

Wpływ dodatków stopowych na mikrostrukturę i właściwości stopów serii 7xxx

Z. Kwak^{a*}, S. Rządkosz^b, A. Garbacz-Klempka^c, W. Krok^d

^{a-c} Akademia Górniczo-Hutnicza,

Katedra Tworzyw Formierskich, Technologii Formy i Odlewnictwa Metali Nieżelaznych,
ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

^d Zakład Wlewków, Grupa Kęty S.A. w siedzibą Kętach, ul. Kościuszki 111, 32-650 Kęty

*Kontakt korespondencyjny: e-mail: kwakzosa@gmail.com

Otrzymano 20.11.2014; zaakceptowano do druku 12.12.2014

Streszczenie

Celem pracy jest przedstawienie zmienności podstawowych właściwości, takich jak: średniej wielkości ziarna, twardości, wytrzymałości na rozciąganie, granicy plastyczności i wydłużenia stopów aluminium, w zależności od składu chemicznego, w oparciu o stopy serii 7xxx, zgodnie z normą PN-EN 573-3:2013, na wybranych przykładach. Uwagę skupiono przede wszystkim na ocenie jakości wlewków wykonanych ze stopów EN AW-7003 oraz EN AW-7010. Badania i obserwacje prowadzono na próbkach pobranych z wlewków homogenizowanych, o średnicach $\varnothing 224$ i $\varnothing 254$ mm, wykonanych w Zakładzie Wlewków Grupy KĘTY S.A. z siedzibą w Kętach. Badania składu chemicznego, właściwości wytrzymałościowych, makro- oraz mikrostruktury otrzymanych prób przeprowadzono w Centrum Badawczo-Rozwojowym Grupy KĘTY. Uzupełniające badania składu chemicznego i mikrostruktury wykonano w Laboratorium Naukowo-Dydaktycznym Badań Metali, Stopów i Zabytków Metalowych na Wydziale Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, w Katedrze Tworzyw Formierskich, Technologii Formy i Odlewnictwa Metali Nieżelaznych.

Stopy aluminium należą obecnie do szeroko stosowanych tworzyw w różnych gałęziach przemysłu. Ma na to wpływ ciągle doskonalenie procesów rafinacji i modyfikacji. Skład chemiczny analizowanych wlewków mieści się w granicach ujętych normą, co świadczy o właściwym przygotowaniu procesu produkcji. Przeprowadzenie kompletnej analizy jest jednak trudne z powodu równocześnie zmieniających się wielu parametrów procesu produkcyjnego.

Słowa kluczowe: Własności mechaniczne, Badania nieniszczące, Stopy Al-Zn-Mg-Cu, Jakość wlewków

1. Wprowadzenie

Obecnie na rynku dostępna jest szeroka gama materiałów konstrukcyjnych, a inżynierowie stale pracują nad uzyskaniem coraz to nowszych, lepszych materiałów oraz technologii ich produkcji. Wynika to z faktu, iż wymagania odbiorców stawiane własnościom użytkowym nieustannie rosną. Wzrasta popyt na produkty wysokiej jakości, zapewniające bezpieczeństwo

użytkowania [1]. Stopy aluminium należą do szeroko stosowanych tworzyw w różnych gałęziach przemysłu. Przy ich użyciu można zaprojektować wytrzymałe, a zarazem lekkie konstrukcje. Aluminium jest metalem stosunkowo nowym, jednak przez wzgląd na swoje właściwości ma duże znaczenie przemysłowe, a jego rola w rozwoju techniki stale rośnie. Pośród metali nieżelaznych to właśnie aluminium zajmuje czołowe miejsce - przed miedzią - zarówno przez wzgląd na wielkość produkcji, jak

również znaczenie w gospodarce światowej. Czyste aluminium posiada niskie właściwości wytrzymałościowe, dlatego też w technice stosuje się stopy na osnowie Al, te charakteryzują się połączeniem lekkości, dużej wytrzymałości i odporności na korozję.

Wytworzenie wysokojakościowego wlewka ze stopu Al-Zn-Mg-Cu decyduje o wysokich właściwościach użytkowych wyrobów uzyskiwanych na drodze dalszej przeróbki plastycznej.

