

В. Бураков В. А., Бровер Г. И., Буракова Н. М. // МиТОМ. 1985. № 11.

7. Годубев В. С., Евстратенко Л. П., Ласковнев А. П., Чеботько И. С. // Вестн АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1988. № 1. С. 32—36.

8. Блиновский В. А., Пустовойт В. Н., Шугай К. К. // Тез. докл. союзн. научнотехн. конф. «Новые материалы и технологии термической обработки металлов». Киев, 1986. С. 185—187.

9. Ковригин В. А., Горюшин М. Н., Дубровский С. В. и др. // МиТОМ. 1984. № 7. С. 27—29.

10. Поников И. И. Теория термической обработки металлов. М., 1986.

Физико-технический институт
АН БССР

Поступила в редакцию
20.10.80

УДК 669.017.12

И. А. ПАРХУТИК, И. Ю. КУПРИЯНОВА, А. С. КАЛИНИЧЕНКО, И. С. ЧЕБОТЬКО

О СТРУКТУРЕ И ФАЗОВОМ СОСТАВЕ БЫСТРОКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С МЕДЬЮ И МАГНИЕМ

В равновесных или близких к ним условиях кристаллизации фазовый состав и формирующаяся структура сплавов соответствуют описанным диаграммами состояния. В реальных процессах обычного литья (в песчаные формы, по выплавляемым моделям и т. п.) структура отливок и слитков может существенно отличаться от равновесной. При высоких же скоростях охлаждения (литье в кокиль, под давлением, гранулирование, прокатка ленты из жидкого состояния и т. д.) складываются структурные особенности, которые не могут быть отражены стабильными диаграммами состояния. К важнейшим из них относятся изменение фазового состава, выразившееся либо в образовании пересыщенных твердых растворов по сравнению с равновесными, или, наоборот, обеднении их легирующими элементами и, как следствие, преждевременное появление в структуре сплавов избыточных фаз; чрезвычайная измельченность структурных составляющих; образование метастабильных и аморфных фаз вплоть до полной аморфизации и другие проявления резко неравновесных процессов превращений. В зависимости от состава сплавов и скорости их кристаллизации линии и точки на стабильных диаграммах должны сдвигаться в разные неравновесные положения.

При больших скоростях охлаждения в процессе кристаллизации экспериментально пока трудно определить степень переохлаждения металлургического расплава до начала его затвердевания (границу метастабильности), т. е. положение точек неравновесного ликвидуса и переохлаждение эвтектической жидкости. Положение же линий изменения среднего состава твердой фазы при неравновесной кристаллизации, определяющих содержание легирующих элементов в твердом растворе и, как следствие, количество избыточных вторичных фаз, практически установить несложно. Ввиду этого в большинстве работ по изучению структуры и фазового состава метастабильных сплавов отражается лишь смещение линий неравновесного солидуса по известной схеме А. А. Бочвара [1]. Однако для более корректного построения схем метастабильных диаграмм состояния необходимо учитывать смещение линий и ликвидуса, и эвтектической (перитектической) горизонтали (для сплавов с ограниченной растворимостью компонентов), что отмечалось нами неоднократно [2, 3].

Наиболее полно влияние скорости кристаллизации на характер изменения равновесных диаграмм разного типа рассмотрено в общем виде

в работах К. В. Горева [4, 5]. В геометрической трансформации стабильных диаграмм в метастабильные он впервые увязал изменения состава жидкой и твердой фаз в соответствии с общими закономерностями процесса кристаллизации, хотя последние в условиях, далеких от равновесных, видимо, могут нарушаться. Из анализа имеющихся экспериментальных данных [6, 7] и логических соображений в работе [8] построены варианты общей модели метастабильной диаграммы состояния сплавов эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов при отсутствии и наличии переохлаждения расплава для разных условий скоростного затвердевания.

Характер изменения среднего состава твердого раствора в зависимости от состава сплавов и скорости охлаждения показан на примере ряда двойных алюминиевых систем в работах [2, 3, 9, 10]. Выявлено, что в условиях неравновесной кристаллизации сплавов однофазной области (Al—Cu, Al—Si, Al—Mn, Al—Mg) с повышением скорости охлаждения средняя концентрация легирующего элемента в твердом растворе сначала снижается, при какой-то скорости ($V_{кр.}$) становится минимальной, а затем возрастает до исходной в сплаве [9, 10]. В неравновесных двухфазных сплавах концентрация твердого раствора также непостоянна (как в случае условий, приближающихся к равновесным); она повышается с прибавлением второго компонента в сплаве, при определенном его содержании проходит через максимум и снижается при дальнейшем легировании. Чем выше скорость охлаждения расплава, тем при более высоком содержании легирующего элемента достигается его концентрация в неравновесном твердом растворе [2, 9].

