

В.В. Агалаков, М.Н. Игнатов, Л.В. Никулин, С.Ю. Пушкарёв

Пермский государственный технический университет,
«АВИСМА» филиал ОАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА», г. Березники

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТЕПЛОПРОЧНОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Mg–Al–Si, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ОТЛИВОК АВТОМОБИЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ

Обсуждается проблема необходимости разработки и внедрения в отечественную автомобилестроительную промышленность магниевых сплавов нового поколения. Приведен состав специального сплава AS31HP для литья под давлением моторных деталей, работающих при повышенных температурах. Для прогнозирования процесса кристаллизации сплава построены политермические разрезы тройной диаграммы состояния «магний–алюминий–кремний» и изотермические сечения с указанием фазового состава при температурах 600, 450 и 300 °С. Теоретические результаты подтверждены результатами исследования структуры реальных отливок, отлитых под давлением из сплава Mg–3%Al–1%Si. Выполнены количественные расчеты доли структурных составляющих, показывающие возможность формирования в отливке пространственного каркаса тугоплавкой эвтектики, что приводит к увеличению сопротивляемости сплава деформации под нагрузкой при повышенных температурах.

Литье под давлением магниевых сплавов является оптимальным технологическим процессом изготовления многих автомобильных деталей. Чистота поверхности и минимальный объем механической обработки отливок в сочетании с превосходной обрабатываемостью резанием, малым удельным весом, высокой демпфирующей способностью и стойкостью магния в топливных и масляных средах предполагают более широкое использование данной технологии в автомобилестроении.

В настоящее время почти 90% выпускаемых магниевых сплавов потребляется автомобильной промышленностью, причем в течение последних 15 лет ежегодный рост потребления составлял в среднем 12%. Если данная тенденция не изменится, то в ближайшем будущем автомобильная промышленность по объему использования магния выйдет на первое место, опередив алюминиевую промышленность. Между тем российские производители не используют магний в конструкциях отечественных автомобилей. Автостроительные предприятия РФ не владеют технологией литья под давлением сплавов на основе магния. Существующая номенклатура магниевых сплавов, отливаемых под давлением, крайне ограничена. Необходимо создание специализированных сплавов,

технологичных при литье под давлением и одновременно пригодных для изготовления моторных деталей, работающих при повышенных температурах.

Специалистами «АВИСМА» (филиал ОАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА») разработан сплав нового поколения AS31HP для производства методом литья под давлением отливок деталей двигателя и трансмиссии. Состав сплава защищен патентом Российской Федерации [1] и патентом США [2]. Сплав AS31HP обнаруживает лучшее сопротивление ползучести в условиях длительной эксплуатации при температуре 150 °С по сравнению с широко используемым за рубежом сплавом AZ91D [3] и отечественным сплавом МЛ5 [4]. Целью настоящей работы являлось изучение процесса кристаллизации, особенностей формирования структуры и, соответственно, выяснение механизма повышенной жаропрочности сплава AS31HP. Химический состав сплава согласно [1, 2] следующий: магний – основа; алюминий 2,5–3,4%; кремний 0,8–1,1%; марганец 0,24–0,34%; цинк 0,11–0,25%. Основные компоненты – алюминий и кремний – определяют положение сплава на концентрационном треугольнике тройной системы Al–Mg–Si. В справочнике [5] обстоятельно прокомментирована диаграмма состояния тройной системы Al–Mg–Si в той ее части, которая прилегает в углу алюминия. Однако в области сплавов, богатых магнием, ни вертикальных разрезов диаграммы, ни изотермических сечений при разных температурах не приведено.

