

Структура и свойства литейных высокопрочных алюминиевых сплавов на основе системы Al—Mg—Si, легированных Zn и Cu

Ю. В. Мильман, Т. Н. Легкая*, Н. П. Коржова, В. В. Бойко**,
И. В. Воскобойник, К. В. Михаленков**, Н. М. Мордовец,
Ю. Н. Подрезов

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН
Украины, Киев, e-mail: korzhova@ipms.kiev.ua

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев

**Киевский национальный университет Украины "КПИ"

Представлены результаты исследования структуры и механических свойств сплавов на основе системы Al—Mg—Si, легированных Zn и Cu. Реализована идея создания высокопрочного литейного сплава на основе эвтектического композита (α -Al + Mg₂Si), матрица которого упрочнена дисперсными Zn-, Cu-содержащими фазами, не взаимодействующими с эвтектическими колониями и выделяющимися в процессе термической обработки. Получен сплав, по уровню механических свойств конкурентоспособный промышленным литейным сплавам алюминия ($\sigma_{0,2} = 450$ МПа, $\sigma_B = 520$ МПа и $\delta = 1,0\%$).

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

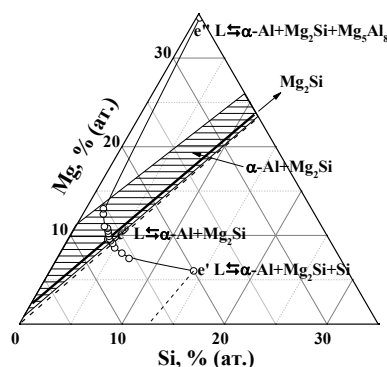
Введение

Постоянно растущие требования к эксплуатационным свойствам новых изделий стимулируют научно-исследовательские работы по созданию новых высокопрочных литейных сплавов алюминия, успешно заменяющих, например, в транспортной отрасли, сталь и чугун. Отметим, что к высокопрочным относят алюминиевые сплавы, имеющие предел прочности при растяжении более 300 МПа [1].

Известно, что наилучшими литейными свойствами обладают силумины (сплавы на основе системы Al—Si), однако даже у наиболее высокопрочного сплава этой группы АК8МЗч (ВАЛ8) $\sigma_B \leq 400$ МПа, что не удовлетворяет требованиям современной техники. Более высокий уровень свойств реализован в коммерческих литейных сплавах Al—Cu, например АМ4,5Кд (ВАЛ10), а также в деформируемых сплавах систем Al—Mg—Zn и Al—Mg—Zn—Cu (В95 и др.). Существенным недостатком этих сплавов являются низкие литейные свойства, что делает затруднительным получение из них изделий сложной формы методом литья. Следовательно, актуальными являются исследования, посвященные разработке новых многокомпонентных литейных сплавов алюминия, обладающих хорошим сочетанием механических и литейных свойств.

© Ю. В. Мильман, Т. Н. Легкая, Н. П. Коржова, В. В. Бойко,
И. В. Воскобойник, К. В. Михаленков, Н. М. Мордовец,
Ю. Н. Подрезов, 2015

Рис. 1. Фрагмент Al-угла фазовой диаграммы системы Al—Mg—Si: ----□ — стехиометрическое сечение, □□ — квазибинарное; e'e'e'' — линия моновариантного эвтектического превращения; штриховкой отмечена область бинарных сплавов (α -Al + Mg₂Si) после отжига.



Такие сплавы должны удовлетворять ряду критериев: иметь достаточное количество эвтектики благоприятной морфологии, формирующейся непосредственно после кристаллизации или термической обработки; минимальный эффективный интервал кристаллизации для достижения достаточно высокого уровня литейных свойств, а Al-матрица должна быть легирована таким образом, чтобы обеспечить необходимый уровень механических свойств [2]. Этого можно достичь несколькими способами. Так, в качестве варианта в работе [3] рассматривалась возможность введения Si или Ni в сплавы Al—Mg—Zn для образования эвтектической составляющей с участием, соответственно, Mg₂Si или Al₃Ni.

