

EFEKTI MIKROLEGIRANJA GERMANIJUMOM U MODIFIKOVANOJ LEGURI ALUMINIJUMA TIPA 2219¹

EFFECTS OF GERMANIUM MICROALLOYING IN 2219S MODIFIED ALUMINUM ALLOY

VESNA MAKSIMOVIĆ, VELIMIR RADMILOVIĆ*
MILAN T. JOVANOVIĆ

*Laboratorija za materijale, Institut za nuklearne nauke "Vinča"
Beograd, Jugoslavija, *Katedra za metalurško inženjerstvo, Tehnološko-
metalurški fakultet, Beograd, Jugoslavija*

IZVOD

Ispitivan je uticaj dodatka germanijuma na strukturu i osobine modifikovane legure tipa 2219S. Ustanovljeno je da se u leguri 2219SG, koja pored male količine silicijuma sadrži i germanijum, maksimum tvrdoće od približno 65 H_{RB} postiže za tri puta kraće vreme nego u leguri 2219S, bez germanijuma. Pretpostavljeno je da na ubrzanje kinetike taloženja utiču fino dispergovane čestice Si-Ge faze koje deluju kao mesta za heterogeno taloženje ojačavajućeg θ' taloga.

Ključne reči: Al-Cu-Si-Ge legure, Al legura 2219, Si-Ge talog, θ' talog, heterogeno taloženje, taložno ojačavanje.

ABSTRACT

The effect of germanium addition on the structure and properties of 2219S modified aluminum alloy was investigated. It is found in 2219SG alloy, containing Si and Ge, a peak hardness of 65 H_{RB} is achieved 2 to 3 times faster than in 2219S alloy without germanium. It is suggested that an accelerated precipitation kinetics is a consequence of the presence of fine Si-Ge particles which serve as heterogeneous precipitation sites for the strengthening θ' precipitates.

Key words: Al-Cu-Si-Ge alloys, Al alloy 2219, Si-Ge precipitate, θ' precipitate, heterogeneous precipitation, precipitate strengthening.

¹ Rad je predstavljen na Simpozijumu: "Deformacija i struktura metala i legura", 26-27. jun, 2002., Beograd, Jugoslavija

1. UVOD

Osnovni faktori koji kontrolišu osobine u taložno ojačanim legurama, kao što su to legure sistema Al-Cu, predstavljaju: tip, veličina, raspodela, kao i zapreminski udeo ojačavajućih taloga u metalnoj osnovi. Do sada su se u ovim legurama, u kojima je glavni legirajući element bakar, u cilju povećanja disperznosti taloga koristili brojni drugi elementi koji su služili kao modifikatori za osnovnu reakciju taloženja pri kojoj se u strukturi izdvaja ojačavajući talog θ' (metastabilna Al_2Cu faza). U tu grupu spadaju elementi kao što su Si, Mn, Be, Sn, Ag i Cd [1-5]. Tek nedavno, grupa autora [6-9] inspirisana radovima Hornboga i saradnika [10-11] u kojima se navodi da se u legurama Al-Si-Ge postiže za red veličine sitniji Si-Ge talog nego u legurama Al-Si i Al-Ge, pokušala je da modifikuje reakciju taloženja u sistemu Al-Cu istovremenim dodatkom malih količina Si i Ge. Ideja je bila, pošto su ustanovili, nasuprot navodima Hornboga i saradnika [10-11], da legure tipa Al-Si-Ge ne mogu konvencionalnim postupcima taloženja da postignu srednji nivo čvrstoće, da se disperznost Si-Ge faze u Al osnovi iskoristi za kontrolu disperznosti i kinetike taloženja θ' faze u četvornoj leguri tipa Al-Si-Ge-Cu. Zbog malih količina Si i Ge koji se pri tome dodaju, oko 0,5 at.% (1at.%Si \approx 1,04 mas.%Si, 1at.%Ge \approx 2,66mas. %Ge) kao i zbog značajnih efekata ojačavanja koji se pri tome postiže, razvijeni koncept može se opravdano nazvati mikrolegiranjem.