Анализ процесса кристаллизации и определение фазового состава при комнатной температуре проводили для сплава Mg–3%Al–1%Si. Для анализа выполнили построение политермических и изотермических разрезов тройной диаграммы Mg–Al–Si. Процедуру построения осуществили, используя пространственную диаграмму, полученную совмещением двойных диаграмм Mg–Si, Mg–Al и Al–Si с концентрационным треугольником согласно рекомендациям монографии М.В. Захарова [6]. Разрезы были построены с учетом того, что при литье под давлением магниевых сплавов двойной системы Mg–Al растворимость алюминия в магнии практически постоянна и равна 1%, а в сплавах двойной системы Mg–Si предельная растворимость кремния в магнии очень мала, поэтому ей можно пренебречь.

Система Mg–Al–Si является сложной, так как в ней присутствуют три устойчивых химических соединения (Mg_2Si , $\gamma-Mg_{17}Al_{12}$, $\beta-Al_3Mg_2$). Методом сингулярной триангуляции с помощью квазибинарных разрезов (Mg_2Si –Al, Mg_2Si – β , Mg_2Si – γ), обладающих свойствами двойных диаграмм состояния эвтектического типа, сложную систему Mg–Al–Si разбили на четыре простые эвтектические системы, каждая из которых может служить объектом самостоятельного изучения [6].

Фигуративная точка опытного сплава AS31HP принадлежит простой эвтектической системе Mg– Mg_2Si – γ (рис. 1), имеющей три двойных эвтекти-

ки e_2 ((Mg)+Mg₂Si), e_7 ((Mg)+ γ), e_9 (Mg₂Si+ γ) и одну тройную эвтектику E_4 ((Mg)+Mg₂Si+ γ -Mg₁₇Al₁₂).

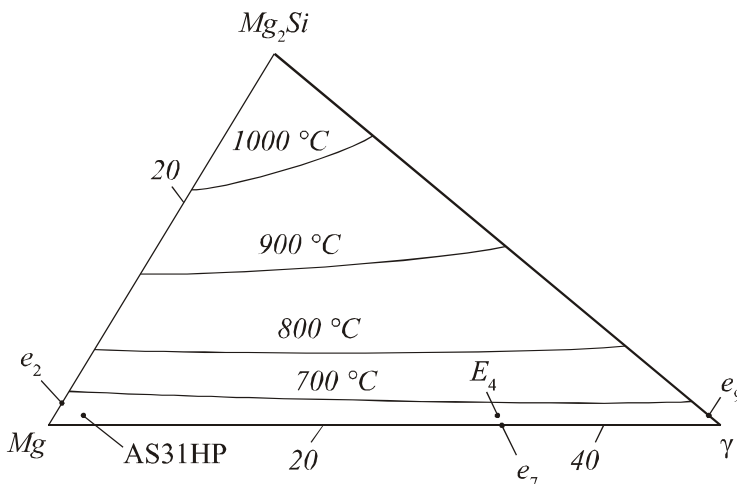


Рис. 1. Простая система Mg–Mg₂Si– γ эвтектического типа: e_2 – двойная эвтектика (Mg)+Mg₂Si; e_7 – двойная эвтектика (Mg)+ γ ; e_9 – двойная эвтектика γ +Mg₂Si; E_4 – тройная эвтектика (Mg)+ γ +Mg₂Si; γ -Mg₁₇Al₁₂

Характерной особенностью данной системы является то, что точка тройной эвтектики E_4 очень близко расположена к точке двойной эвтектики e_7 , принадлежащей двойной системе Mg–Al. Это вызвано тем, что крутопадающая поверхность ликвидуса высокотемпературной фазы Mg₂Si соединяется по линии двойной эвтектики (Mg)+Mg₂Si с поверхностью ликвидуса Mg вблизи концентрационной оси Mg–Al.

Основываясь на процессах кристаллизации типичных сплавов, принадлежащих простой тройной эвтектической системе, и с учетом среднего содержания алюминия и кремния в сплаве AS31HP построили два политермических разреза при постоянном содержании алюминия 3% и кремния 1% (рис. 2), а также три изотермических разреза при температурах 600, 450 и 300 °C (рис. 3).