Снижение (после максимального) содержания легирующих компонентов в твердых растворах быстроохлажденных высоколегированных сплавов алюминия с переходными металлами (Mn, Cr, Zr, W и др.), малорастворимыми в алюминии и образующими с ним ряд интерметаллических соединений, связывается с выделением избыточных кристаллов вторых фаз, в том числе и метастабильных [7, 11]. Однако в системах со значительной растворимостью компонентов в твердом состоянии (Al—Si, Al—Cu, Al—Mg), в которых, как принято считать, должны существовать только стабильные фазы (например, $CuAl_2$ в системе Al—Cu), обеднение твердого раствора в сплавах, приближающихся по составу к эвтектическому, с точки зрения общих закономерностей равновесной кристаллизации объяснить нельзя.

Настоящая работа выполнена с целью уточнения фазового состава и среднего содержания легирующих элементов в твердом растворе на примере модельных сплавов систем Al—Cu и Al—Mg при разных условиях охлаждения в процессе формирования структуры.

Для приготовления сплавов использовали алюминий А99, медь электролитическую МОО, магний Mg90. Сплавы выплавляли в графитошамотных тиглях в электрической печи сопротивления, перегрев — 50 °С выше ликвидуса соответствующей системы. Содержание легирующих элементов в сплавах (в мас. %): медь — 2,0; 5,0; 10; 15; 20; 25; 30; 33 и 40; магний — 5, 10, 15, 20, 30 и 35. Интенсивность охлаждения варьировали путем заливки расплава в 50-граммовый графитовый тигель, охлаждаемый на воздухе, стальной кокиль с диаметром отверстия 10 мм и отливкой ленты толщиной 0,2—0,5 мм на вращающуюся поверхность медного цилиндра. Это обеспечивало скорости охлаждения ($V_{охл.}$) соответственно 10^{-1} , 10^2 и 10^5 К/с.

Металлографический анализ выполняли на микроскопе «Neophot-2». Среднюю концентрацию легирующих элементов в твердом растворе рассчитывали по значениям параметра кристаллической решетки, определяемым по дифракционным максимумам линий [422] на установке АДП-1 в медном CuK_{α} -излучении. Полученные рентгеновские спектры использовали также для оценки фазового состава сплавов путем сравнения со стандартными спектрами следующих фаз из картотеки

Таблица 1. Среднее содержание меди в α_{Al} -фазе, мас. %

$V_{охл}$, К/с	Cu в сплаве, %									
	2	5	10	15	18	20	25	30	33	40
10^{-1}	1,2	3,2	2,9	3,5	—	3,6	3,3	2,1	1,6	—
10^0	0,7	2,7	2,5	2,8	—	2,6	2,0	1,75	1,2	—
10^1	1,85	3,85	3,5	4,25	4,8	4,75	3,9	2,5	—	—

ASTM: для системы Al—Cu— α_{Al} -твердого раствора, $CuAl_2$ (решетка тетрагональная), $CuAl$ (моноклинная), Cu_3Al_2 (гексагональная); для системы Al—Mg— α_{Al} -твердого раствора, β -фазы (Mg_2Al_3 или Mg_5Al_8 гексагональной сингонии). Распределение легирующих элементов между фазовыми составляющими определяли микрорентгеноспектральным анализом на установке «Камека-48».

Результаты определения растворимости меди в неравновесном α -твердом растворе в зависимости от ее содержания в сплаве и скорости охлаждения при кристаллизации представлены в табл. 1.

Как видно, значения средней концентрации твердого раствора для различных составов сплавов при каждой скорости охлаждения существенно отличаются и далеко не достигают предельной равновесной растворимости меди в α_{Al} -фазе (5,7% Cu) в принятых условиях кристаллизации.

В сплавах однофазной области (до 5% Cu) наблюдается быстрое увеличение количества меди в α_{Al} -твердом растворе. Наибольшая, почти предельная, концентрация меди в α -твердом растворе (1,85%) достигается в сплаве с 2% Cu при скорости 10^5 К/с, а в сплаве с 5% она составляет 3,85% Cu. При переходе в двухфазную область растворимость меди в α_{Al} -фазе стабилизируется (в сплавах до 10% Cu), затем возрастает до определенного предела, в интервале составов 15—20% проходит через максимум и начинает снижаться по мере приближения составов сплавов к эвтектическому (свыше 25% Cu).