Dosadašnja ispitivanja Mitlina i Radmilovića sa saradnicima [6-9] izvedena su na eksperimentalnim četvornim legurama tipa Al-Si-Ge-Cu, koje nisu sadržale dodatne legirajuće elemente. Međutim, elementi poput Zr, V, Ti, Mn, Fe, itd., gotovo uvek su prisutni u komercijalnim legurama aluminijuma i uglavnom se dodaju za kontrolu veličine zrna i povišenje temperature rekristalizacije [12], pa samim tim utiču i na mehaničke osobine legura aluminijuma.

Cilj ovog rada je bio da se ispita uticaj dodatka Ge na kinetiku taloženja, strukturu i osobine modifikovane komercijalne legure 2219S, u kojoj je sadržaj Si za 0,2 mas.% iznad, a sadržaj bakra za 0,5 mas. % ispod opsega sadržaja koji propisuju ASTM standardi (Tabela 1), kao i da se ustanovi da li i u kojoj meri prisustvo ostalih legirajućih elemenata prekriva efekte koji se proizvode simultanim legiranjem sa Si i Ge.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

U ovom radu, kao polazni materijal, korišćena je komercijalna legura 2219 sastava prikazanog u Tabeli 1, proizvedena u kompaniji Kaiser Aluminum. Ova legura po sastavu u potpunosti odgovara ASTM standardu. Kako je

projektovanjem legure koja sadrži, pored silicijuma i germanijum predviđeno da udeo Si i Ge bude oko 0,5 at. %, sa odnosom Si/Ge \approx 1, to se prišlo modifikaciji polazne legure koja je sadržala oko 0,1 mas.% Si, čime su dobijene referentna legura oznake 2219S, sa povećanim sadržajem Si i smanjenim sadržajem Cu, u odnosu na standardom predviđeni sastav i legura u kojoj je, pored Si bio prisutan i Ge, oznake 2219SG. Sastavi ovih legura, određeni atomskom spektrofotometrijom, dati su u tabeli 1.

Topljenje komercijalne legure i njeno modifikovanje (dolegiranje) "master" legurama Al-12mas.%Si i Al-50mas.%Ge je vršeno u jednodomornoj vakuum peći "Degussa", a livenje u grafitnoj kokili.

Tabela 1 - Hemijski sastav ispitivanih legura (mas.%)

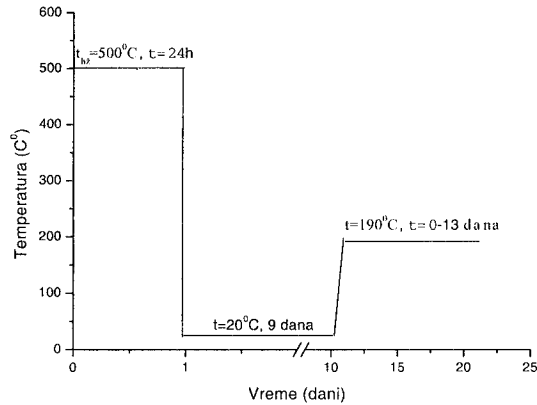
Table 1 - The chemical composition of investigated alloy (mass%)

Element	2219 ASTM	2219	2219S	2219SG
Cu	5,8÷6,8	6,09	5,4±0,1	5,5±0,1
Ge	-	-	-	0,79±0,05
Si	max 0,2	0,104	0,37±0,05	0,28±0,05
Fe	max 0,3	0,232	0,223	0,226
Mn	0,2÷0,4	0,254	0,245	0,247

Pored osnovnih legirajućih elemenata, kao što su Cu, Si i Ge, u komercijalnim legurama su prisutni i elementi Zn, V, Ti, Zr. Liveni blokovi su, posle mašinske obrade, homogenizovani 48h na temperaturi od 500°C, koja je uobičajena temperatura homogenizacije za legure ovoga tipa. Homogenizovani ingoti su toplu valjani sa početne debljine od 27 mm na završnu debljinu od 2 mm u 7 provlaka. Nakon toplog valjanja izvršena je termička obrada uzoraka po shemi prikazanoj na slici 1: a) rastvarajuće žarenje u cilju prevođenja legirajućih elemenata u čvrst rastvor aluminijuma, b) kaljenje u vodi, c) držanje na sobnoj temperaturi oko 9 dana do stabilizacije strukture i d) veštačko starenje na temperaturi 190°C u vremenskom terminu od 10min do 300h.