Теоретическое соотношение объемных долей структурных составляющих в сплаве находили по правилу рычага, используя измерения длин соответствующих отрезков на фрагменте тройной диаграммы (рис. 4). Относительное весовое количество (ОВК) фазовых составляющих также определяли по правилу рычага (рис. 5). Для проверки результатов теоретического анализа процесса кристаллизации опытного сплава AS31HP получили литьем под давлением образцы состава Mg–3%Al–1%Si. На поперечном срезе образца приготовили шлиф и выявили структуру сплава. Соотношение структурных составляющих в микроструктуре образца определяли методом секущих [9].

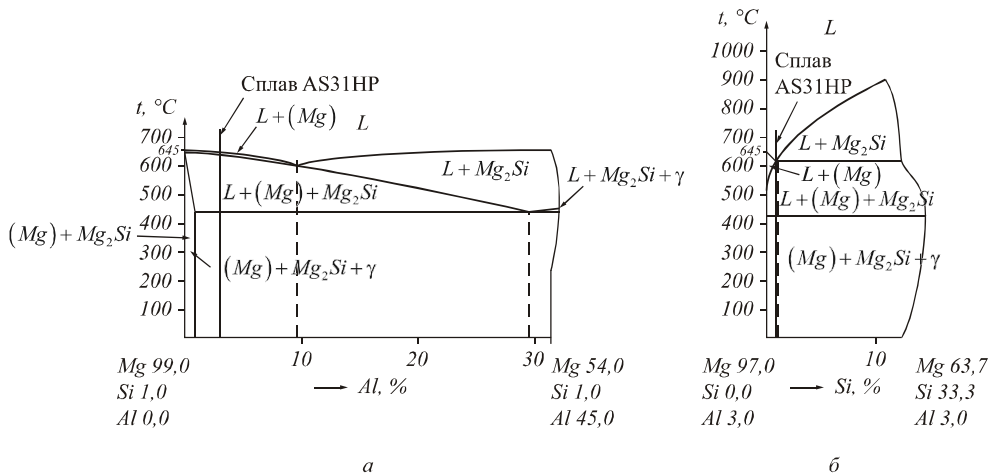


Рис. 2. Политермические разрезы диаграммы Mg–Mg₂Si–γ при постоянном содержании кремния 1% (а) и алюминия 3% (б)

