Вплив технологічних факторів на властивості високоміцного алюмінієвого сплаву системи Al-Zn-Mg-Cu

А. М. Верховлюк, заступник директора з наукової роботи, доктор технічних наук, vam@ptima.kiev.ua

О. А. Щерецький, провідний науковий співробітник, доктор технічних наук, 07shch@i.ua

Д. С. Каніболоцький, старший науковий співробітник, кандидат хімічних наук, kanibolotsky@univ.kiev.ua

В. В. Довбенко*, генеральний директор, v.dovbenko@ukrcable.net

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

* ТОВ «Виробниче підприємство «Укркабель», Київ

Досліджено вплив кількості домішок і концентрації легуючих елементів на фазово-структурний стан сплавів системи Al-Zn-Mg-Cu. За результатами термодинамічних розрахунків визначено температури початку виділення фаз при кристалізації сплаву. Встановлено, що при максимальному вмісті в сплаві легуючих елементів виділяється фаза S (Al_2CuMg), що збільшує вірогідність утворення гарячих тріщин. Досліджено вплив цинку, який введено в розплав різними способами, на структуру та властивості сплаву системи Al-Mg-Cu. Показано, що температура перегріву і вміст цинку суттєво впливають на його структуру та твердість. При перегріванні розплаву до температур 1100 °C або 1150 °C у порівнянні з перегрівом до температури 750 °C розмір зерна збільшується приблизно в три рази. В протилежність цьому, дендритний параметр зменшується при перегріванні, хоча не суттєво. При перегріванні розплаву до температури 1150 °C розмір дендритного параметру зменшується в 1,16 та 1,47 рази в литих зразках, в які цинк вводили за допомогою лігатури та дзвіночком відповідно. При введенні цинку в пароподібному стані у неперегрітий розплав при температурі 650 °C за допомогою реактора розмір дендритної комірки литого зразку складає приблизно 25 мкм, а при перегріванні розплаву до 1100 °C розмір комірки незначно зменшується майже у 1,1 рази до 23 мкм. Показано, що твердість сплаву залежить від вмісту цинку в литих зразках і збільшується при підвищенні його концентрації.

Ключові слова: високоміцні алюмінієві сплави, фазовий склад, температура виділення фаз, зерно, мікроструктура, твердість.

Одним із факторів, який суттєво впливає на властивості високоміцних алюмінієвих сплавів, що містять цинк, є утворення гарячих тріщин. Розвиток теорії щодо їх виникнення при литті призвів до розуміння впливу деяких факторів на механізми їх зародження та росту [1-12].

Відомо, що високоміцні сплави системи Al-Zn-Mg-Cu є основою матеріалів, які використовуються в силових елементах авіа- та ракетобудування, і схильні до утворення гарячих тріщин. Цю здатність намагаються знизити за допомогою модифікування та різного типу термічної обробки, що дозволяє підвищити межі міцності та плинності на розтягування і стиснення на 20 і 40 % відповідно [13-15]. Підвищення цих характеристик автори роботи [14] домоглися за допомогою добавок цирконію. Введення його в розплав (в межах від 0,10 % до 0,13 %) забезпечує структурне зміцнення та підвищує пластичність і гартуваність за рахунок утворення дисперсної когерентної фази β' (Al_3Zr). Щоб ще підвищити міцність ($\sigma_{\text{в}} > (615-645) \text{ МПа}$) з порівняно високими рівнями корозійної стійкості та в'язкості руйнування, для такого типу сплавів використовують триступеневі режими старіння. Останні потребують регламентування швидкостей нагріву та охолодження на різних стадіях старіння. В результаті проведення триступеневого старіння всередині зерна утворюються нові структурні включення – η -фази двох розмірів. Більш тонкі включення утворюються на третій стадії термообробки, що в результаті приводить до підвищення міцності. Найбільші характеристики міцності ($\sigma_{\text{в}}$ до 750-800 МПа) одержано для пресованих напівфабрикатів зі сплаву В96Ц (8-9 % Zn; 2,3-3,0 % Mg; 2,0-2,6 % Cu; 0,1-0,2 % Zr). Це обумовлено тим, що після гартування зберігається нерекристалізована структура, зумовлена присутністю цирконію ($> 0,10 \%$), який, в свою чергу, є гальмом рекристалізації в процесі деформації та наступної термічної обробки [16].

