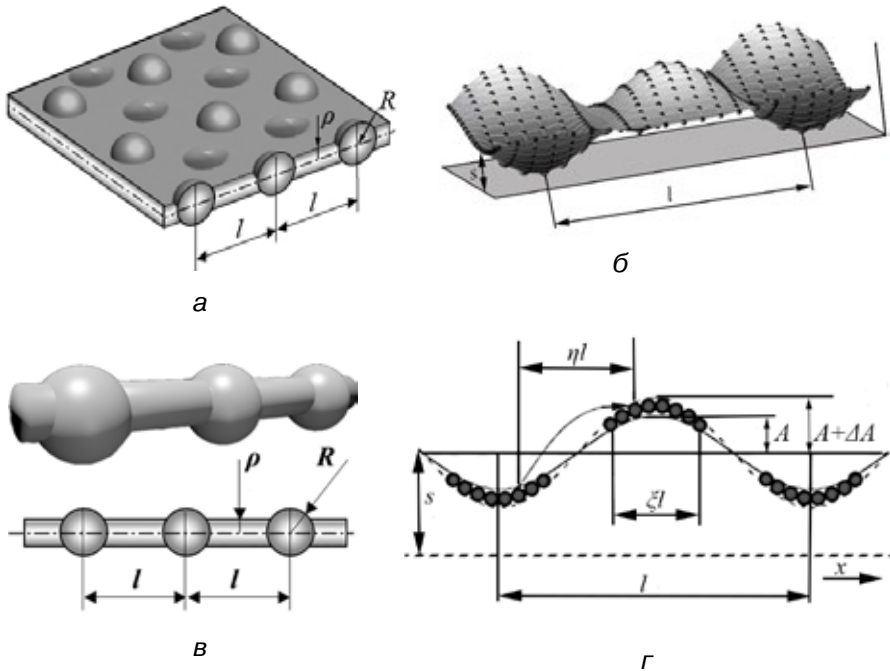


Рис. 4. Графическое изображение динамических моделей сфероидзации ламелей (а, б) и волокон (в, г [5])

$$\begin{cases} z \geq 2\pi \approx 6,28; \\ a \geq 3,75 \end{cases}; \quad (4)$$

$$\rho = S + A \sin \frac{2\pi}{l} x, \quad (5)$$

где A – амплитуда начального возмущения; l – длина волны; S – средний радиус тела.

$$S = \rho \left(1 - \frac{A^2}{2} \right)^{1/2}; \quad (6)$$

$$\Delta S = S - S_0 \approx \frac{\pi}{2} A^2 \frac{4\pi^2 - z^2}{z}. \quad (7)$$

Ламели Mg_2Si могут быть незначительно возмущенные флуктуациями с амплитудой A и длиной волны $l = 2\pi r$. Если один слой, состоящий из N атомов, диффундирует от выпуклости к выпуклости, амплитуда колебаний будет увеличиваться на атомный диаметр, $\Delta A = \varphi$.

Прирост поверхностной энергии тогда будет равен

$$\Delta U = \pi \frac{z^2 - 4\pi^2}{z} A \cdot \Delta A \cdot \gamma = \pi \cdot Z \cdot A \cdot \Delta A \cdot \gamma, \quad (8)$$

где γ – удельная энергия раздела фаз Mg_2Si -Al. Предполагая постоянной движущую силу для диффузии ($F = \Delta U / (N \cdot \eta l)$), средняя скорость ионов Mg_2Si (в направлении x) задается соотношением Нернста-Эйнштейна

$$v = \frac{1}{N} \frac{\Delta U}{\eta l} \frac{D}{kT}. \quad (9)$$

Если через ηl обозначить диффузию в направлении x , скорость роста амплитуды флуктуаций будет

$$v_A = \frac{dA}{dt} = \frac{\phi}{\eta l} v_{Mg_2Si} \approx \frac{1}{2\eta\xi} \frac{D_s \gamma}{kT} \left(\frac{\phi}{\rho}\right)^4 Z A; \quad (10)$$

$$A(\tau) = A_0 \cdot e^{\frac{1}{2\eta\xi} \frac{D_s \gamma}{kT} \left(\frac{\phi}{\rho}\right)^4 Z \cdot \tau}, \quad (11)$$

принимая амплитуду A_0 за начальное возмущение.