Wlewki otrzymane były na drodze półciągnego odlewania. W stopach Al-Zn-Mg-Cu szybkość z jaką rozpoczyna się odlewanie stanowi priorytetową rolę w odniesieniu do możliwych, obserwowanych w przyszłości, wad. Istotne znaczenie w procesie odgrzywa intensywność chłodzenia oraz smarowania. Do głównych przyczyn powstawania wady, przy zastosowaniu tej technologii, zaliczyć można: przegrzanie metalu, zbyt wysoką temperaturę odlewania, zbyt gwałtowny start odlewania, zbyt wysoką prędkość odlewania, niedostosowaną intensywność chłodzenia wlewków czy zbyt wczesne zalanie wlewków wodą po odlaniu. Przez wzgląd na zmieniające się parametry procesu odlewania kluczową rolę odgrywają umiejętności, wiedza i precyzja pracowników hali.

2. Metodyka badań

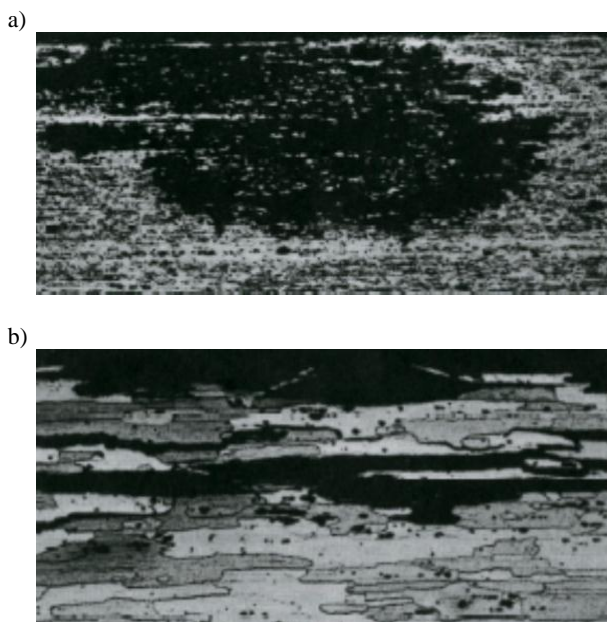
W celu wyznaczenia kierunku analizy zmienności podstawowych właściwości stopów Al-Zn-Mg-Cu w zależności od składu chemicznego dokonano selekcji stopów do obserwacji. W ramach badań przeprowadzono analizę mikrostruktury, składu chemicznego oraz właściwości wytrzymałościowych. Przeanalizowano istnienie wpływu takich pierwiastków jak: Zn, Cu, Mg i Zr.

2.1. Charakterystyka stopów serii 7xxx

Stopy aluminium serii 7xxx należą do stopów odlewanych, przeznaczonych do przeróbki plastycznej oraz poddawanych utwardzaniu wydzieleniowemu. Utwardzanie wydzieleniowe składa się z zabiegów przesycania i starzenia. Przesycanie polega na nagraniu stopu do temperatury powyżej linii solvus- granicznej rozpuszczalności, wytrzymaniu w tej temperaturze oraz gwałtownym ochłodzeniu. W konsekwencji intensywnej zmian temperatury następuje rozpuszczanie cząstek drugiej fazy γ i uzyskanie materiału posiadającego strukturę roztworu stałego α . Szybkość chłodzenia powinna być na tyle duża, aby zahamować proces wydzielenia fazy γ , tym samym zachować strukturę roztworu stałego w temperaturze otoczenia. Drugi z kolei zabieg utwardzania wydzieleniowego to starzenie. Prowadzi się je w temperaturze podwyższonej, lecz znacznie niższej niż tempertaure solvus stopu, bądź w temperaturze otoczenia. Zastosowanie zróżnicowanych parametrów procesu utwardzania wydzieleniowego, dodatkowo połączenie go z odkształceniem na zimno umożliwia kształtowanie właściwości stopów Al-Zn-Mg-Cu w bardzo szerokim zakresie [2].