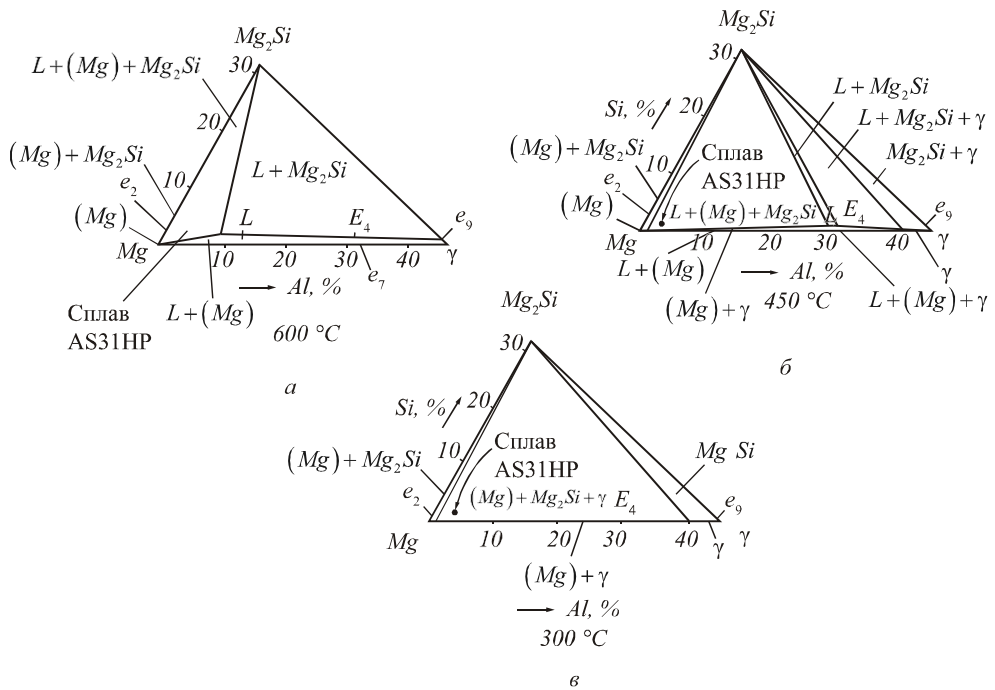


Рис. 3. Изотермические разрезы диаграммы состояния Mg–Mg₂Si–γ при температурах 600 (а), 450 (б) и 300 °C (в)

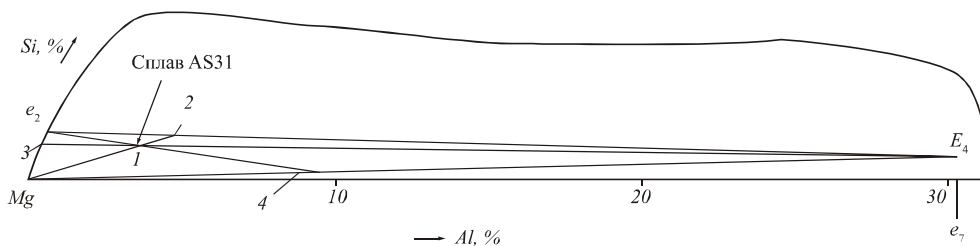


Рис. 4. Фрагмент тройной диаграммы Mg–Al–Si, использованный для расчета относительного весового количества структурных составляющих в сплаве AS31HP

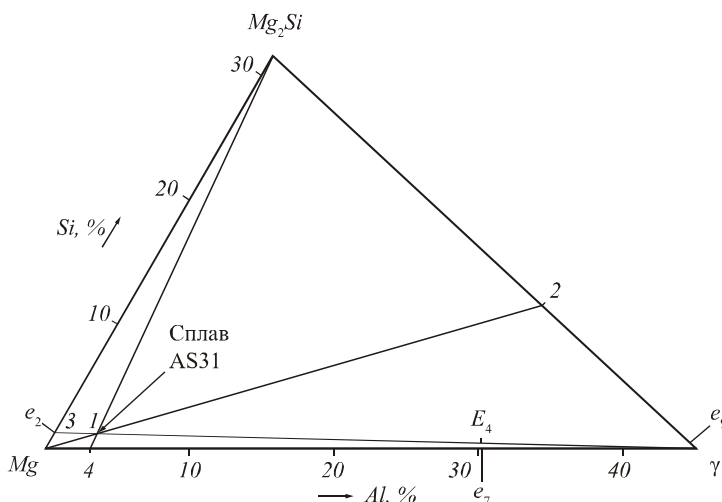
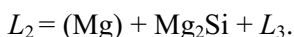


Рис. 5. Фрагмент тройной диаграммы Mg–Al–Si, использованный для расчета относительного весового количества фазовых составляющих в сплаве AS31HP

Используя политермический разрез (рис. 2, а), проследим последовательность кристаллизации сплава с содержанием основных легирующих компонентов: магний – основа; алюминий 3%; кремний 1%. Процесс охлаждения сплава начинается от температуры заливки – 700 °С до температуры ликвидус сплава 645 °С. Ниже 645 °С происходит выпадение первичных кристаллов твердого раствора на основе магния (Mg) по реакции, которую можно записать следующим образом



При этом состав исходного расплава L_1 изменяется, и жидкий остаток приобретает, соответственно, состав L_2 . При достижении температуры 638 °С начинается процесс распада жидкого раствора состава L_2 , т.е. кристаллизация двойной эвтектики по реакции



Эвтектическая реакция (2) кристаллизации двойной эвтектики в тройной системе протекает в интервале температур 638–435 °С, при этом окончательный состав жидкого остатка становится равным L_3 . Процесс завершается кристаллизацией тройной эвтектики



К такой же последовательности процесса кристаллизации можно прийти, анализируя разрез на рис. 2, б.