Анализ собственных [4, 5] и литературных [2] данных показал, что эффективным может быть конструирование эвтектических сплавов (α -Al + Mg₂Si) на основе тройной системы Al—Mg—Si. Характерными особенностями диаграммы этой системы (рис. 1) является наличие квазибинарного эвтектического сечения, смещенного в область сплавов, обогащенных магнием, и достаточно широкой области существования моновариантного эвтектического превращения $L \rightleftharpoons \alpha\text{-Al} + \text{Mg}_2\text{Si}$. Это позволяет изменять соотношение основных компонентов сплавов в широких пределах при сохранении базового состава и увеличивать количество магния в твердом растворе в несколько раз по сравнению с традиционными литейными сплавами [5].

Таким образом, идея разработки нового литейного высокопрочного сплава состоит в том, чтобы в матрице эвтектических сплавов α -Al + Mg₂Si создать дисперсные частицы упрочняющих Zn-содержащих фаз, не взаимодействующих с эвтектическими колониями и выделяющихся в процессе термической обработки.

В настоящей работе представлены результаты изучения структуры и механических свойств сплавов α -Al + Mg₂Si системы Al—Mg—Si, легированных Zn и Cu для реализации дисперсионного упрочнения, а также дополнительным комплексом элементов для твердорастворного упрочнения.

Материалы и методы исследования

Слитки массой 60 г выплавляли из чистых шихтовых материалов (Al, Mg, Zn) или лигатур в печи сопротивления в тиглях из Al₂O₃ с использованием флюса. Лигатуры (% (мас.)) Al—4Mn и Al—4Zr, Al—30Cu изготавливали в индукционной печи, Al—10Si — в печи сопротивления, а Al—5Ti—1В использовали промышленные. Металл выливали в разъемную медную изложницу в форме "треф-пробы", которая позволяет получать в процессе одной плавки слитков для механических испытаний (4 образца) и металлографического анализа.

Исследования структуры проводили методами световой (Neophot-32) и трансмиссионной (ТЭМ) микроскопии (PHILIPS CM30, оснащенный приставкой для энергодисперсионного микроанализа). При обработке полученных данных и количественном микроанализе использовали программное обеспечение NSS 2.3 Spectra.

Шлифы травили электролитическим методом в реактиве состава уксусная кислота (95%) + хлорная кислота (5%) при напряжении 60 В. При травлении фольг для ТЭМ использовали электролит, содержащий метанол и азотную кислоту в соотношении 2 : 1, температура электролита составляла $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Температуры фазовых превращений определяли методами прямого термического анализа и ДСК (DSC 404 F1 Pegasus®).

Термообработку всех сплавов осуществляли по стандартному режиму [6]: нагрев под закалку при $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч, охлаждение в воду с последующим старением при $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 ч и охлаждением на воздухе.

Кратковременные испытания на растяжение проводили при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью растяжения 10^{-3} c^{-1} . Диаметр рабочей части образцов составлял 3 мм, рабочая длина — 18 мм.

Результаты эксперимента и их обсуждение

С учетом особенностей топологии фазовой диаграммы тройной системы Al—Mg—Si рассматривали две группы сплавов на основе квазибинарной и моновариантной эвтектики ($\alpha\text{-Al} + \text{Mg}_2\text{Si}$).

Квазибинарные сплавы более перспективны с точки зрения лучших литейных свойств, поскольку их интервал плавления равен нулю. Поэтому в качестве основы для последующего легирования выбран доэвтектический квазибинарный сплав (% (ат.))¹ Al—9,42Mg—3,76Si (рис. 2, а). Поскольку в сплаве присутствует избыточное содержание магния в твердом растворе $\alpha\text{-Al}$ (по расчету, количество свободного магния Mg^* , остающегося в твердом растворе после образования Mg_2Si , составляет 1,9), его можно упрочнить частицами, содержащими цинк и магний.

