

Взаимодействие алюминия с легирующими элементами

О.Ю. Бургонова, Н.И. Колягина, Н.В. Мамонов

Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

Аннотация. Рассмотрено влияние легирующих элементов на дисперсионное твердение алюминиевых сплавов, рассмотрены образующиеся упрочняющие фазы. Проанализировано влияние легирующих элементов на температуры ликвидуса и солидуса алюминиевых сплавов различных систем.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, легирующие элементы

Наиболее распространены в качестве легирующих элементов алюминиевых сплавов следующие элементы: медь, магний, марганец, цинк, кремний, железо, никель и литий.

В процессе гомогенизации и горячей обработки давлением твердые растворы легирующих элементов в алюминии, распадаются с образованием тонкодисперсных частиц интерметаллидных фаз, что приводит к повышению прочности сплава. Т. е. происходит, так называемое, структурное упрочнение сплава.

Состав алюминиевых сплавов и их структуру при комнатной температуре наглядно описывает треугольник соотношения компонентов в системе Al–Cu–Mg–Si (рис. 1 б) [1].

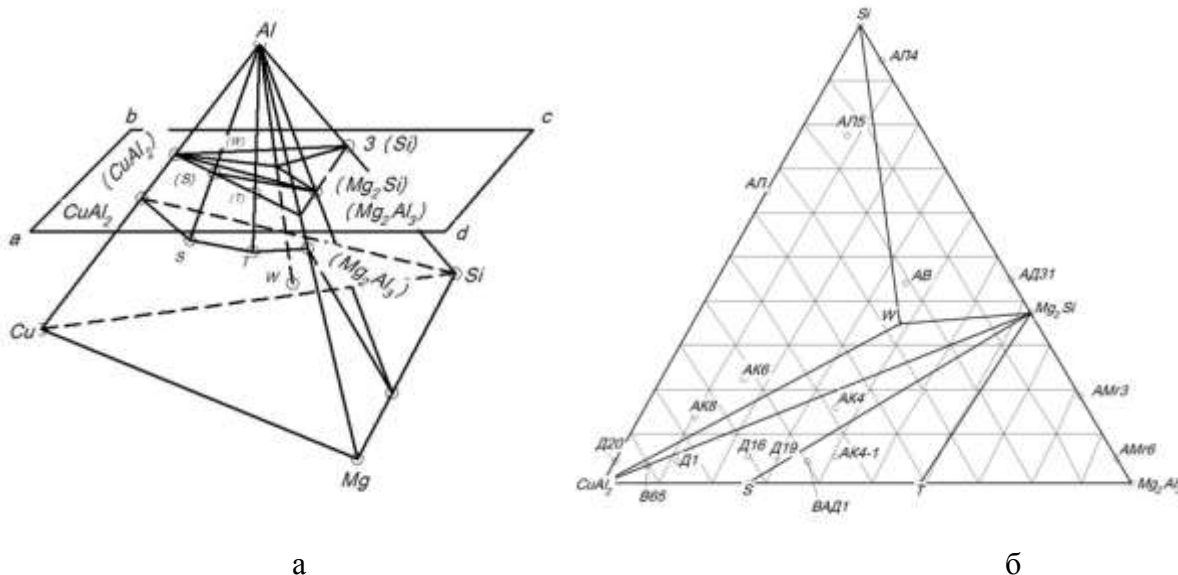


Рис. 1. Тетраэдр четверной системы Al–Cu–Mg–S (а); Треугольник соотношения концентраций и фазового состава сплавов системы Al–Cu–Mg–Si (б)

Данный треугольник представляет собой сечение тетраэдра Al–Cu–Mg–Si плоскостью $abcd$, параллельной треугольнику Cu–Mg–Si вблизи от вершины тетраэдра, соответствующей 100 % Al (рис. 1. а). Плоскость пересекает шесть четырёхугольников, сходящихся к вершине алюминия. Все