В процесі гартування такого типу сплавів одержують стабільний твердий розчин. Основне зміцнення виникає за рахунок утворення Т-фази ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$). Температура нагрівання для гартування $\leq 450^\circ\text{C}$ пов'язана з високим ступенем легування, яке в даному випадку суттєво знижує температуру солідуса сплаву. Для усунення процесу рекристалізації в сплав вводять цирконій в кількості від 0,1% до 0,2%. При його вмісті 0,1% зерен структура залишається частково рекристалізованою, а при 0,2% Zr – волокнистою, тобто повністю нерекристалізованою. Результати досліджень на розрив сплаву, який містить 0,2% Zr, після термообробки за режимом Т6 (гартування та старіння на максимальну міцність) складає: $\sigma_{\text{в}} = 530 \text{ МПа}$, відносне подовження $\delta = 5 \%$. Фрагментація та сфероїдизація інтерметалідних фаз при нагріві для гартування призводить до утворення глобулярних частинок. Вони відносно рівномірно розподіляються в твердому пересиченому розчині та прискорюють його розпад всередині зерен і тим самим протидіють утворенню грубих зернограничних ланцюгів фази Т. Цей структурний ефект додатково відображається як на механічних властивостях, так і на корозійній стійкості.

Для одержання загального балансу властивостей високоміцних сплавів необхідно проводити оптимізацію хімічного складу за всіма компонентами та технологічних режимів всього циклу виробництва напівфабрикатів, починаючи з лиття виливка і закінчуючи термообробкою.

Виходячи з того, що високоміцні сплави дуже чутливі до концентраторів напружень, необхідно суттєво зменшувати вміст домішок

(Fe, Si та інших) і відповідно контролювати в структурі об'ємну долю нерозчинних інтерметалідів великого розміру (з типовим розміром 1-5 мкм), які утворюються при кристалізації виливка. Подібний негативний вплив завдають розчинні надлишкові інтерметаліди, наприклад, фаза S, яка містить легуючі елементи Mg і Cu.

Для вирішення цих проблем можна використовувати термічний аналіз та термодинамічну методику розрахунків. В даній роботі з використанням програмного пакету Thermo-Calc проведено розрахунок розчинності компонентів в алюмінієвій матриці та побудовано технологічні фазові діаграми [17]. Результати розрахунків наведено в таблиці 1, в якій представлено розраховані кількості фаз для сплаву B96Ц з мінімальним, максимальним вмістом легуючих елементів, а також з максимально можливим вмістом домішок. Видно, що при максимальному вмісті легуючих елементів в сплаві фаза S (Al_2CuMg) буде виділятися при будь-яких режимах термічної обробки, що підвищить вірогідність утворення гарячих тріщин, а наявність домішок буде призводити до зв'язування легуючих елементів в інтерметалідні сполуки та до утворення легкоплавких евтектик. Для попередження розвитку таких негативних явищ необхідно також розробляти оптимальні технологічні режими плавки та лиття, які забезпечать одержання дрібнозернистої структури та очищення розплаву від неметалевих включень та розчинних газів.

Таблиця 1

Розраховані температури початку виділення фаз при кристалізації сплаву B96Ц

$Al_{13}Fe_4$	Al_3Zr	Al_6Mn	(Al)	Mg_2Si	S фаза (Al_2CuMg)	T фаза ($Al_2Mg_3Zn_3$)	Al_2Cu
температури початку виділення фаз при мініальному вмісті легуючих елементів, $T_{п.в.}^{\circ C}$							
-	701	-	630	-	427	399	201
температури початку виділення фаз при максимальному вмісті легуючих елементів, $T_{п.в.}^{\circ C}$							
-	769	-	623	-	455	428	110
температури початку виділення фаз при максимальному вмісті легуючих елементів та домішок, $T_{п.в.}^{\circ C}$							
613	766	530	619	534	403	453	120