Исследования показали, что при введении 2,58% Zn в структуре базового сплава появляется тройная эвтектика (рис. 2, б). Интервал плавления сплава возрастает от 8 до $102\text{ }^{\circ}\text{C}$, а на термограмме регистрируются соответствующие пики. Для устранения дополнительной структурной составляющей скорректировали содержание Mg, и базовым для последующих исследований был выбран сплав Al—8,42Mg—3,76Si ($\text{Mg}^* = 0,9$). Для дополнительного упрочнения в этот сплав вводили 0,5% Mn, 0,05% Cr, 0,04% Ti, 0,04% Zr, 0,01% B, содержание которых было зафиксировано и в дальнейшем варьировали лишь содержание Zn от 1,7 до 3,5% и Cu от 0 до 0,9%. На рис. 2, в представлена микроструктура одного из таких сплавов, содержащих 2,58% Zn и 0,0% Cu.

Отметим, что, по расчету, отношение $\text{Mg}^* : \text{Zn}$ в сплавах данной группы ориентировочно изменяется в пределах 0,35—0,53. Учитывая то, что в системе Al—Mg—Zn отношение $\text{Mg}^* : \text{Zn}$ "управляет" составом цинксодержащих фаз [7], можно предположить, что основной фазой, выделяющейся при старении упомянутых сплавов, будет MgZn_2 .

¹Здесь и далее концентрации элементов приведены в атомных процентах.

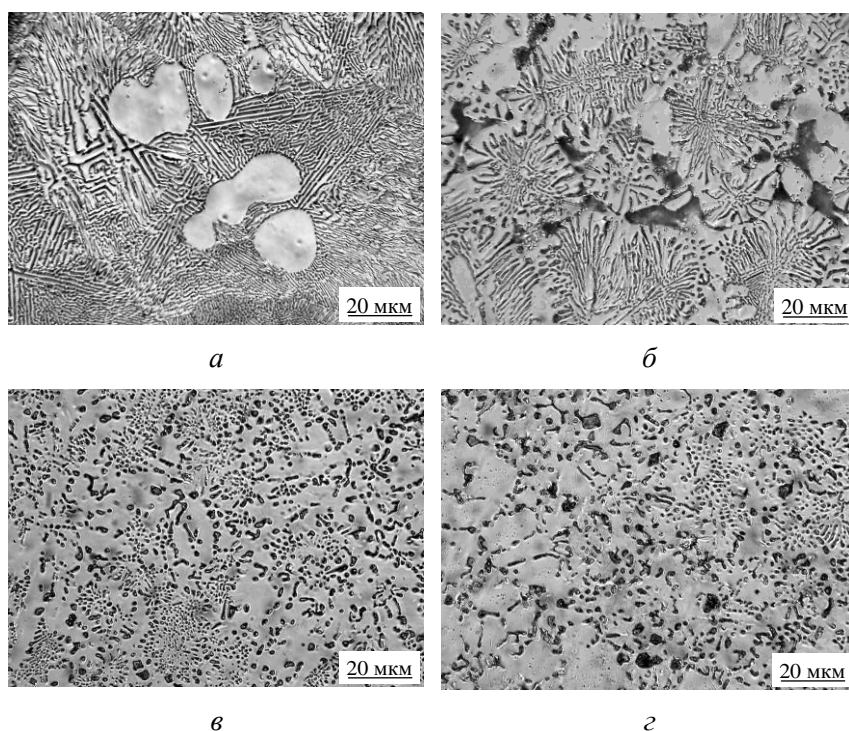


Рис. 2. Микроструктуры базового сплава квазибинарного сечения (*а*); этого же сплава, содержащего 2,58% Zn, литое состояние (*б*); сложнолегированных сплавов с 2,58% Zn (*в*) и с 2,58% Zn и 0,2% Cu (*г*) после термической обработки.

К сплавам, упрочненным этой фазой, относятся многие промышленные композиции, например В95 ($\sigma_{0,2} = 490\text{—}520$ МПа, $\delta = 4\text{—}6\%$) [8]. Практически все сплавы данной группы содержат больше цинка, чем магния, и, как правило, их применяют в деформированном виде.