четырёхугольники представляют собой сечения плоскостью четырёхгранников, определяющих сосуществующие фазы в системе Al–Cu–Mg–Si. В сплавах этой системы также могут сосуществовать следующие комбинации фаз [1]: Al–Al₂Cu–Si–Al₃Mg₂, Al–Al₂Cu–W–Mg₂Si, Al–Al₂Cu–Mg₂Si–Al₂CuMg, Al–S–Mg₂Si–Al₆CuMg₄, Al–Mg₂Si–Al₃Mg₂ и Al–Al₃Mg₂–Mg₂Si–Si.

Все фазы по их упрочняющему эффекту при термической обработке могут быть расположены в порядке, представленном в таблице 1 [1].

Таблица 1

Упрочняющий эффект фаз присутствующих в алюминиевых сплавах

Суммарный эффект закалки и естественного старения (в убывающем порядке)	Суммарный эффект закалки и искусственного старения (в убывающем порядке)
S (Al ₂ CuMg)	W(Al ₃ Mg ₂)
Al ₂ Cu	S
W	Al ₂ Cu
Mg ₂ Si	Mg ₂ Si

Фазы T (Al₆CuMg₄), Al₃Mg₂, и Si можно считать не дают существенного эффекта упрочнения при термической обработке.

Следует так же учитывать влияние легирующих элементов на температуры начала и конца первичной кристаллизации, так как легирование может понизить или повысить эти температуры, что может привести к пережогу сплава в процессе ТО.

Железо является практически нерастворимым в алюминии элементом, при ничтожно малых его содержаниях в структуре алюминия появляется эвтектика Al+Al₃Fe (рис. 2. а) [1]. Соединение Al₃Fe выделяется в виде игл, играющих роль надразов в металле, снижающих пластические свойства алюминия. Следует отметить и то, что железо снижает коррозионную стойкость алюминия.

Как видно из диаграммы состояния Al–Fe железо поднимает линию солидуса в алюминиевых сплавах до 655 °С.