Stopy Aluminium z Zn, Mg i Cu charakteryzują się podatnością na korozję naprężeniową (ang. SCC - Stress Corrosion Cracking) oraz wykazują dobrą odporność na korozję w sytuacji, w której w składzie nie występuje Cu. Stopy z tej serii, zawierające Cu mają najwyższą wytrzymałość i są wykorzystywane od ponad 50 lat na materiały konstrukcyjne w podstawowych elementach dla

przemysłu lotniczego. Wszystkie stopy aluminium z serii 7xxx posiadają generalnie większą odporność na korozję niż stopy aluminium z serii 2xxx, ale mniejszą, niż stopy aluminium z innych grup, również przeznaczone do przeróbki plastycznej. Na korozję międzykrystaliczną w stopach aluminium z serii 7xxx może też mieć wpływ obróbka cieplna. Przeszarzenie stopu powoduje zmniejszenie siły napędowej dla korozji międzykrystalicznej. W stopach Al-Zn-Mg-Cu występuje między innymi korozja wżerowa i międzykrystaliczna, co zaprezentowane zostało poniżej (rys. 1a i 1b) [3]. Przedstawiono typową korozję wżerową na powierzchni elementu, przeznaczonego dla przemysłu lotniczego, wykonanego ze stopu 7075 w stanie T6-wyrób wyciskany oraz korozję międzykrystaliczną blachy ze stopu 7075, w stanie T6.



Rys. 1. Porównanie morfologii a) korozji wżerowej i b) międzykrystalicznej. Mikrostruktury stopów aluminium, z Zn, Mg i Cu, przeznaczonych do przeróbki plastycznej [3]. Próbki były trawione w odczynniku Keller's i obserwowane przy powiększeniu 200x

2.2. Charakterystyka stopów na bazie osnowy Al- Zn-Mg

Stopy aluminium z dodatkiem cynku, niekiedy również niewielką ilością innych pierwiastków, charakteryzują się wysokimi właściwościami mechanicznymi. Przetrzymanie wlewków po odlaniu, zazwyczaj nawet kilka tygodni, nie powoduje spadku plastyczności, co w znacznym stopniu ułatwia ich obróbkę na zimno. Zawartość magnezu w tych stopach w ilości 0,4-0,8% powoduje, iż ich plastyczność utrzymuje się na stałe wysokim poziomie, nawet po długotrwałym starzeniu. Dodatkowo stopy te nie wykazują kruchości [4].

Cynk tworzy z aluminium układ eutektyczny. Eutektyka występuje w temperaturze 655 K (tj. 382°C) przy koncentracji 95%

Zn. W wyniku reakcji eutektycznej tworzy się roztwór stały aluminium, który zawiera 82,8% Zn oraz roztwór stały cynku, zawierający 1,14% Al. Cynk zdecydowanie wpływa na właściwości mechaniczne i technologiczne aluminium [5].

2.3. Wpływ cyrkonu

Stan nadplastyczny, w stopach aluminium przeznaczonych do przeróbki plastycznej, stwarza możliwość uzyskania elementów o bardzo złożonych kształtach, na drodze jednej operacji technologicznej, dodatkowo, przy niskim naprężeniu, wynikającym z płynięcia materiału. W takim przypadku podstawowym wymogiem dla stopu jest otrzymanie struktury drobnziarnistej, stabilnej w wysokich temperaturach, charakterystycznych dla procesów przeróbki plastycznej. W przypadku wysokowytrzymałych stopów aluminium uzyskanie takiej struktury odbywa się na drodze obróbki termomechanicznej.

Stop w stanie wyjściowym poddawany jest kolejno wyżarzaniu homogenizacyjnemu w temperaturze 470-490 °C, przesycaniu oraz starzeniu (w temperaturze ok. 400 °C przez czas ok. 8 h). Starzenie ma na celu stworzenie w stopie odpowiedniej ilości wydzieleni związków międzymetalicznych MgZn₂, Al₂Cu oraz potrójnych, typu M i T, a także zapewnienie otrzymania osnowy z pewną ilością rozpuszczonych w niej dodatków stopowych. Co więcej, wzrost ziaren powinien być intensywnie hamowany przez odpowiednie czynniki strukturalne, takie jak np. dyspesoidy typu Al₃Zr [6].