Функция Z зависит только от геометрии выделений. Она определяет скорость роста амплитуды флуктуаций, которая положительная для $z > 2\pi$ и проходит через максимум

$$\begin{cases} z_{\max} = 2\pi\sqrt{2} \\ Z_{\max} \approx 0,006. \end{cases} \quad (12)$$

Волны с длиной меньшей $l = 2\pi\rho$ будут сглажены, так как значение Z отрицательное и большое. Все флуктуации с большими длинами волн будут увеличиваться дальше. Таким образом, начальное отклонение предполагает длину волны $l = z_{\max} \rho$, и наименьшую возможную амплитуду $A_0 = \phi$.

Из рис. 5 множители η и ξ можно грубо оценить как 1/3.

$$A(\tau) = A_0 \cdot e^{\frac{9}{32\pi^2} \frac{D_s \gamma}{kT} \left(\frac{\phi}{\rho}\right)^4 \tau}. \quad (13)$$

При выражении τ из последнего уравнения можно получить соотношение следующего вида:

$$\tau = Fe(\rho). \quad (14)$$

Но из соотношения (13) выразить τ алгебраически достаточно сложно, поэтому для решения данного уравнения и построения модели использовали пакет MathCAD. Числовые значения, применяемые при расчете модели, представлены в табл. 2, результаты моделирования – на рис. 5.

Таблица 2. Числовые значения для модели сфероидизации Mg_2Si

Постоянная Больцмана, J/K	k	$1,38 \cdot 10^{-23}$
Температура, K	T	575
Коэффициент поверхностной диффузии на границе фаз в Mg_2Si -Al, m^2/c	D_s	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Удельная поверхностная энергия Mg_2Si -Al, Дж/м ²	γ	0,8
Диаметр иона Mg_2Si , м	ϕ	$1,39 \cdot 10^{-10}$
Функция Z	Z	$Z_{кр} = 0,006$
Длина волны, м	l	$0,008 \cdot 10^{-6}$
Амплитуда колебаний, м	A_0	$1,39 \cdot 10^{-10}$

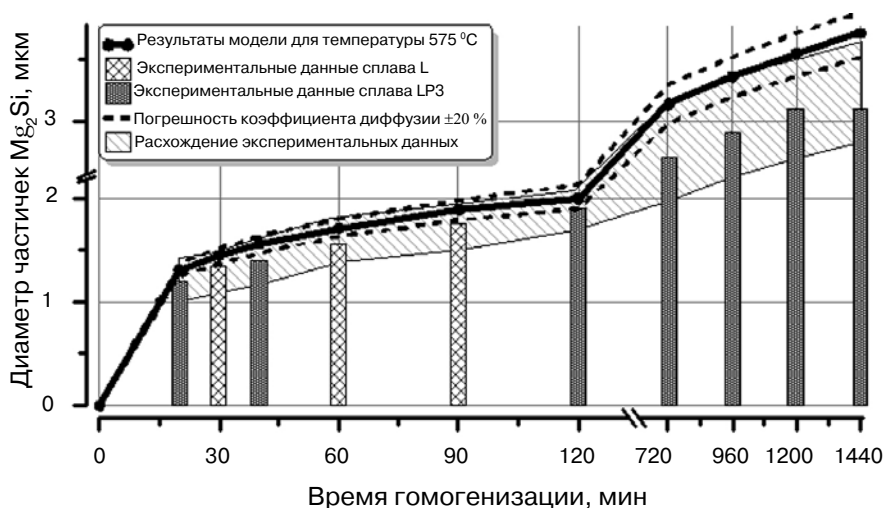


Рис. 5. Результаты модели сфероидизации Mg_2Si и результатов эксперимента

Как видно из рисунка 5 в течение первых 120 мин экспериментальные данные хорошо согласовываются с результатами моделирования. При дальнейшей обработке расхождение между ними увеличивается. Это объясняется тем, что рост сфер условно можно разделить на два процесса. В начале термообработки объем сфер растет за счет объема разрушающейся ламели. Как показывают экспериментальные данные, процесс дезинтеграции ламелей в интервале 20-60 мин практически завершается. Дальнейшее укрупнение идет за счет слияния соседних сфер.