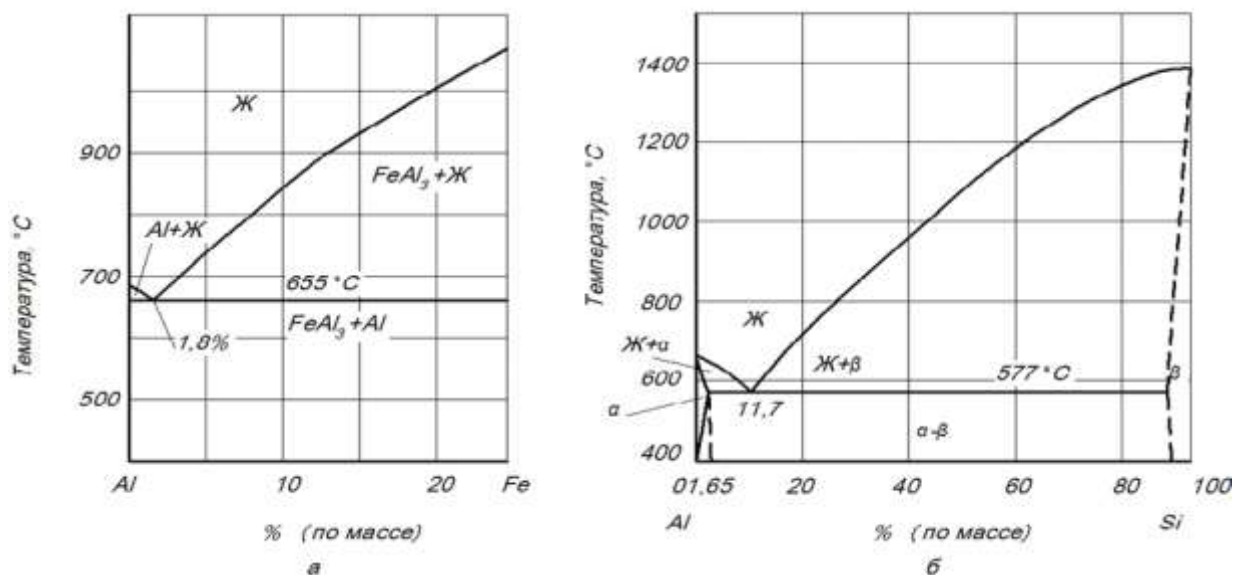


Рис. 2. Диаграммы состояния систем: а – Al–Fe; б – Al–Si

Кремний не вступает с алюминием в химическую реакцию (рис. 2. б) [1] и присутствует в алюминиевых сплавах в виде вторичного твердого раствора. Однако, по своим физическим свойствам кремний близок к химическим соединениям, обладает высокой твёрдостью и хрупкостью, и поэтому пластически не деформируется.

Не смотря на заметную и переменную растворимость, кремний не оказывает упрочняющего действия при термической обработке алюминия. Растворяясь в алюминии кремний, незначительно снижает его пластические свойства, но несколько упрочняет сплав.

Именно железо и кремний оказывают основное влияние механические свойства алюминия. При одновременном их присутствии в алюминии образуются два тройных химических соединения $\alpha(\text{Al-Fe-Si})$ и $\beta(\text{Al-Fe-Si})$ данные соединения практически не растворимы в алюминии, обладают высокой хрупкостью, снижают пластичность и коррозионную стойкость алюминия. Принципиальное отличие этих двух химических соединений заключается в том, что $\alpha(\text{Al-Fe-Si})$ содержит свободный кремний, существенно влияющий на литейные свойства алюминия.

Из-за дендритной ликвации, проявляющейся в условиях реальной кристаллизации, даже небольшие количества свободного кремния вызывают появление эвтектики Al-Si (рис. 2. б), т. е. температура солидуса будет составлять 577 °С, а ликвидуса ~ 600 °С. Появление такого широкого интервала кристаллизации повышает горячеломкость алюминия. Наличие свободного кремния также ухудшает обрабатываемость и свариваемость алюминия, однако, легирование алюминия железом, в количестве, обеспечивающем получение соотношения Fe:S = 1,3–1,5, полностью ликвидирует склонность алюминия к образованию горячих трещин [2].

Марганец (Mn) образует с алюминием ряд соединений – Al_6Mn , и др., а так же повышает линию солидуса до 658,5 °С (рис. 3. а) [1].