В даній роботі також було досліджено вплив цинку на структуру сплаву системи Al-Mg-Cu, який не містив цирконій. Його вводили в розплав трьома способами: 1) за допомогою лігатури; 2) за допомогою дзвіночка; 3) за допомогою реактора, який було виготовлено з кварцового скла (рис. 1). Установка складалася із кварцової труби 6, вмонтованої в графітовий блок 4,

циліндр та блок нагрівали за допомогою індуктора 3. Парі цинку з потоком аргону вдували в розплав 14 системи Al-Mg-Cu через занурену в нього кварцову трубу 9. Маса розплавленого металу в печі опору складала ~ 700 г, температуру алюмінієвого розплаву 14 підтримували від 650 до 755 °C, а температура парів цинку на виході з кварцової труби 9 не перевищувала 920 ± 10 °C. Витрата аргону була ~ 3 л/хв., тиск аргону в кварцовій трубі не перевищував $0,1$ МПа і регулювався за допомогою ротаметра 18. Після введення всього цинку розплав витримували протягом 3-4 хв. при температурі від 650 ± 10 °C до 1150 ± 10 °C, потім охолоджували до 650 ± 10 °C та заливали в чавунні кокілі циліндричної форми.

Рис. 1. Схема установки для введения цинку в атомарном вигляді у розплав системи Al-Mg-Cu: 1 – стіл монтажний, 2 – індукційна піч, 3 – індуктор, 4 – графітовий блок, 5 – герметичний наконечник, 6 – кварцова труба, 7 – прилад контролю температури, 8 – термопара, 9 – кварцова трубка, 10 – втулка з цинку, 11 – графітова втулка, 12 – асбестова вата, 13 – графітова заглушка, 14 – розплав, 15 – піч опору, 16 – балон з аргонem, 17 – штатив, 18 – ротаметр.

Одержані результати представлено в табл. 2 та на рис. 2-7. Аналіз експериментальних даних показав, що температура перегріву і вміст цинку суттєво впливають на структуру та твердість сплаву системи Al-Mg-Cu.

Наведені експериментальні дані (рис. 2, 3, 5) підтверджують раніше встановлену закономірність, що розмір зерна збільшується при перегріванні розплаву [18].

Розмір зерна збільшується приблизно в три рази при перегріванні розплаву до температур 1100 °C або 1150 °C порівняно з перегрівом до температури 750 °C (табл. 2). В протилежність розміру зерна дендритний параметр (розмір дендритної комірки) зменшується при перегріванні, хоча ця залежність простежується слабо (рис. 4, 5), тому в майбутньому треба провести додаткові дослідження для з'ясування впливу температури перегрівання на дендритний параметр.

Таблиця 2

Вплив методу введення цинку на розмір зерна, дендритний параметр та твердість

Метод введення цинку	Номер зразка	Концентрація Zn, мас. %	Температура перегріву, °C	Твердість, HB	Розмір зерна, мм	Дендритний параметр, мкм
Пара	1	6,53	650	98,1	0,988 ± 0,231	25
	2	6,86	750	91,8	0,900 ± 0,124	31
	3	7,76	755	96,1	0,333 ± 0,036	22
	4	6,53	930	97,3	1,075 ± 0,435	23
	5	5,43	1000	103	0,754 ± 0,345	13,5
	6	5,19	1100	105	2,814 ± 0,801	23
Дзвіночок	1	8,71	1050	123,3	1,796 ± 0,445	19
	2	10,12	1000	112	1,812 ± 0,313	28
	3	9,44	1150	121,7	1,716 ± 0,497	17
Лігатура	1	8,22	750	105	1,101 ± 0,037	25
	2	11,75	1050	96,1	1,002 ± 0,106	19
	3	6,84	1100	88,4	2,145 ± 0,439	20
	4	10,23	1150	109,3	3,044 ± 0,313	21,5

Відомо, що якщо на розмір зерна значно впливає температура рідкого металу, то на дендритний параметр впливає тільки швидкість охолодження [18]: чим вона вища, тим тонше внутрішня будова зерна і тим вище міцність і пластичність сплаву. При перегріванні розплаву до температури 1150 °C розмір дендритного параметру зменшується в 1,16 та 1,47 рази (рис. 2, 4) в литих зразках, в які цинк вводили за допомогою лігатури та дзвіночком відповідно. При введенні цинку в пароподібному стані у неперегрітий розплав при температурі 650 °C за допомогою реактора розмір дендритної комірки литого зразку складає приблизно 25 мкм (табл. 2, рис. 3), а при перегріванні розплаву до 1100 °C розмір комірки незначно зменшується майже у 1,1 рази до 23 мкм.