Приведенные на рис. 3 результаты механических испытаний на растяжение показывают влияние Zn и Cu на предел текучести, прочность и относительное удлинение. Как видно, с увеличением содержания Zn до 2,58% предел текучести растет при соответствующем снижении пластичности. Дальнейшее повышение количества Zn до 3,5% не приводит к существенному улучшению механических свойств. Отметим, что влияние меди на прочность аналогично влиянию добавок такого же количества цинка. Наилучшим с точки зрения сочетания прочности и пластичности является сплав, содержащий 2,58% Zn и 0,2% Cu (рис. 2, *г*). Однако при выборе той или иной комбинации элементов нужно учитывать не только механические характеристики, но и другие свойства, например стойкость к коррозии.

Выполненные исследования структуры и механических свойств сплавов этой группы показали, что при достаточно высоком уровне прочностных характеристик ($\sigma_{0,2} =$ до 430 МПа, $\sigma_B =$ до 500 МПа) пластичность сплавов недостаточна ($<0,5\%$). В большинстве промышленных высокопрочных термически упрочняемых сплавов систем Al—Mg—Zn и Al—Mg—Zn—Cu упрочнение в основном обеспечивается двумя типами дисперсных частиц: $\text{T-Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3$ и $\eta\text{-MgZn}_2$, легированных медью. Сплавы

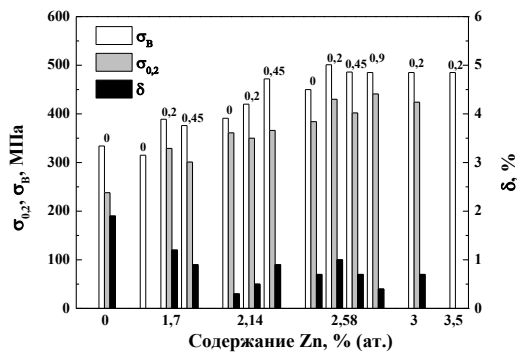


Рис. 3. Влияние легирования Zn и Cu на механические свойства сплавов на основе квазибинарного сечения. Цифры на гистограмме указывают содержание Cu.

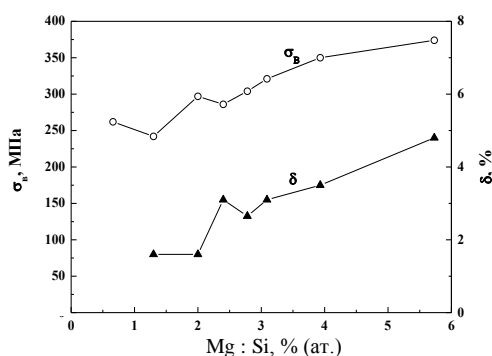
с таким типом упрочняющих частиц имеют более высокое соотношение $Mg^* : Zn$ и характеризуются высокими прочностными и пластическими свойствами (так, для сплава ВАЛ12 $\sigma_{0.2} = 500\text{--}520$ МПа, $\delta = 3\text{--}5\%$ [7]). Литейные свойства этого сплава крайне низкие, что делает невозможным изготовление изделий литьем в изложницы, а более высокие свойства можно получить методом жидкой штамповки [2].

Анализ концентрационной зависимости механических свойств сплавов вдоль линии моновариантного эвтектического превращения $L \rightleftharpoons \alpha\text{-Al} + Mg_2Si$ показал, что доэвтектические сплавы с повышенным содержанием магния и содержанием $Si < 3,0\%$ обладают более высокой прочностью в сочетании с достаточно высокой пластичностью (рис. 4). В связи с этим представляло интерес рассмотреть возможность разработки высокопрочных сплавов второй группы.

Для поиска базового сплава в этой области концентраций выплавлена серия сплавов с постоянным содержанием $Si = 2,75\%$ и $Zn = 1,7\%$ при возрастающем содержании Mg от 6 до 11% (рис. 5, а). При этом часть Mg уходила на образование Mg_2Si , а оставшийся Mg^* принимал участие в формировании Zn-содержащих фаз при термической обработке. Так, например, по результатам энергодисперсионного микроанализа установлено, что в сплаве с 2,75% Si, 6,5% Mg и 1,7% Zn содержание Mg^* составило 0,85—1,0%, что согласуется с расчетными данными (1,0%).