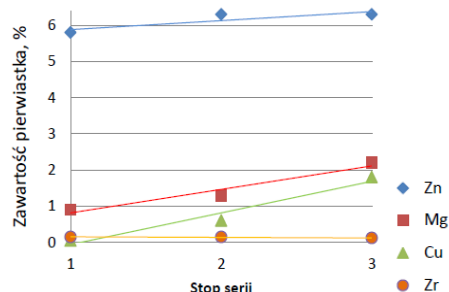
Podczas rekrytalizacji, szczególnie w zakresie temperatur 300-315 °C, stan intensywnego wzrostu ziaren (w stopie 7475) powinien zostać bardzo szybko przekroczony [7].

3. Opis uzyskanych wyników

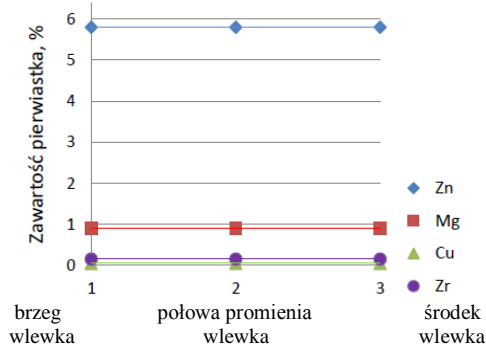
Z każdego wytopu po odlewaniu oraz homogenizacji odcięto plastry z dolnej i górnej części, z dwóch losowo wybranych wlewków. Z każdego wlewka odcięto dwa plastry o grubości 25 mm oraz dodatkowo plaster o grubości 250 mm. Próbkę do analizy po toczeniu wzdłużnym były trawione w 20% wodnym roztworze NaOH przez 30 minut. Próbkę rozjaśniono w 20% procentowym roztworze kwasu azotowego HNO₃.

3.1. Analiza składu chemicznego

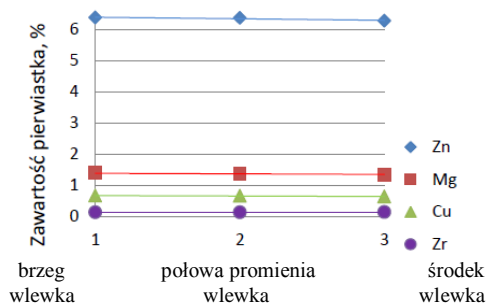
Nie stwierdzono istotnych różnic w rozkładzie analizowanych pierwiastków na przekroju poprzecznym badanych prób. Dwie grupy wlewków mają zbliżony skład chemiczny, natomiast w trzeciej grupie skład jest wyraźnie różny. Dla uporządkowania danych przygotowano schemat prowadzenia wieloczynnikowej analizy (rys. 2-5).



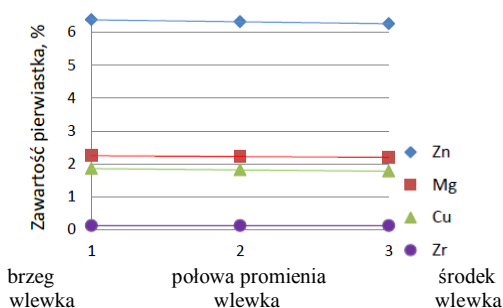
Rys. 2. Zmiana zawartości pierwiastków: Zn, Mg, Cu i Zr w stopach: 1-7003, 2-7003S i 3-7010K



Rys. 3. Wykres zmiany zawartości pierwiastków: Zn, Mg, Cu i Zr wzdłuż średnicy wlewka dla stopu 7003



Rys. 4. Wykres zmiany zawartości pierwiastków: Zn, Mg, Cu i Zr wzdłuż średnicy wlewka dla stopu 7003S