Твердість сплаву головним чином залежить від концентрації цинку в литих зразках, і вона збільшується при збільшенні концентрації цинку (рис. 6). При цьому не помічено суттєвого впливу на мікроструктуру та твердість методу введення цинку в розплав Al-Mg-Cu (табл. 2, рис. 7).

Таким чином в роботі за допомогою програмного пакету Thermo-Calc проведено розрахунок розчинності компонентів в алюмінієвій матриці та наведено температури виділення фаз при мінімальному, максимальному вмісті

Рис. 2. Вплив температури перегріву розплаву системи Al-Zn-Mg-Cu на розмір зерна (PЗ) та дендритний параметр (ДП) литих зразків: а, в – 750 °C, ДП=25 мкм, PЗ =1,1 мм; б, г – 1150 °C, ДП =21,5 мкм, PЗ = 3 мм. Цинк в рідкий сплав системи Al-Mg-Cu вводили за допомогою лігатури.

Рис. 3. Вплив температури перегріву розплаву на макро- та мікроструктуру литих зразків із сплаву системи Al-Zn-Mg-Cu: а, г, з – 750 °C; б, д, к – 930 °C; в, ж, л – 1100 °C. Цинк в рідкий сплав системи Al-Mg-Cu вводили в пароподібному стані за допомогою реактора.

Рис. 4. Вплив температури перегріву розплаву системи Al-Zn-Mg-Cu на дендритну удову литих зразків: (а) 750 °С, д.п.=25 мкм; (б) 1000 °С, д.п.=28 мкм; (в) 1050 °С, д.п.=19 мкм; (г) 1150 °С, д.п.=17 мкм. Цинк в рідкий сплав системи Al-Mg-Cu вводили за допомогою дзвіночка.

Рис. 5. Вплив температури перегріву рідкого сплаву системи Al-Zn-Mg-Cu на розмір зерна (1) та дендритний параметр (2) литих зразків.

Рис. 6. Залежність твердості від концентрації цинку в литих зразках із сплаву системи Al-Zn-Mg-Cu.

легуючих елементів, а також при максимальному вмісті легуючих елементів та домішок.

Підтверджено раніше встановлену закономірність, що розмір зерна збільшується при перегріванні розплаву. Розмір зерна збільшується приблизно в три рази при перегріванні розплаву до температур 1100 °С або 1150 °С порівняно з перегрівом до температури 750 °С.

Рис. 7. Вплив методу введення цинку в розплав сплаву системи Al-Mg-Cu на розмір зерна (а), дендритний параметр (б) та твердість (в) литих зразків: 1 – введення цинку в пароподібному стані за допомогою реактора, 2 – введення за допомогою дзвіночка, 3 – лігатурне введення цинку.

Показано, що твердість сплаву головним чином залежить від концентрації цинку в литих зразках і вона збільшується при збільшенні його концентрації. При цьому не помічено суттєвого впливу на мікроструктуру та твердість методу введення Zn в розплав Al-Mg-Cu.