С целью уточнения типа кристаллов, выпадающих в процессе затвердевания, провели построение изотермических разрезов при температурах 600, 450 и 300 °С (рис. 3). Плоскость, проведенная на горизонте 600 °С, в магниевом углу диаграммы проходит под поверхностью ликвидус, не пересекая ее (рис. 3, а). Поэтому в магниевом углу на изотермическом разрезе нет следов сечения поверхности ликвидус, какие наблюдаются в районе вершины алюминия [5]. Имеют место узкие области выделения первичных кристаллов (Mg) и двойной эвтектики (Mg)+Mg₂Si, а также области фазовых составов $L+(\text{Mg})+\text{Mg}_2\text{Si}$ и $L+(\text{Mg})$. Сплав AS31HP принадлежит области $L+(\text{Mg})+\text{Mg}_2\text{Si}$.

Фазовый состав сплавов, принадлежащих магниевому углу при температуре 450 °С, не изменяется, за исключением появления фазовой области двойной эвтектики (Mg)+ γ -Mg₁₇Al₁₂ (рис. 3, б).

Фазовый состав тройных сплавов в магниевом углу диаграммы при температуре 300 °С представлен на рис. 3, в. Конодный треугольник соответствует трехфазной области (Mg)+Mg₂Si+ γ -Mg₁₇Al₁₂. Области двухфазного состояния (Mg)+Mg₂Si и (Mg)+ γ -Mg₁₇Al₁₂ в значительной степени вырождены, так как выклинились при охлаждении и занимают очень узкие промежутки. Причиной этого явления служит резкое снижение растворимости алюминия в магнии в присутствии кремния, а также незначительная растворимость кремния в магнии [8]. Сплав AS31HP принадлежит трехфазной области (Mg)+Mg₂Si+ γ -Mg₁₇Al₁₂.

Для экспериментальной проверки выводов, полученных теоретическим анализом, исследовали структуру сплава AS31HP. Образцы с размерами рабочей части 50×20×3 мм отливали на машине литья под давлением с холодной горизонтальной камерой прессования. Шлифы приготовили на поперечном сечении образцов. Характерная структура сплава Mg – 3% Al – 1% Si, отлитого под давлением, представлена на рис. 6.

В микроструктуре сплава AS31HP отчетливо наблюдаются светлые дендриты первичных кристаллов твердого раствора. Дендриты практически полностью окружены двухфазной эвтектической составляющей, строение которой хорошо видно при увеличении ×225. В промежутках между двухфазной эвтектической составляющей вкраплены темные участки, относящиеся к выделениям тройной эвтектики. Строение тройной эвтектики при данном

увеличении неразличимо – тройная эвтектика кристаллизуется в дисперсной форме и при травлении выглядит как темное поле. Это позволило при металлографическом анализе достаточно точно отличать колонии двойной эвтектики от участков тройной.