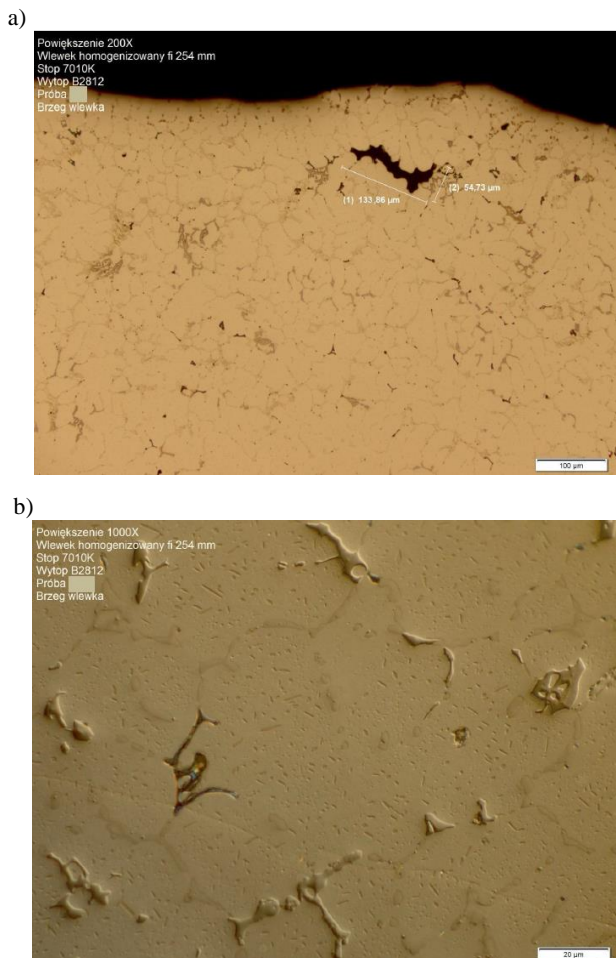


Rys. 5. Wykres zmiany zawartości pierwiastków: Zn, Mg, Cu i Zr wzdłuż średnicy wlewka dla stopu 7010K

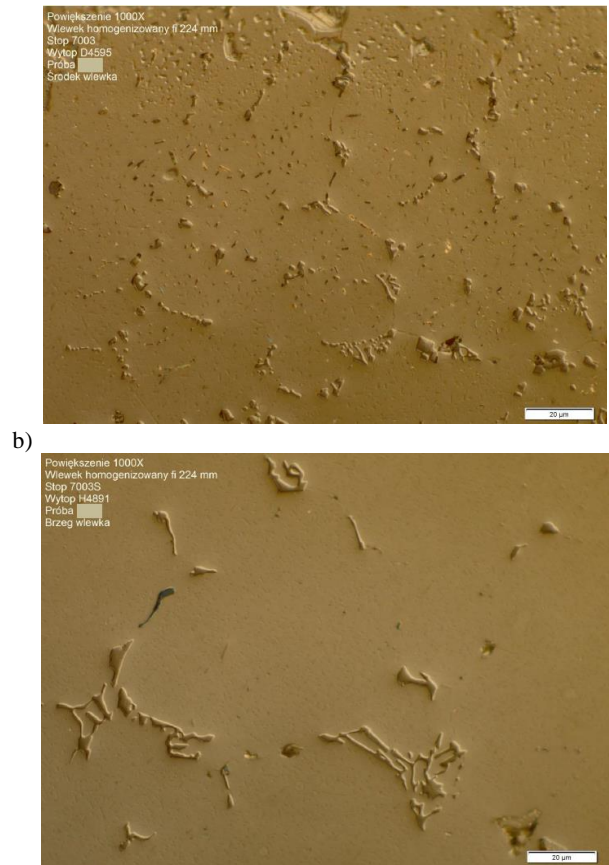
W toku analizy wykazać należy fakt zmiennej zawartości cyrkonu. Przy czym różnice pomiędzy wytopami są bardzo małe. Równocześnie zauważono, iż kolejne wlewki różniły się bardzo wyraźnie zawartością magnezu oraz mniej wyraźniej miedzi.

3.2. Obserwacje mikroskopowe

Stopy aluminium zawierające w swoim składzie Zn, Mg i Cu charakteryzują się podwyższonymi właściwościami wytrzymałościowymi. Na te właściwości ma niewątpliwie wpływ ich makro-, mikro- i substruktura. Ważniejszymi cechami struktury wpływającymi na właściwości wytrzymałościowe stopów są m.in.: wielkość krystalitów, rodzaj, ilość, wielkość i kształt wydzieleni faz międzymetalicznych oraz ich oddziaływanie z roztworem stałym α , trwałość przesyconego roztworu czy rodzaj, ilość i dyspersja faz przejściowych [8]. Efekty badania mikrostruktury zaprezentowane został na rysunkach poniżej (rys. 6 i 7), obserwacje z zastosowaniem kontrastu Nomarskiego.