Makrotvrdoća uzoraka je merena na Rockwell uređaju, korišćenjem B skale (1/16" prečnik čelične kuglice, a opterećenje 100 kg).

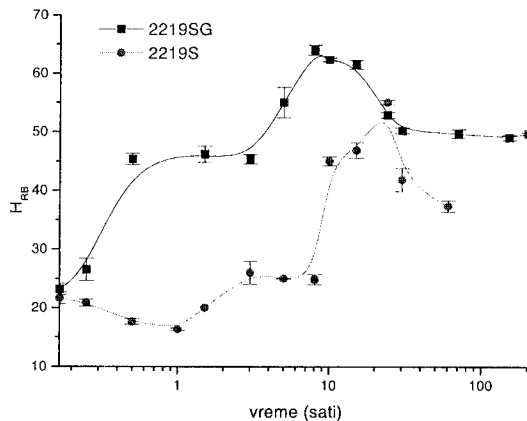
Za mikrostrukturnu karakterizaciju, korišćena je transmisiona elektronska mikroskopija.



Slika 1- Termička obrada legura 2219S i 2219SG
 Figure 1 - Heat treatment of 2219S and 2219SG alloys

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 2. prikazan je dijagram promene vrednosti tvrdoće za legure 2219S i 2219SG u funkciji vremena starenja. Legura 2219SG pokazuje brzo povećanje nivoa tvrdoće, posebno pri kraćim vremenima starenja do 1h, a maksimum od približno 65 H_{RB} dostiže se pri starenju od 8h. Pri vremenima starenja dužim od 8h (prestarelo stanje), ova legura pokazuje izuzetnu temperaturnu stabilnost, što je karakteristika komercijalne legure 2219 [13]. Pri dužim vremenima držanja na 190°C, tvrdoća legure 2219SG se asimptotski smanjuje do nivoa od oko 50 H_{RB}. Ukupan nivo tvrdoće u 2219SG leguri je za oko 17% viši u odnosu na 2219S leguru.

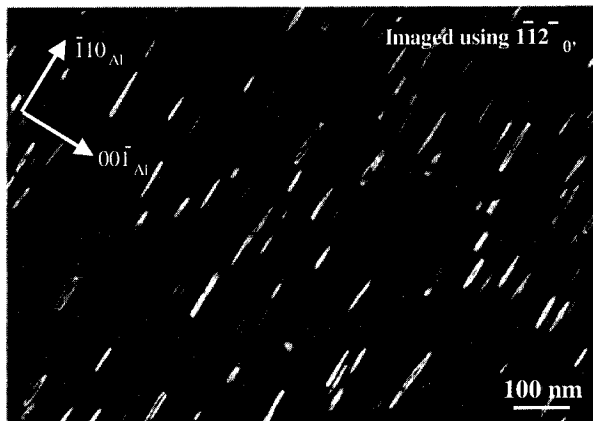


Slika 2 - Promena tvrdoće tokom starenja na 190°C
 Figure 2 - Change of hardness during aging at 190°C

U poređenju sa 2219SG, legura 2219S pri kratkim vremenima starenja pokazuje blago smanjenje tvrdoće, što se može pripisati procesu reverzije [14], tj. razlaganju GP zona nastalih tokom prirodnog starenja. Maksimalna vrednost tvrdoće se postiže pri starenju od 24h, što je za oko tri puta duže vreme od vremena potrebnog za postizanje maksimuma tvrdoće u leguri 2219SG. U poređenju sa legurom 2219SG, koja pokazuje odličnu visokotemperaturnu stabilnost, kod legure 2219S tvrdoća se, po dostizanju maksimuma, brzo smanjuje sa produženjem vremena starenja, odnosno ova legura ima znatno lošiju visokotemperaturnu stabilnost.