Цель эксперимента состояла в том, чтобы получить серию сплавов с различным соотношением $Zn : Mg^*$, то есть с Zn-содержащими фазами разного состава (гексагональной фазой Лавеса $\eta\text{-MgZn}_2$ или кубической сложного строения $T\text{-Al}_2Zn_3Mg_3$) [7, 9]. Основанием для такой постановки задачи был анализ фазовых равновесий в системе Al—Mg—Zn [2].

На основании анализа зависимости механических свойств сплавов



этой серии от содержания свободного магния (рис. 6) выбран сплав ($Mg^* = 4,5$) с лучшим сочетанием прочности и пластичности.

Рис. 4. Механические свойства нелегированных сплавов вдоль линии моновариантного эвтектического превращения $L \rightleftharpoons \alpha\text{-Al} + Mg_2Si$.

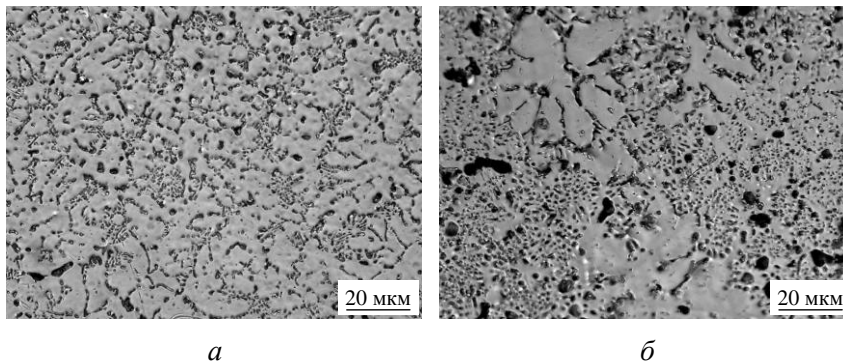


Рис. 5. Микроструктура сплавов с различным содержанием свободного магния: 0,5 (а) и 4,5% (б) после термической обработки.

Рис. 6. Влияние содержания свободного магния на механические свойства легированных сплавов с 1,7% Zn.

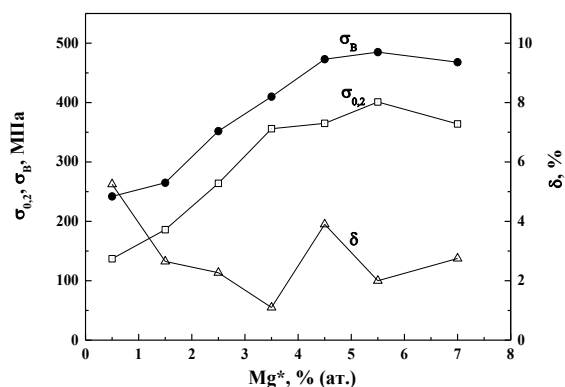
точности, микроструктура которого представлена на рис. 5, б.

На следующем этапе в этот сплав дополнительно ввели 0,04% Zr и 0,2% Cu, а также увеличили содержание Mn до 0,5%. Микроструктура полученного сплава после термической обработки (рис. 7, а) характеризуется наличием первичных дендритов твердого раствора α -Al, двойной эвтектики α -Al + Mg_2Si пластинчато-волоконистого строения и тройной эвтектики предположительно состава α -Al + Mg_2Si + T. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии, температура плавления этой эвтектики составляет 480 °C, что согласуется с работой [2].

На электронно-микроскопическом изображении тонкой структуры этого сплава после термической обработки в α -Al матрице видны дисперсные выделения разной морфологии (рис. 7, б, в).

На основании полуколичественного анализа EDX-спектров фаз, выделяющихся в твердом растворе исследованных сплавов, предположительно можно сделать вывод о том, что при постоянном содержании Zn = 1,7% по мере увеличения содержания Mg в сплавах от 6 до 10% изменяется состав упрочняющих фаз от η -фазы до T-фазы (при содержании Mg = 8% возможны их комбинации).