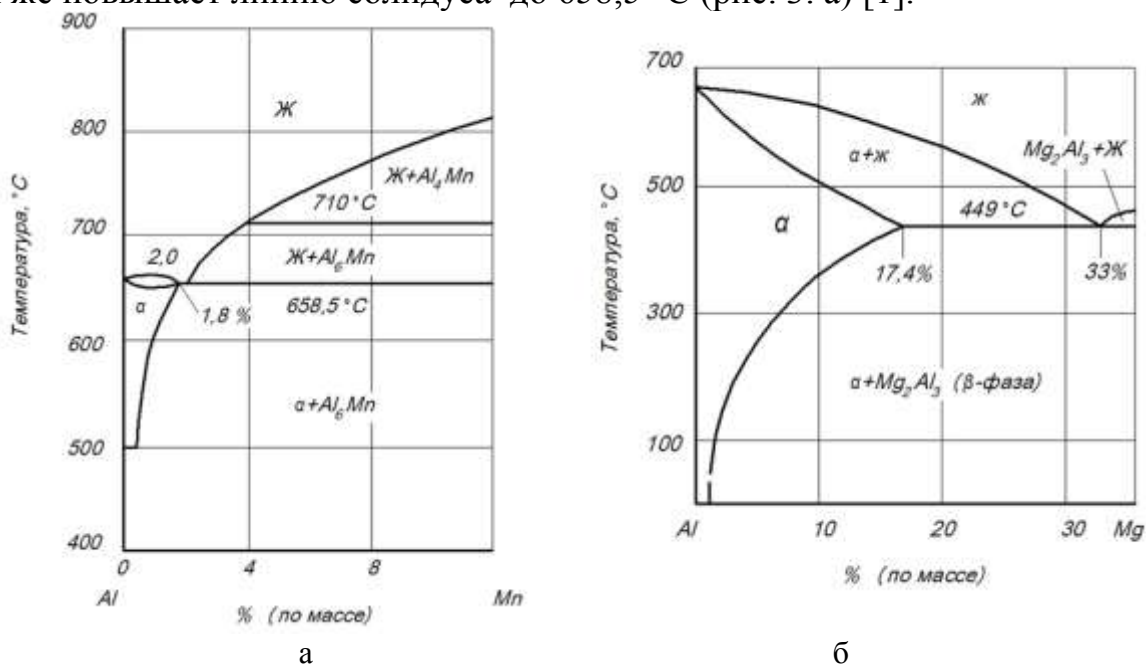


Рис. 3. Диаграммы состояния систем: а – Al–Mn; б – Al–Mg

Как видно для диаграммы состояния Al–Mn имеется ряд особенностей:

- очень короткий вертикальный интервал кристаллизации первичного твёрдого раствора на основе α -фазы, составляющий всего $0,5\text{--}1^\circ\text{C}$;
- большое различие в составе соприкасающихся жидкой и твёрдой фаз, что при неравновесных условиях кристаллизации приводит к сильной ликвации;
- высокая растворимость марганца в алюминии при температуре эвтектики, составляющая $1,4\%$ Mn.

При ускоренном охлаждении вместо фазы Al_6Mn кристаллизуется соединение Al_4Mn , которое при последующих нагревах переходит в стабильное соединение Al_6Mn .

Также марганец оказывает негативное влияние на рост зерна алюминия, так примесь марганца в количестве $\sim 0,05\%$ приводит к появлению аномально крупного зерна в рекристаллизованных листах алюминия. Данное явление обуславливается тем, что скорость диффузии марганца в алюминии очень мала и неоднородность, вызванная внутридендритной ликвацией марганца, устойчиво сохраняется в процессе термообработки, что и определяет высокую склонность к росту зёрен. При применении гомогенизирующего отжига склонность к росту зерна устраняется, так как устраняется дендритная ликвация марганца.

В действительности промышленные сплавы алюминия наряду с марганцем неизбежно содержат также железо и кремний, что делает их многокомпонентными. Эти примеси, в особенности кремний сильно снижают растворимость марганца в алюминии.

Соединение Al_6Mn способно растворять в себе значительное количество железа $\text{Al}_6(\text{MnFe})$. При этом атомы железа замещают атомы марганца. Фаза $\text{Al}_6(\text{MnFe})$ кристаллизуется в виде крупных пластинчатых кристаллов, снижающих литейные и механические свойства алюминиевых сплавов, и затрудняющие их обработку давлением.

В сплавах Al–Mn с добавками кремния наряду с фазой Al_6Mn и кристаллами Si может присутствовать тройная фаза $\text{T}(\text{Al}_6\text{CuMg}_4)$, образующая скелетообразные кристаллы.

Магний. Как видно из диаграммы состояния представленной на рис. 3. б [1], в системе Al–Mg образуется несколько химических соединений. Наиболее близкое к алюминию из них – β -фаза (Al_3Mg_2), даёт эвтектическую реакцию с твёрдым раствором алюминия при 449°C (рис. 3. б). Растворимость магния в алюминии достаточно высока, и составляет $17,4\%$ Mg при 450°C и около $1,4\%$ Mg при 20°C . Однако, из-за неравновесных условий кристаллизации в сплавах с содержанием около более $5\text{--}6\%$ Mg, могут образовываться эвтектические β -фазы. При гомогенизации выделения β -фазы растворяются и происходит фиксация гомогенной структуры.