a)

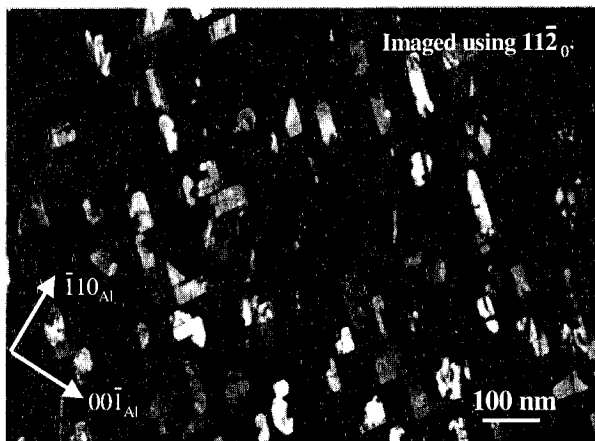


b)

Slika 3 - TEM mikrografije svetlog (a) i tamnog (b) polja blizu $[110]_{Al}$ ose zone

Figure 3 - TEM micrographs bright (a) and dark (b) field taken near the $[110]_{Al}$ zone axis

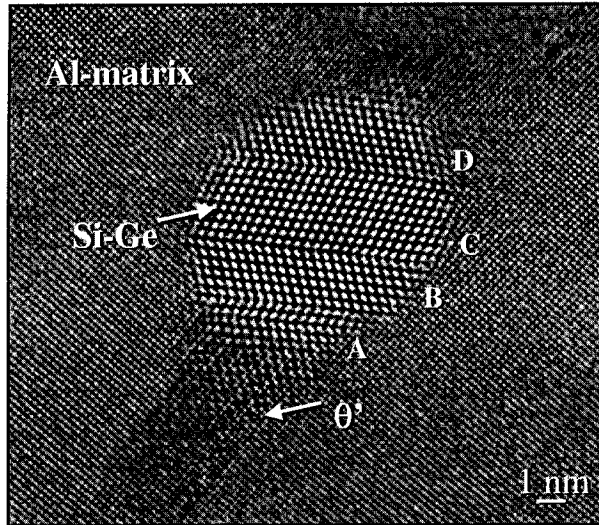
Slika 3, na kojoj su prikazane transmisione elektronske mikrofotografije svetlog (slika 3a) i tamnog (slika 3b) polja blizu $[110]_{Al}$ ose zone, legure Al-0,5Si-0,5Ge-2,5Cu (at. %) starene na maksimum tvrdoće, pokazuje da su u strukturi prisutne fine Si-Ge sferične čestice na kojima je heterogeno izdvojen θ' talog. Sa slike 3 se zapaža da obe izdvojene faze, Si-Ge (dijamantska kubna) i θ' (metastabilna tetragonalna), karakteriše velika gustina i relativno fina i ravnomerna veličina čestica.



Slika 4 - TEM mikrofotografija tamnog polja θ' taloga orijentisanog približno 35° u odnosu na normalu folije

Figure 4 - TEM micrograph dark field θ' precipitates approximately oriented 35° to the normal of foil

Slika 4. prikazuje transmisionu elektronsku mikrofotografiju tamnog polja θ' taloga orijentisanog približno 35° u odnosu na normalu folije. Čestice θ' faze su fotografisane u $[110]_{\theta'}$ osi zone, koja je udaljena oko 10° u odnosu na $[110]_{Al}$ osu zone, a do koje se najlakše dolazi naginjanjem folije duž 200 Kikuči linija. Sa slike 4. se lako uočava da θ' faza raste oko Si-Ge čestica, koje se, zbog različitih uslova kontrasta, u tamnom polju vide kao šupljine u θ' česticama. Kakav je međusoban morfološki i kristalografski položaj Al osnove, Si-Ge faze i θ' ojačavajućeg taloga najbolje ilustruje slika transmisione elektronske mikroskopije visoke rezolucije (HREM) ove legure starene 1h na 190°C , koja je prikazana na slici 5. Očigledno, sferičan oblik Si-Ge čestica je posledica njihovog višestrukog dvojnikanja, pri čemu segmenti B i D na slici 5. imaju sa Al osnovom Baker-Nutting kristalografsku orijentaciju: $(100)_{Al} \parallel (100)_{Si-Ge}$ i $[001]_{Al} \parallel [011]_{Si-Ge}$.