Rys. 6. Mikrostruktura na przekroju poprzecznym wlewka ze stopu: a) 7010K - widoczna porowatość, b) 7010K



Rys. 7. Mikrostruktura na przekroju poprzecznym wlewka ze stopu: a) 7003, b) 7003S

W mikrostrukturze stopu 7010K (rys. 6a) widoczna jest porowatość, powstała najprawdopodobniej w wyniku przegrzania materiału w czasie procesu homogenizacji. Stosunkowo najmniej wydzieleni i najmniejsze ich rozmiary można odnotować w przypadku stopu 7003. Wynika to z niskiej temperatury przesylenia.

Najmniejsza ilość faz również w przypadku stopu 7003, większe wydzielenia dla 7003S, a dla stopu 7010K wyraźnie dendrytyczna budowa.

Pomiar średniej wielkości ziarna był możliwy dla prób ze stopów 7003 i 7003S. Wyniki badania na przekroju poprzecznym prób zaprezentowano w tabeli 1.

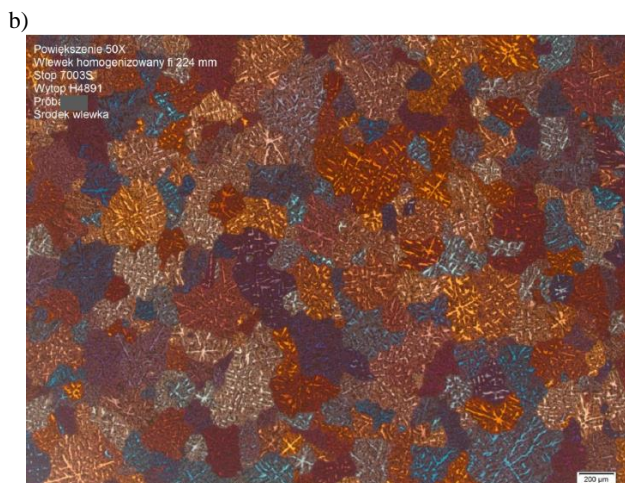
Tabela 1. Wyniki pomiarów średniej wielkości ziarna.

Stop	Nr próby	Liczba G wg normy ASTM E112	Średnia średnica ziarna [μm]
7003	11G	2,25	164,8
	1S	1,99	180,3
7003S	21G	2,21	167,1
	1S	1,86	188,6

Średnia wielkość ziarna, na poziomie do ok. 190 μm, jest wartością typową dla wlewki przeznaczonych do przeróbki plastycznej. Do modyfikacji tych stopów serii 7xxx wykorzystuje się AlTiC, nie AlTiB, jak w przypadku innych stopów aluminium. Wynika to z faktu, iż cyrkon tworzy z AlTiB związki

kompleksowe, przez co stopy miałyby jeszcze większe ziarno, co byłoby efektem niekorzystnym. Związki kompleksowe powodują, iż w stopie znajduje się mniej zarodków do krystalizacji.

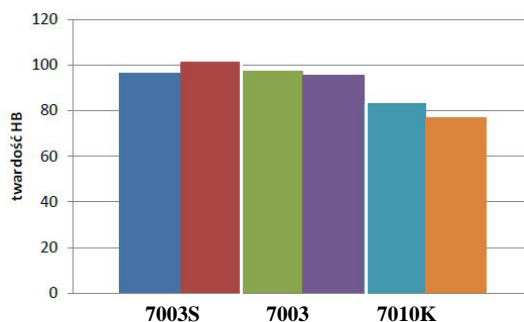
Wyniki badań wielkości ziarna uwiadcniają się również w wyraźny sposób w barwnej mozaice mikrostruktur (rys. 8).