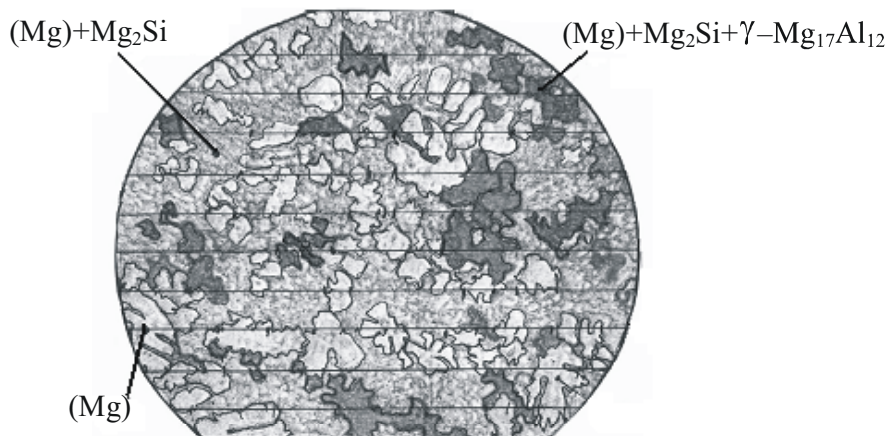


Рис. 6. Микроструктура образцов сплава AS 31HP, полученных литьем под давлением: (Mg) – первичные дендриты твердого раствора на основе магния; (Mg)+Mg₂Si – «каркас» из двойной эвтектики (светлое поле); (Mg)+Mg₂Si+γ-Mg₁₇Al₁₂ – включения тройной эвтектики (темные поля) (увеличение ×225)

С целью определения вклада структурных составляющих и образующих их фаз в формирование строения сплава необходимо дать соответствующие количественные оценки. Выполним расчет долей структурных составляющих – дендритов твердого раствора, двойной и тройной эвтектик. Для этого на концентрационном треугольнике тройной диаграммы Mg–Al–Si построим конодный треугольник с вершинами Mg–E₄–e₂ (см. рис. 4). Точкой *1* обозначим положение сплава AS31HP внутри конодного треугольника. Точку E₄ соединяем с точкой *1* прямой и продолжая прямую до пересечения со стороной концентрационного треугольника Mg–Si, получим точку 3. Аналогично стоим линии Mg–2 и e₂–4.

Пользуясь «правилом рычага» [6], определили ОВК дендритов твердого раствора:

$$\text{ОВК}(\text{Mg}) = (1-2) \cdot 100\% / (\text{Mg}-2) = 24,1\%.$$

Здесь (1–2) и (3–2) – расстояние между точками 1, 2 и 3 в выбранном нами масштабе чертежа. Соответственно, относительное весовое количество тройной эвтектики E₄ равно:

$$\text{ОВК } E_4 = (3-1) \cdot 100\% / (3-E_4) = 10,3\%.$$

Тогда относительное весовое количество двойной эвтектики

$$\text{ОВК } e_2 = 100 - 24,1 - 10,3 = 65,6\%.$$

Аналогичным образом определим относительное весовое количество структурообразующих фаз. Для этого построим конодный треугольник с вершинами, соответствующими местоположениям следующих фаз: Mg, Mg₂Si и γ -Mg₁₇Al₁₂. Фрагмент конодного треугольника представлен на рис. 5. От вершины Mg₂Si и вершины γ -Mg₁₇Al₁₂ через точку I проведем прямые до пересечения с противоположными сторонами конодного треугольника. Проведем аналогичный расчет по правилу рычага.

$$\text{ОВК } \gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12} = (4-I) \cdot 100\% / (4-\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}) = 7,39\%,$$

$$\text{ОВК Mg}_2\text{Si} = (I-5) \cdot 100\% / (5-\text{Mg}_2\text{Si}) = 2,57\%,$$

$$\text{ОВК } \delta\text{-Mg} = 100 - 7,39 - 2,57 = 90,04\%.$$

Сопоставим полученные расчетным путем результаты определения долей структурных составляющих с реальными данными, полученными в эксперименте. Применяя линейный метод, определили объемные доли твердого раствора и тройной эвтектики в микроструктуре сплава на шлифе образца, отлитого под давлением. Статистической обработкой экспериментальных результатов с исключением резко отклоняющихся значений вычислили доверительные интервалы определяемых величин. Результаты этого определения (совместно с предыдущими данными) приведены в табл. 1. Как показало сравнение, экспериментальные данные отличаются от данных расчета по диаграмме только в пределах разброса измерений в проведенных сериях, что свидетельствует от достоверности результатов опыта.