Сплавы системы Al–Mg, дополнительно легированные марганцем, могут содержать соединение Al_6Mn . Так же все алюминиевые сплавы неизбежно содержат кремний, в связи, с чем в структуре сплавов типа Al–Mg

может присутствовать силицид кремния Mg_2Si . При добавлениях в сплав железа, марганца и кремния возможно образование соединения $AlFeSiMn$.

Магний оказывает положительное влияние на прочностные характеристики алюминия [1]. Сплавы содержащие <8 % Mg термически не упрочняются, лишь при содержании >8 % Mg сплавы системы Al–Mg могут упрочняться в результате ТО. Не смотря на это, деформируемые сплавы с содержанием более 6 % Mg не применяют, так как такая концентрация данного элемента резко ухудшает коррозионную стойкость.

Сильное влияние на свойства сплавов системы Al–Mg оказывают ничтожно малые количества натрия [3]. Натрий может переходить в расплав из криолитсодержащих флюсов, при этом натрий практически не растворяется в жидком и твёрдом алюминии. Негативный эффект от присутствия натрия, заключается в том, что при кристаллизации натрий оттесняется растущими ветвями дендритов в междендритные пространства, из-за чего в них создаются обогащённые натрием участки. Эти прослойки из практически чистого натрия имеют температуру плавления – 96 °С, что приводит к горячеломкости алюминиевого сплава.

Натрий можно нейтрализовать кремнием, образуя тройное соединение $Al_xSi_yNa_z$ с достаточно высокой температурой реакции с сопутствующими фазами. Однако, в сплавах с большим содержанием магния отсутствует свободный кремний, так как он связывается в соединение Mg_2Si . Поэтому сплавы системы Al–Mg обладают наибольшей чувствительностью к примеси натрия.

Медь, как и магний, образует упрочняющие фазы с алюминием, поэтому медь является одним из главных легирующих элементов, определяющим природу сплавов. Медь оказывает положительное влияние на жаропрочность алюминиевых сплавов за счёт образования θ -фазы (Al_2Cu) и S-фазы (Al_2CuMg) в сплавах системы Al–Cu–Mg, достаточно устойчивых и не склонных к коагуляции при повышенных температурах (рис. 4. а) [1].