Максимальная средняя концентрация меди в твердом растворе составила 4,8% при содержании ее в сплаве 18—20% и скорости охлаждения 10^5 К/с. Минимальная растворимость меди в неравновесном α_{Al} -твердом растворе (1,2—1,6%) оказалась в эвтектическом сплаве 33% и дальше остается на том же уровне. Из-за слабо выраженных дифракционных максимумов не удалось установить количества меди в α_{Al} -фазе заэвтектического сплава с 40% Cu.

Следует отметить, что некоторое обеднение α_{Al} -фазы медью может

быть вызвано частичным распадом твердого раствора при охлаждении в связи с переменной растворимостью меди в твердом алюминии. Однако в условиях быстрой кристаллизации выделение второй фазы из пере-

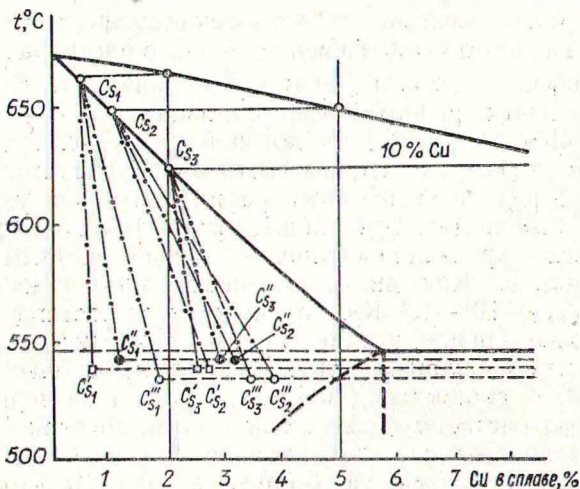


Рис. 1. Изменение положений линий неравновесного солидуса в зависимости от скорости охлаждения сплавов Al—Cu с содержанием 2,5 и 10% меди

Таблица 2. Фазовый состав неравновесно закристаллизованных сплавов Al—Cu

Медь в сплаве, %	Скорость охлаждения, К/с		
	10^{-1}	10^{-2}	10^0
2	α_{Al} , CuAl ₂	α_{Al} , CuAl	α_{Al} , CuAl
5	α_{Al} , CuAl ₂	α_{Al} , CuAl ₂ , CuAl	α_{Al} , CuAl
10	α_{Al} , CuAl ₂	α_{Al} , CuAl ₂ , CuAl	α_{Al} , CuAl ₂ , CuAl (следы)
15	α_{Al} , CuAl ₂	α_{Al} , CuAl ₂ , CuAl	α_{Al} , CuAl ₂ , CuAl, Cu ₃ Al ₂
18	α_{Al} , CuAl ₂	α_{Al} , CuAl ₂ , CuAl	α_{Al} , CuAl ₂ , CuAl, Cu ₃ Al ₂
20	α_{Al} , CuAl ₂	α_{Al} , CuAl ₂ , CuAl	α_{Al} , CuAl ₂ , CuAl, Cu ₃ Al ₂
25	α_{Al} , CuAl ₂	α_{Al} , CuAl ₂ , Cu ₃ Al ₂	α_{Al} , CuAl ₂ , CuAl, Cu ₃ Al ₂
30	α_{Al} , CuAl ₂	α_{Al} , CuAl ₂ , Cu ₃ Al ₂	α_{Al} , CuAl ₂ , CuAl, Cu ₃ Al ₂
33	α_{Al} , CuAl ₂	α_{Al} , CuAl ₂ , Cu ₃ Al ₂	α_{Al} , CuAl ₂ , CuAl, Cu ₃ Al ₂
40	CuAl ₂ (первичн.)	α_{Al} , CuAl ₂ (первичн.), α_{Al}	CuAl ₂ , α_{Al}

сыщенного твердого раствора должно быть сильно подавленным.

На основе полученных данных построена схема отражающая положение линий неравновесного солидуса на диаграмме состояния Al—Cu в зависимости от скорости охлаждения расплава (рис. 1). Ход кривых изменения среднего состава твердого раствора в интервале затвердевания описать затруднительно, поэтому «смещения» солидуса представлены в виде прямых. Точки C_{S_1} , C_{S_2} , C_{S_3} соответствуют составам первоначально выпадающих участков твердого раствора при равновесной кристаллизации сплавов с 2; 5 и 10%. Нижние точки C_{S_1} , C_{S_1}'' , C_{S_1}''' , C_{S_2} и т. д. указывают соответственно среднюю концентрацию меди в α_{Al} -фазе после кристаллизации при разных скоростях охлаждения расплава. Полученные результаты по системе Al—Cu подтверждают данные [9, 10].