Таблица 1

Соотношение объемных долей фаз и структурных составляющих в сплаве AS31HP, отлитого под давлением, %

Данные	Фаза (Mg)	Фаза Mg ₂ Si	Фаза γ -Mg ₁₇ Al ₁₂	Дендриты (Mg)	Двойная эвтектика	Тройная эвтектика
Расчет по диаграмме	90,04	2,57	7,39	24,1	65,6	10,3
Экспериментальное определение	—	—	—	27,8 ± 9,6	62,9*	9,3 ± 2,8

* Количество двойной эвтектики, определенное из эксперимента: 100 – 27,8 – 9,3 = 62,9%.

Полученная информация о долях структурных составляющих в сплаве для объяснения особенностей его свойств при повышенных температурах необходима, но недостаточна. Требуется также информация о свойствах образующих их фаз (табл. 2).

Таблица 2

Физические и механические свойства фаз в магниевых сплавах

Фазы	$\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$	Mg_2Si
Температура плавления, °С	437	1085
Микротвердость, кгс/мм ² :		
при 20 °С	227	457
при 300 °С	90	320
при 400 °С	43	210

Как показывают результаты замеров, микротвердость фазы Mg_2Si вдвое превосходит микротвердость фазы $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ при комнатной температуре; при нагреве до температуры 400 °С разупрочнение силицида магния происходит в два раза, тогда как разупрочнение γ -фазы – в пять раз [10]. На основании данных по измерению микротвердости фазу $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ авторы работы [11] считают нежаропрочной. Не менее важно также сопоставление свойств эвтектических структурных составляющих, образованных данными фазами (табл. 3).

Таблица 3

Температуры плавления двойных и тройной эвтектик в системе Mg–Al–Si

Эвтектика	$\delta\text{-Mg}+\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$	$\delta\text{-Mg}+\text{Mg}_2\text{Si}+\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$	$\delta\text{-Mg}+\text{Mg}_2\text{Si}$
$T_{\text{плавл.}}$, °С	437 [12]	435 [7]	637,6 [8]

Таким образом, интерметаллидные фазы не только существенно отличаются по свойствам, но и при кристаллизации формируют эвтектики с различными температурами плавления.

Выполнены сравнительные испытания опытного сплава и сплава AZ91D, который широко применяется для литья под давлением зарубежными автостроительными фирмами. Для сравнения выбраны механические свойства сплавов при температуре 150 °С, а также показатели ползучести при данной температуре, нагрузке 45 МПа в течение 50 и 100 ч. Полученные данные по прочности и пластичности сплавов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Механические свойства образцов магниевых сплавов, отлитых под давлением при температуре 150 °С

Сплавы	AZ91D	AS31HP
Предел прочности, МПа	135 / 110	170 / 170
Предел текучести, МПа	103 / 81	130 / 130
Относительное удлинение, %	10,0 / 10,5	8,0 / 9,0
Относительное сужение, %	14,0 / 15,0	12,0 / 13,6

Испытания на ползучесть, выполненные на машине АИМА и выраженные в процентах деформации образцов, показали преимущество опытного сплава (табл. 5).

Сплавы	AZ91D	AS31HP
Время испытания 50 ч	0,175	0,140
Время испытания 100 ч	0,260	0,151

Приведенные данные показывают, что формирование структурных составляющих сплава происходит из неравноценных по своим физическим свойствам фаз. Обратим внимание на постадийную последовательность кристаллизации, изложенную выше. В частности, образующихся на первой стадии процесса кристаллов (Mg), взвешенных в маточном расплаве, недостаточно для образования из них непрерывного твердого каркаса этой фазы в объеме отливки. На третьей стадии имеет место кристаллизация тройной эвтектики на готовых подложках закристаллизовавшейся двойной эвтектики. Данный процесс связан с уже имеющимися поверхностями раздела жидкой и твердой фаз, и его развитие естественно ограничено объемами остаточной жидкости между колониями двойной эвтектики.