Література

1. Bishop H. F., Ackerlind C. G., Pellini W. S. Metallurgy and Mechanics of Hot Tearing // Trans. Am. Foundrymen's Soc. – 1952. – No. 60. – P. 818-833.
2. Pellini W. S. Strain Theory of Hot Tearing // Foundry. – 1952. – V. 80, No. 11. – P. 124-133, 192, 194, 196, 199.
3. Apblett W. R., Pellini W. S. Factors Which Influence Weld Hot Cracking // Weld. J. – 1954. – V. 33. – P. 83-90.
4. Borland J. C. Fundamentals of Solidification Cracking in Welds. Part 1 // Weld. Met. Fabrication. – 1979. – V. 47, No. 1. – P. 19-29.
5. Borland J. C. Fundamentals of Solidification Cracking in Welds. Part 2 // Weld. Met. Fabrication. – 1979. – V. 47, No. 2. – P. 99-107.
6. Прохоров И. Н. Технологическая прочность металлов в процессе кристаллизации при литье // Литейное производство. – 1962. – № 4. – С. 24-27.
7. Новиков И. И. Горячеломкость цветных металлов и сплавов. – М.: Наука, 1966. – 296 с.
8. Лупырев И. И., Гуляев Б. Б. Исследование процесса образования горячих трещин в стальных отливках // Новое в теории и практике литейного производства. – М.: Машгиз, 1952. – С. 117-126.

9. Корольков А. М. Усадочные явления в сплавах и образование трещин при затвердевании. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 72 с.
10. Корольков А. М. Влияние предусадочного расширения на горячеломкость сплавов // Литейное производство. – 1969. – № 11. – С. 32-35.
11. Трубицын Н. А. Механизм образования горячих трещин // Литейное производство. – 1962. – № 4. – С. 33-34.
12. Трубицын Н. А., Справник В. И., Ларионов В. А. Исследование образования горячих трещин при затвердевании металла в отливках арматуры // Новое в процессах литья. – К.: Наукова думка, 1974. – С. 158-166.
13. Фридляндер И. Н., Добромислов А. В., Ткаченко Е. А., Сенаторова О. Г. Перспективные высокопрочные материалы на алюминиевой основе // МиТОМ. – 2005. – № 7. – С. 17-23.
14. Senatorova O. G., Fridlyander I. N., Molostova I. I., Uksusnikov A. N., Krasova E. V. Research and Development of Superhigh-Strength Al-Zn-Mg-Cu Alloys for Extrusions // Summary of Conference Proceedings "Aluminium of Two Thousand". – Italy, 2007. – P. 58.
15. Сенаторова О. Г., Сухих А. Ю., Сидельников В. В., Матвиенко С. В. Развитие и перспективы применения высокопрочных алюминиевых сплавов для катаных полуфабрикатов // Технология легких сплавов. – 2002. – № 4. – С. 28-33.
16. Molostova I. I., Fridlyander I. N., Senatorova O. G., Sukhikh A. U. Structural Parameters of Ingots of High-Strength Al-Zn-Mg-Cu System Alloys // Summary of Conference Proceedings "Aluminium of Two Thousand". – Italy, 2007. – P. 54.
17. Щерецький О. А. Теоретичні та технологічні основи одержання литих заготовок із композиційних матеріалів на основі алюмінію та цирконію з дисперсними частинками. Дис. ... доктора технічних наук 05.16.04 Щерецький О. А. – Київ, 2007. – 453 с.
18. Колачев Б. А., Ливанов В. А., Елагин В. И. Строение и свойства алюминиевых сплавов в литом состоянии // Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. Изд. 2-е, испр. и доп. – М.: Металлургия, 1981. – С. 10-12.

References

1. Bishop H.F., Ackerlind C.G., Pellini W. S., *Trans. Am. Foundrymen's Soc.*, 1952, No. 60, pp. 818-833 [in English].
2. Pellini W. S., *Foundry*, 1952, Vol. 80, No. 11, pp.124-133, 192, 194, 196, 199 [in English].
3. Apblett W.R., Pellini W.S., *Weld. J.*, 1954, No. 33, pp. 83-90 [in English].
4. Borland J.C., *Weld. Met. Fabrication*, 1979, Vol. 47, No. 1, p. 19-29. [in English].
5. Borland J.C., *Weld. Met. Fabrication*, 1979, Vol. 47, No. 2, pp. 99-107. [in English].
6. Prokhorov I.N., *Liteynoye proizvodstvo*, 1962, No. 4, pp. 24-27 [in Russian].
7. Novikov I.I. *Goryachelomkost tsvetnykh metallov i spлавov* (Heat resistance of non-ferrous metals and alloys), Moscow: Nauka, 1966, 296 p. [in Russian].
8. Lupyrev I.I., Gulyayev B.B. *Novoye v teorii i praktike liteynogo proizvodstva* (New in the theory and practice of foundry), Moscow: Mashgiz, 1952, pp. 117-126 [in Russian].
9. Korolkov A.M. *Usadochnyye yavleniya v splavakh i obrazovaniye treshchin pri zatverdevanii* (Shrinkage in alloys and cracking during solidification), Moscow: Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, 1957, 72 p. [in Russian].
10. Korolkov A.M., *Liteynoye proizvodstvo*, 1969, No. 11, pp. 32-35 [in Russian].
11. Trubitsyn N.A., *Liteynoye proizvodstvo*, 1962, No. 4, pp. 33-34 [in Russian].