Характерно, что при этом изменяются и механические свойства композитов. На рис. 8 показаны гистограммы механических свойств сплавов обеих групп в сравнении с промышленным сплавом AM5. Как видно, лучшую прочность демонстрирует сплав 4 с повышенным содержанием магния, которая превышает прочность промышленного высокопрочного сплава AM5 (AL19). Однако при стандартной термической



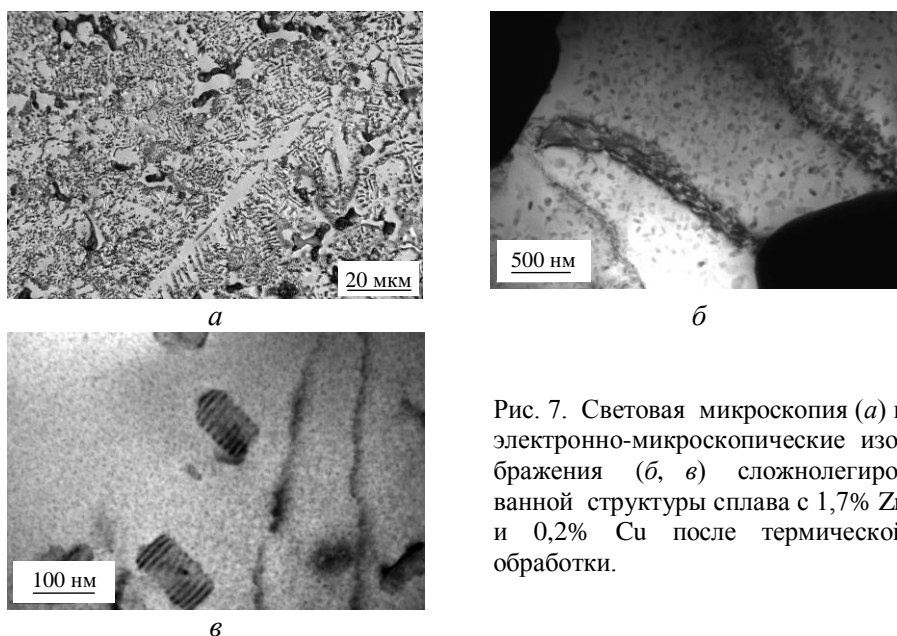


Рис. 7. Световая микроскопия (а) и электронно-микроскопические изображения (б, в) сложнолегированной структуры сплава с 1,7% Zn и 0,2% Cu после термической обработки.

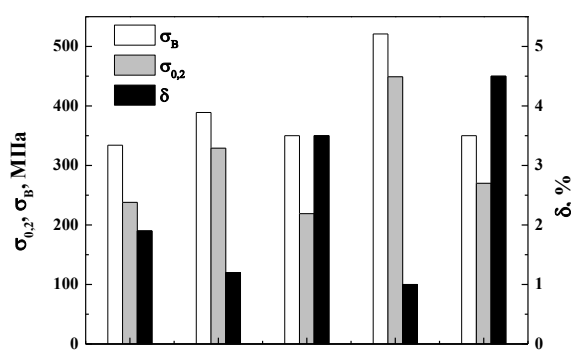


Рис. 8. Гистограммы механических свойств сплавов на основе квазибинарного сечения (1 — базовый, 2 — сложнолегированный с 1,7% Zn и 0,2% Cu), с повышенным содержанием Mg (3 — 0,0% Zn; 4 — 1,7% Zn и 0,2% Cu), промышленного сплава AM5 (5).

обработке этот сплав имеет недостаточную пластичность. Перспективы дальнейшего улучшения свойств, в частности повышения пластичности, связаны с усложнением режимов термической обработки и будут представлены в последующем. На состав нового высокопрочного литейного сплава получен патент [10].

Выводы

Учет особенностей топологии фазовой диаграммы системы Al—Mg—Si позволил создать новый высокопрочный литейный сплав ($\sigma_{0,2} = 450$ МПа, $\sigma_B = 520$ МПа и $\delta = 1,0\%$) на основе алюминия, матрицей которого является твердый раствор алюминия, упрочненный Zn- и Cu-содержащими фазами: $Al_2Mg_3Zn_3$ (Т-фаза) и $MgZn_2$ (η -фаза), не взаимодействующими с эвтектикой (α -Al + Mg_2Si) и выделяющимися в процессе термической обработки.