Таким образом, возможность образования в объеме отливки непрерывного каркаса твердой фазы с наиболее высокой вероятностью следует соотнести со второй стадией охлаждения и затвердевания сплава. В процессе кристаллизации колонии двойной эвтектики соприкасаются, сталкиваются, на участках контакта возникает схватывание, и в результате в объеме отливки формируется пространственный кристаллический каркас. Не вызывает сомнения, что возникающий каркас далек от совершенства: имеются места нестыковки, пробелы, несплошности. Тем не менее «несущая конструкция» в литом изделии из сплава AS31HP состоит из каркаса двойной эвтектики, при этом мягкие и нежаропрочные фазы и структурные составляющие заключены внутри этого каркаса.

Сделаем следующие выводы:

1. Для анализа последовательности процесса кристаллизации сплава AS31HP построены политермические разрезы и изотермические сечения тройной диаграммы Mg–Al–Si. Проведены количественные расчеты удельной доли структурных составляющих в опытном сплаве, показавшие, что преобладающую долю в структуре занимает двойная эвтектика (Mg)+Mg₂Si.

2. Установлено, что в структуре реальной отливки, полученной литьем под давлением из сплава AS31HP, количество и пространственное расположение двойной эвтектики достаточно для образования непрерывного каркаса в теле отливки.

3. Повышенное сопротивление ползучести сплава AS31HP объясняется лучшим сопротивлением деформации пространственного каркаса из наиболее тугоплавкой в данной системе эвтектики.

Список литературы

1. Сплав на основе магния и метод его получения: пат. Рос. Федерация С22С 23/02 1/03 / В.В. Тетюхин, В.В. Агалаков, Л.Ф. Карнаухова, С.Ю. Пушкарёв. № 2218438, опубл. 10.12.2003, заявл. 26.12.2001; заявитель ОАО «АВИСМА». – 5 с.

2. Magnesium Based Alloys and Method for the Production. US № 7.135.079. 2006, B2 Applicant Avisma Titanium – Magnesium Works. RU / W.W. Tetuchin, W.W. Agalakov, L.F. Karnaukhova, S.U. Puskarev.

3. Yu Haipend, Wang Fend, Yu Baiyi, Ma Yongtao. Teshong Zhuzao yi Youse heyin // Cast and Nonferrous Alloys. – 2002. – № 2. – P. 27–29.

4. Сплавы магниевые литейные. Технические условия / ГОСТ 2856–79. – Стандартгиз, 1986.

5. Ternary allous comprehensive compegium of constitutional data and phase diagrams / ed. by G. Effenberg // Vol. 16 Ag–Al–Mg bi Bi–Mg–Zr.; MSI Stuttgart. – Stuttgart, 1999.

6. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. – М.: Металлургия, 1964. – 300 с.

7. Лякишев Н.П., Банных О.А., Рохлин Л.Л. Диаграммы состояния двойных металлических систем. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.

8. Рохлин Л.Л., Пепелян А.Г. Фазовые равновесия в системе Mg–Al–Si в области, богатой магнием // Металлы. – 1988. – № 6. – С. 176–179.

9. Чернявский К.С. Стереология в металловедении. – М.: Металлургия, 1977. – 280 с.

10. Самсонов Г.В., Перминов В.П. Магниты. – М.; Киев: Наукова думка, 1971. – 344 с.

11. Глазов В.М., Вигдорович В.Н. Микротвердость металлов. – М.: Металлургия, 1969. – 248 с.

12. Структуры двойных сплавов: справочник / под ред. М. Хансен, К. Андерко. – М.: Металлургиздат, 1962. – Т. 1. – 608 с.

Получено 15.01.2010