Rys. 8. Ziarno na przekroju poprzecznym próby: a) ze stopu 7003, b) ze stopu 7003S

3.3. Badania wytrzymałościowe

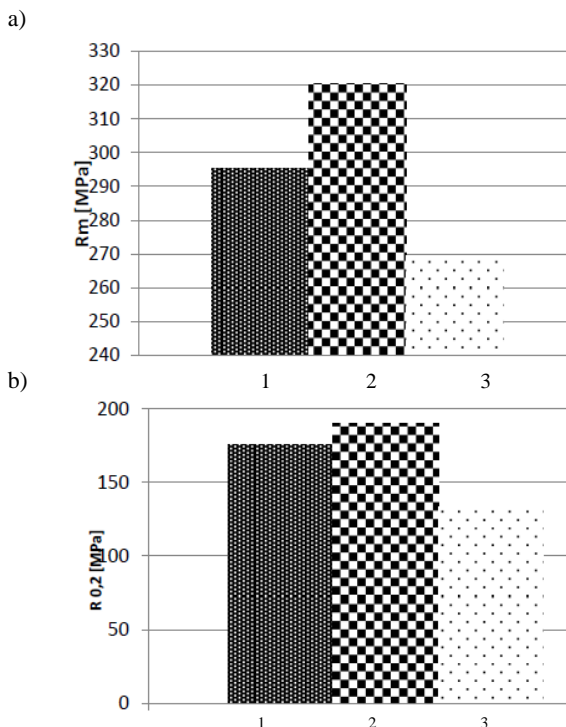
Z badań twardości (rys. 9) wynika, iż stop 7010K posiada najniższą twardość (o średniej wartości 80 HB). Twardość dla próbki wykonanej ze stopy 7003 ok. 96,3 HB. Próbki z kolei wykonane ze stopu 7003S posiadały najwyższą twardość i wyniosła ona na poziomie 98,8 HB.



Rys. 9. Wykres twardości HB dla stopów: 7003S, 7003 i 7010K

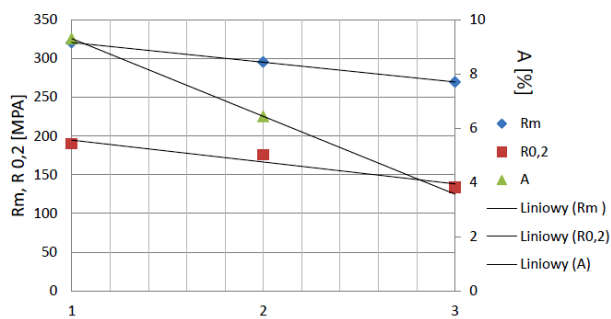
Właściwości wytrzymałościowe prób z poszczególnych wytopów w niewielkim stopniu zależą od miejsca pobrania oraz ułożenia prób względem osi wlewa, co jest korzystne z punktu widzenia zastosowania wlewków do procesu wyciskania.

Najwyższą wytrzymałość na rozciąganie odnotowano dla stopu 7003 (rys. 10a), wyniosła ona ponad 320 MPa. Najwyższą granicę plastyczności posiada stop 7003, wynosi ona ok. 190 MPa (rys. 10b). Niższą $R_{0,2}$ stop 7003S. Najniższą z kolei stop 7010K.



Rys. 10. Wykres zależności: a) wytrzymałości na rozciąganie, b) granicy plastyczności-dla stopów: 1-7003S, 2-7003 oraz 3-7010K

Najniższym wydłużeniem (rys. 11) charakteryzuje się stop 7003S, wyższym stop 7010K oraz najwyższym stop 7003, i wynosi ono kolejno ok. 6,4%, ok. 8,7% oraz ok. 9,3%.



Rys. 11. Wykres Rm, R0,2 i A w zależności od stopu serii 7xxx, 1- 7003, 2-7003S, 3-7010K

4. Wnioski

Fazy znajdujące się wewnątrz ziaren, na tle roztworu α , mogą w przyszłości stanowić podstawę do umocnienia wydzieleniowego odbywającego się podczas obróbki plastycznej. Po obserwacji struktur możemy stwierdzić, iż proces homogenizacji przeprowadzony został prawidłowo, ponieważ faza jest równomiernie rozmieszczona w objętości odlewu. Na mikrostrukturach widoczna jest również strefa brzegowa, związana z mikrosegregacją trudno topliwych składników stopowych. Obserwuje się większą liczbę wytopień od strony dolnej części wlewka, ponieważ początek procesu odlewania odbywa się w sposób burzliwy, dopiero później zostaje uregulowany. Niedoskonałości te usuwa się na drodze obróbki mechanicznej.