Выводы

- Показано, что микроструктура рассмотренных сплавов состоит из трех фаз: матрицы $\alpha-Al$, эвтектики $(Al) + (Mg_2Si)$ и первичных кристаллов Mg_2Si . $\alpha-Al$ имеет дендритную морфологию с хорошо развитыми ветвями, эвтектика – пластинчатую морфологию.
- Сравнивая металлографические исследования гомогенизированных образцов, можно сделать вывод, что в течение первых 20 мин после обработки ламели Mg_2Si трансформируются в отдельные сферы, которые в диаметре увеличиваются с 1 до 10-12 мкм после 24 ч выдержки.
- С использованием модели, предложенной Штюве и Коледником, был смоделирован процесс сфероидизации Mg_2Si . Расчеты, полученные с использованием этой модели и при металлографических исследованиях, хорошо согласовываются между собой и подтверждают теоретическими данными.
- Показано, что форма включений не влияет на скорость сфероидизации, поэтому модель можно использовать для моделирования процесса сфероидизации не только эвтектики волокнистой или коралловидной формы, но также и пластинчатой.



Список литературы

1. Бойко В. В., Трудоношин А. И., Михаленков К. В. Особенности плавления и термической обработки литейного сплава Al-Mg-Si-Mn с добавками титана и цинка (по 0,1 %мас. // Процессы литья. – 2014. – № 3.– С. 27-37.
2. Al-Marahleh G. Effect of Heat Treatment Parameters on Distribution and Volume Fraction of Mg_2Si in the Structural Al 6063 alloy // American Journal of Applied Sciences. – 2006. – P. 1819-1823.

Кристаллизация и структурообразование сплавов

3. *Usta, M., Glicksman M.E., Wright R.N.* Wright, The Effect of Heat Treatment on Mg₂Si Coarsening in Aluminum 6105 alloy // *Met. Mater. Tran.* – 2004. – № 35A. – P. 435-438.
4. *Vermolen F., Vuik K., Zwaag S.* A Mathematical Model for the Dissolution Kinetics of Mg₂Siphas in Al-Mg-Si Alloys during Homogenisation under Industrial Conditions // *Materials Science and Engineering.* – 1998. – A254. – P. 13–32.
5. *Stüwe H. P., Kolednik O.* Shape Instability Of Thin Cylinders // *Acta Metall.* – 1988. – Vol. 36, № 7. – P. 1705-1708.
6. On the Silicon Spheroidization in Al-Si Alloys / E. Ogris, A. Wahlen, H. Luchinger et. el. // *Journal of Light Metals.* – 2003. – P. 263–269.
7. *Рябухин А. Г.* Эффективные ионные радиусы структурных составляющих шпинелей // *Высокотемпературные расплавы.* — Челябинск: Изд-во УНЦ РАН. – 1996. – № 1. – С. 39-41.
8. *Трудоношин А. И., Михаленков К. В.* Сфероидизация эвтектики в литейных сплавах Al-Mg-Si-Mn в процессе гомогенизации // *Металлургия машиностроения.* – 2014. – № 4. – С. 21-27.

Поступила 24.03.2014

ВНИМАНИЕ!

Предлагаем разместить в нашем журнале рекламу Вашей продукции или рекламный материал о Вашем предприятии. Редакция также может подготовить заказной номер журнала.

Стоимость заказного номера - 4000 грн.

Расценки на размещение рекламы (цены приведены в гривнях)

Размещение	Рекламная площадь	Стоимость, грн.
Рекламные блоки в текстовой части журнала		
Цветные	1/2 страницы	900
	1/3 страницы	600
	1/4 страницы	300
Черно-белые	1/2 страницы	550
	1/3 страницы	380
	1/4 страницы	200
Цветная реклама на обложке		
Третья страница обложки	1 страница	2800
	1/2 страницы	1400
	1/4 страницы	700
Четвертая страница обложки	1 страница	3100
	1/2 страницы	1550
	1/3 страницы	1000

При повторном размещении рекламы - скидка 15 %

Наш адрес: **Украина, 03680, г. Киев- ГСП. Вернадского, 34/1**
Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины
телефоны: (044) 424-04-10, 424-34-50
факс: (044) 424-35-15; E-mail: proclit@ptima.kiev.ua