1. *Абрамов А. А.* Технологии получения качественных отливок из высокопрочных литейных алюминиевых сплавов / А. А. Абрамов, М. Д. Тихомиров // Литейное производство. — 2007. — № 5. — С. 29—34.
2. *Zolotarevsky V. S.* Casting aluminium alloys / V. S. Zolotarevsky, N. A. Belov, M. V. Glazoff. — Elsevier, 2007. — 530 p.

3. *Belov N. A.* Effect of Al₃Ni and Mg₂Si eutectic phases on casting properties and hardening of an Al—7% Zn—3% Mg alloy / [N. F. Belov, V. V. Cheverikin, D. G. Eskin, A. N. Turchin] // Mater. Sci. Forum: Proc. of the 10th Internat. conf. "Aluminium Alloy", Vancouver, Canada, 9—13 July 2006. — 2006. — **519—521**. — P. 413—418.
4. *Barabash O. M.* Design of new cast aluminium materials using properties of monovariant 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.
5. *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.
6. *Chen K.* The improvement of constituent dissolution and mechanical properties of 7055 aluminum alloy by stepped heat treatments / [K. Chen, H. Liu, Z. Zhang et al.] // J. of Mater. Proc. Technology. — 2003. — **142**. — P. 190—196.
7. *Мондольфо Л. Ф.* Структура и свойства алюминиевых сплавов. — М.: Металлургия, 1979. — 639 с.
8. http://www.splav-kharkov.com/mat_start.php?name_id=1448.
9. *Кузнецов Г. М.* Исследование сплавов системы Al—Zn—Mg / [Г. М. Кузнецов, А. Д. Барсуков, Г. Б. Кривошеева, Е. В. Башашкина] // Изв. вузов. Металлургия. — 1985. — № 2. — С. 91—95.
10. *Пат. 108965 України.* Високоміцний ливарний сплав на основі алюмінію / [Т. М. Легка, Ю. В. Мильман, Н. П. Коржова та ін.]. — Опубл. 25.06.2015, Бюл. № 12.

Структура та властивості ливарних високоміцних сплавів алюмінію на основі системи Al—Mg—Si, легованих Zn та Cu

Ю. В. Мильман, Т. М. Легка, Н. П. Коржова, В. В. Бойко,
 І. В. Воскобойнік, К. В. Михаленков, Н. М. Мордовець, Ю. М. Подрезов

Представлено результати дослідження структури і механічних властивостей сплавів на основі системи Al—Mg—Si, легованих Zn та Cu. Реалізовано ідею створення високоміцного ливарного сплаву на основі евтектичного композита $\alpha\text{-Al} + \text{Mg}_2\text{Si}$, матриця якого зміцнена дисперсними Zn-, Cu-вміщуючими фазами, не взаємодіючими з евтектичними колоніями та такими, що виділяються при термічній обробці. Отримано сплав, який по рівню механічних властивостей є конкурентноздатним промисловим ливарним сплавам алюмінію ($\sigma_{0,2} = 450$ МПа, $\sigma_B = 520$ МПа і $\delta = 1,0\%$).

Ключові слова: сплави алюмінію, система Al—Mg—Si, легування, цинк, мідь, дисперсійне зміцнення, механічні властивості.

Structure and mechanical properties of the casting high strength aluminum alloys of Al—Mg—Si ternary system alloyed by Zn and Cu

Yu. V. Milman, T. M. Legka, N. P. Korzhova, V. V. Boyko,
 I. V. Voskoboynik, K. V. Mykhalenikov, N. M. Mordovets, Y. M. Podrezov

The results of investigations the structure and mechanical properties of alloys on the basis of Al—Mg—Si system alloyed by Zn, Cu were submit for consideration. Idea of creating a high-strength casting alloy on the basis of the eutectic $\alpha\text{-Al} + \text{Mg}_2\text{Si}$ composite matrix which is reinforced by dispersed Zn-, Cu-containing phases was implemented. Such phases are generated in the process of heat treatment and not interact with eutectic colonies. The casting aluminium alloy was created as competitive industrial alloys.

Keywords: aluminium alloys, Al—Mg—Si system, alloying, zinc, copper, dispersion hardening, mechanical properties.