*Slika 5 - HREM mikrofotografija AlCuSiGe legure
Segmenti B i D imaju sa Al osnovom Baker-Nutting kristalografsku
orijentaciju: $(100)_{Al} \parallel (100)_{Si-Ge}$ i $[001]_{Al} \parallel [011]_{Si-Ge}$.*

*Figure 5 - HREM image of AlCuSiGe alloy
Segments B and D have a Baker-Nutting orientation relationship
to Al matrix: $(100)_{Al} \parallel (100)_{Si-Ge}$ and $[001]_{Al} \parallel [011]_{Si-Ge}$.*

4. ZAKLJUČCI

Modifikovana komercijalna legura 2219SG pokazuje da dodatak Ge obezbeđuje bržu kinetiku starenja u odnosu na leguru 2219S, bez Ge. Legura 2219SG postiže za približno 17% viši nivo tvrdoće i poseduje odličnu visokotemperaturnu stabilnost. Viši nivo tvrdoće ove legure posledica je ravnomerne raspodele θ' čestica velike gustine koje se talože heterogeno na fino dispergovanim česticama Si-Ge dijamantske faze. Si-Ge čestice su višestruko dvojnikovane i sfernog su oblika, jer ne zadržavaju niskoenergetsku graničnu površinu sa Al osnovom, kao što je to slučaj u samom početku njihovog taloženja, koje karakteriše kubna kristalografska međuzavisnost.

LITERATURA

- [1] S.P.Ringer, K.Hono, I.J.Polmer and T.Sakuraj, *Acta Metall.*, 44 (1996) 1883.
- [2] R.N.Wilson, *J.Ins.Metal.*, 97 (1969) 80.
- [3] J.Karov and W.V.Youdelis, *Mater. Sci. Technol.*, 3 (1987) 1.
- [4] J.M.Silcock, T.J.Heal and H.K.Hardy, *J. Inst. Metal.*, 84 (1955) 23.
- [5] J.D.Boyd and R.B.Nicholson, *Acta Metall.*, 19 (1971) 1101.
- [6] D.Mitlin, V.Radmilović, U.Dahmen and J.W.Morris, Jr., *Met. and Mat. Trans.*, 32A (2001) 197.
- [7] V.Radmilović, U.Dahmen and J.W.Morris, Jr., to be published in *Nature*, (2002).
- [8] V.Radmilović, U.Dahmen, B.Dracup, M.K.Miller, D.Mitlin and J.W.Morris, *Int. Conference on Aluminum Alloys*, Cambridge, 1-6 July 2002., UK.
- [9] D.Mitlin, V.Radmilović, U.Dahmen and J.W.Morris, Jr., *Mater. Sci. Eng.*, A301 (2001) 232.
- [10] E.Hornbogen, A.K.Mukhopadhyay and E.A.Starke, Jr., *Z. Metallkd.*, 83 (1992) 577.
- [11] E.Hornbogen, A.K.Mukhopadhyay and E.A.Starke, Jr., *Scr. Metall. Mater.*, 27 (1992) 732.
- [12] J.E.Hatch, *Aluminum Properties and Physical Metallurgy*, prevod na ruski jezik, Moskva, Metallurgia, (1989) 215.
- [13] V.Willig and M.von Heimendahl, *Z. Metallkd.*, 70 (1979), 674.
- [14] D.A.Porter, K.E.Essterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Van Nostrand Reinhold (UK) Co.Ltd., (1983) 291.

Napomena - Sva ispitivanja transmisionom elektronskom mikroskopijom urađena su u Nacionalnom centru za elektronsku mikroskopiju, Univerziteta u Berkliju, Kalifornija. Autori ovog rada se zahvaljuju dr.D. Mitlinu na asistenciji u TEM ispitivanjima.