Po przesycaeniu struktura stopu staje się bardziej drobnoziarnista, a ilość wydzieleni związków międzykrystalicznych występujących w stopie jest nieznaczna. Po przeprowadzeniu procesu starzenia, w mikrostrukturach stopów, zaobserwować można grupę wydzieleni w rozmiarach oscylujących w granicach od 10 do 20 μm , reszta cyrkonu wydzieliła się w postaci dyspersoidalnej. Wydzielenia miały wielkość ok. 100 μm . Po rekrystalizacji w temperaturze 480°C, przez 15 minut utworzyła się drobnoziarnista struktura, jednak silnie zróżnicowana pod względem wielkości ziaren. Wydłużenie czasu stadium rekrystalizacji do 30 minut nie powoduje wzrostu ziaren, czego

przyczyną jest obecność w stopie dyspersoidów Al_3Zr o odpowiedniej wielkości, ilości oraz rozłożeniu [6].

Podziękowania

Artykuł opracowany został na podstawie pracy magisterskiej realizowanej pod kierunkiem ś.p. Profesora Stanisława Rzadkosza. Podziękowania za ogrom poświęcenia ofiarowany podczas realizacji tej pracy.

Wszyscy współautorzy publikacji poświęcają artykuł światłej pamięci Pana Profesora.

Literatura

- [1] Kwak, Z. (2014). Wpływ dodatków stopowych na makrostrukturę i własności stopów serii 7xxx na wybranych przykładach. Praca magisterska pod kierunkiem Prof. S. Rzadkosza. Wydział Odlewnictwa, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.
- [2] Skrzypek, S. J., Przybyłowicz, K. (2012). *Inżynieria metali i ich stopów* (s. 246-255). Kraków: Wydawnictwo AGH.
- [3] Davis, Joseph R. (1999). *Corrosion of Aluminium and Aluminium Alloys*. Uniwersytet Michigan: ASM International.
- [4] Adamski, C., Piwowarczyk, T. (1979). *Metalurgia i odlewnictwo metali nieżelaznych część I* (s. 151). Kraków: Skrypt uczelniany AGH nr 700.
- [5] Altman, M. W., Lebediew, A. Ł., Czuchrow, M. W. (1963). *Plawka i litie splewów cwietych mietallow*. Moskwa.
- [6] Król, J., Senderski, J., Dumańska, M., Lech-Grega, M., Stuczyński, T., Zamkotowicz Z. (2000). *Wpływ dodatku cyrkonu na strukturę wysokowytrzymałych stopów aluminium*. Krynica: Materiały z VII Międzynarodowej Konferencji Aluminium 2000.
- [7] Bampton, C.C. et al., *Met. Trans. A*. 13A (1982) 193.
- [8] Rzadkosz, S., Staszczak, L. (2007). Wysokowytrzymałe odlewnicze stopy na osnowie aluminium. X Konferencja Odlewnicza TECHNICAL 2007 Odlewnictwo XXI wieku – technologie, maszyny i urządzenia odlewnicze. 24-26.05.2007 (59-68). Nowa Sól.

The Effect of Alloying Elements on the Microstructure and Properties 7xxx Series Alloys of Selected Examples

The main purpose of this thesis is to present a variation of the basic properties of aluminium alloys depending on the chemical composition based on the 7xxx series alloys, according with PN-EN 573-3:2013. Attention is focused primarily on the quality of ingots made of alloys EN AW-7003 and EN AW-7010. Studies and observations were carried out on samples taken from the homogenised ingots. The study of chemical composition, mechanical properties, the macro - and microstructure was conducted at Centre for Research and Development Group KĘTY. Supplement testing of the chemical composition and microstructure were performed in the Science and Teaching Laboratory of Metals, Alloys and Metal Monuments at Faculty of Foundry Engineering of University of Science and Technology in Krakow, in the Department of Moulding Materials, Mould Technology and Cast Non-Ferrous Metal.

Nowadays aluminum alloys are widely used in various areas of industry. This is influenced by the continuous improvement of the refining and modification processes. Chemical composition of analyzed ingots is within the recognized standard, which proves that appropriate preparation of the production of ingots. Carry out a complete analysis is difficult because at the same time changing many of parameters.