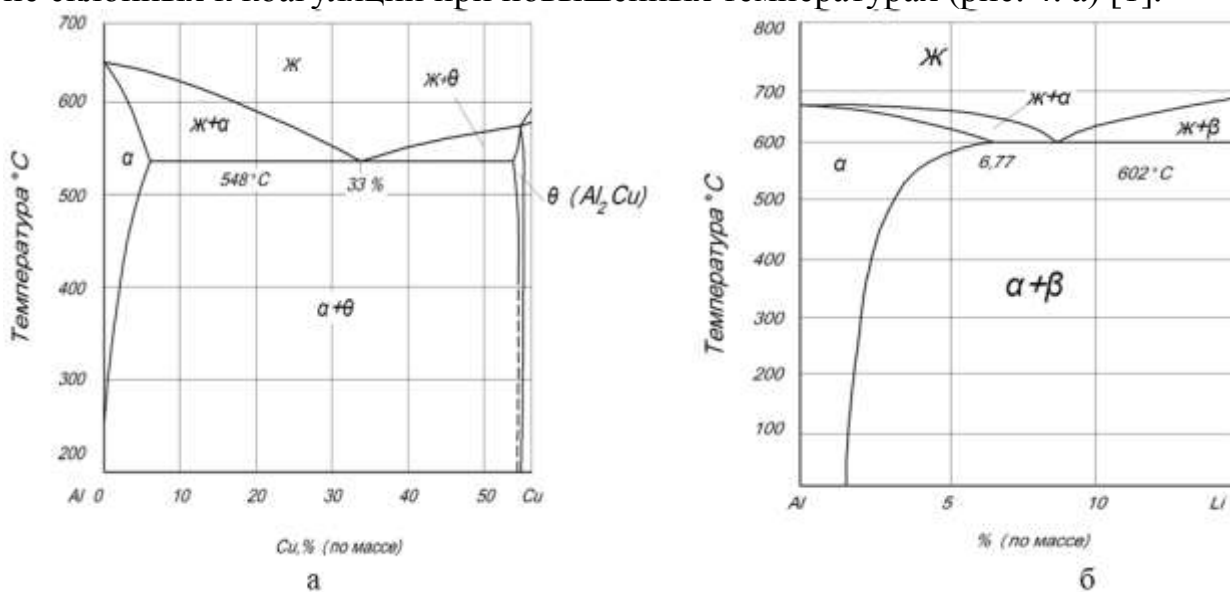


Рис. 4. Диаграммы состояния систем: а – Al–Cu; б – Al–Li

Литий достаточно давно вошёл в число легирующих компонентов алюминиевых сплавов. Внешний вид диаграммы состояния Al–Li говорит о том, что легирование алюминиевых сплавов литием положительно влияет на их свойства (рис. 4. б) [1]. Присутствие лития так же повышает температуру солидуса алюминиевого сплава до 602 °С.

Сильное изменение растворимости лития в алюминии с изменением температуры служит основой для упрочнения двойных сплавов термообработкой, упрочняющей фазой выступает соединение AlLi. Так сплавы, содержащие >3 % Li действительно упрочняются закалкой и старением, однако эффект от упрочнения невелик, кроме того сплавы такого типа очень сильно окисдируют на воздухе. Поэтому больший интерес представляет введение лития в алюминиевые сплавы в сочетании с другими легирующими элементами.

Наиболее интересными являются сплавы систем Al–Cu–Li и Al–Mg–Li, так как растворимость меди и лития в алюминии значительно увеличивается с возрастанием температуры (рис. 4.), к тому же в равновесии с твёрдым раствором α , кроме двойных фаз $\Theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ и C, дополнительно образуются три трёхкомпонентных химических соединения: $T_b(\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_4\text{Li})$, $T_1(\text{Al}_2\text{CuLi})$, $T_2(\text{Al}_6\text{CuLi}_3)$ [1].

Исходя из того, что фаза $T_1(\text{Al}_2\text{CuLi})$ по составу напоминает фазу $S(\text{Al}_2\text{CuMg})$, в системе Al–Cu–Mg, можно предположить, что литий взаимодействует с алюминием и медью аналогично магнию.

Любая из вышеперечисленных тройных фаз может играть роль упрочняющей фазы, поскольку все они имеют переменную растворимость в алюминии. В системе Al–Mg–Li образуются аналогичные фазы, упрочняющими при термообработке выступаю фазы – S (Al_2CuMg) и AlLi.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о том, что для предупреждения пережога, во время термической обработки, следует контролировать процентное содержание легирующих элементов в алюминиевых сплавах. Особое внимание следует обращать на медь и магний, так как их присутствие снижает температуру солидуса алюминиевых сплавов.

Библиографический список

1. *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов.*/ Колачев Б. А., Ливанов В. А., Елагин В. И. Москва: «Металлургия», 1972. 480 с.
2. *Пром. алюминиевые сплавы: справ.*/ Алиева С. Г., Альтман М. Б., Амбарцумян С. М. и др. 2-е изд., перераб. и доп.– Москва: «Металлургия», 1984. 528 с.
3. *Цветное литье; Справочник*/Н. М. Галдин, Д. Ф. Чернега, Д. Ф. Иванчук и др.; Под общ. ред. Н. М. Галдина. – Москва: «Машиностроение», 1989. 528 с.: ил. (Технология литейного производства).