12. Trubitsyn N.A., Spravnik V.I., Larionov, V.A. *Novoye v protsessakh litya* (New in casting processes), Kiev: Naukova dumka, 1974, pp. 158-166 [in Russian].
13. Fridlyander I. N., Dobromyslov A.V., Tkachenko E.A., Senatorova O.G., *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*, 2005, No. 7, pp. 17-23 [in Russian].
14. Senatorova O.G., Fridlyander I.N., Molostova I.I., Uksusnikov A.N., Krasova, *Summary of Conference Proceedings "Aluminium of Two Thousand"*, Italy, 2007, p. 58[in English].
15. Senatorova O.G., Sukhikh, A.Yu., Sidelnikov, V.V., Matviyenko S.V., *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2002, No. 4, pp. 28-33 [in Russian].
16. Molostova I.I., Fridlyander I.N., Senatorova O.G., Sukhikh A.U. *Summary of Conference Proceedings "Aluminium of Two Thousand"*, Italy, 2007, p. 54 [in English].
17. Shcheretskyi O.A. *Teoretychni ta tekhnolohichni osnovy oderzhannia lytykh zahotovok iz kompozytsiynykh materialiv na osnovi aliuminiu ta tsyrkoniiu z dyspersnyimi chastynkami* (Theoretical and technological bases of cast billets obtaining from aluminum and zirconium based composite materials with dispersed particles), Doctor's thesis. Kyiv: Physical and Technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine, 2007, 453 p. [in Ukrainian].
18. Kolachev B.A., Livanov V.A., Elagin V.I. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka tsvetnykh metallov i splavov* (Metallurgy and heat treatment of non-ferrous metals and alloys), 2nd ed., Moscow: Metallurgiya, 1981, pp. 10-12 [in Russian].

Одержано 30.01.20

A. M. Verkhovlук, O. A. Shcheretskyi, D. S. Kanibolotsky, V. V. Dovbenko

The influence of technological factors on the properties of high-strength aluminum alloy of the Al-Zn-Mg-Cu system

Summary

Thermodynamic calculations were carried out and technological phase diagrams of the Al-Zn-Mg-Cu system alloy were constructed with the minimum, maximum concentrations of alloying elements and with the maximum possible impurity content. It was found that the S phase (Al_2CuMg) is released at the maximum content of alloying elements in the alloy, which increases the hot cracks formation likelihood. The effect of zinc, which was added to the melt in various ways, on the structure and properties of the Al-Mg-Cu system alloy, is investigated. It has been shown that the superheat temperature and zinc concentration essentially affect the structure and hardness of the alloy. The grain size increases about three times when the melt is overheated to 1100 °C or 1150 °C compared to overheating to 750 °C. In contrast, the dendrite parameter decreases with overheating, although not significantly.

When the melt is heated to a temperature of 1150 °C, the size of the dendritic parameter decreases by 1.16 and 1.47 times in the cast samples into which zinc was introduced by ligature and bell, respectively. The size of the dendrite cell of the cast sample is approximately 25 microns if zinc has been introduced in a vapor state into not overheated melt at 650 °C using a reactor, and the cell size is slightly reduced by 1.1 times to 23 microns, when the melt overheats to 1100 °C.

Keywords: high strength aluminum alloys, phase composition, phase separation temperature, grain, microstructure, hardness.