При средней из выделенных трех скоростей охлаждения (10^2 К/с) фиксируется наименьшая растворимость меди в α_{Al} -фазе (линии $C_{S_1}C_{S_1}'$, $C_{S_2}C_{S_2}'$ и $C_{S_3}C_{S_3}'$ соответственно для сплавов с 2; 5 и 10% Cu), которая является предельной ($V_{кр_1}$, [2]) в обеднении твердого раствора медью в принятых условиях кристаллизации. Очевидно, что при ее понижении ($V_{охл} = 10^{-1}$ К/с и ниже), т. е. с приближением процесса кристаллизации к равновесному, однофазная область будет расширяться (линии $C_{S_1}C_{S_1}''$, $C_{S_2}C_{S_2}''$, $C_{S_3}C_{S_3}''$). Такой же геометрический эффект смещения солидуса в сторону равновесного (обогащение твердого раствора медью) получается и при повышении скорости до 10^5 К/с (линии $C_{S_1}C_{S_1}'''$, $C_{S_2}C_{S_2}'''$ и $C_{S_3}C_{S_3}'''$). Для принятых режимов кристаллизации Al—Cu-сплавов второй критической скорости ($V_{кр_2}$), при которой растворимость легирующего элемента в неоднородном твердом растворе фиксируется предельной, соответствующей равновесной концентрации, достичь не удалось.

Сравнительные данные рентгеновского фазового анализа неравновесно кристаллизованных сплавов системы Al—Cu представлены в табл. 2. Как видно, фазовый состав быстроохлажденных образцов ($V_{охл} = 10^4 - 10^5$ К/с) отличается от состава, сложившегося в условиях, более близких к равновесным, и зависит от содержания второго компонента в сплаве. Структура исследованных сплавов, охлажденных с малой скоростью (10^{-1} К/с), состоит из первичных дендритов α_{Al} -твердого раствора и стабильной эвтектической θ -фазы (CuAl₂). При повышении интенсивности охлаждения до 10^2 К/с наряду с равновесной на рентгенограммах фиксируются спектры второй метастабильной фазы

CuAl , которые сохраняются в сплавах с содержанием меди до 20%, а при скорости 10^5 К/с — во всех сплавах доэвтектической концентрации (33% Cu). Пока не удалось установить количества этой фазы, но по дифракционным линиям можно судить, что оно уменьшается с образованием стабильной фазы CuAl_2 в сплавах с содержанием меди более чем 5 и 10% при скоростях охлаждения 10^2 и 10^5 К/с соответственно.

Начиная с 15% меди, при максимальной скорости кристаллизации сплавов на рентгенограммах появляются линии другой метастабильной фазы Cu_3Al_2 , а при меньших скоростях охлаждения эта фаза обнаруживается в сплавах с 25% Cu и более. Примером, иллюстрирующим сосуществование двух интерметаллидных фаз в неравно-

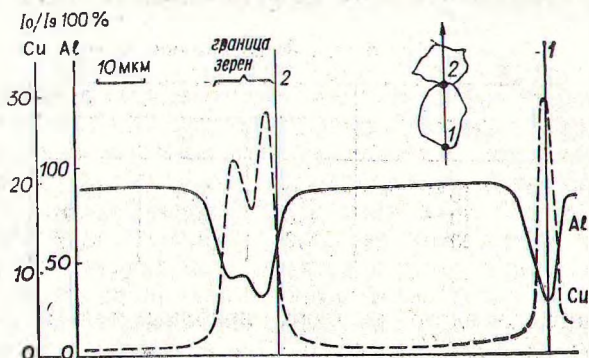


Рис. 2. Дифрактограмма сплава Al—10%Cu, охлажденного со скоростью 10^2 К/с

весных Al—Cu-сплавах, может служить дифрактограмма сплава с 10% меди, охлажденного со скоростью 10^2 К/с, приведенная на рис. 2.

Таким образом, с появлением богатых медью вторичных метастабильных фаз CuAl и Cu_3Al_2 можно связать некоторое снижение концентрации меди в твердом растворе при ее содержании в сплавах 5—10% и особенно заметное в сильнолегированных сплавах двухфазной области, содержащих свыше 20% Cu (вплоть до эвтектического состава), закристаллизованных с большими скоростями.

В табл. 3 приведены данные об изменении среднего состава твердого раствора магния в алюминии при принятых режимах охлаждения и состава сплавов системы.

В этой системе параметр решетки быстро возрастает с увеличением количества магния в сплавах для всех использованных скоростей кристаллизации. Скорость охлаждения 10^5 К/с обеспечивает полную растворимость магния в α_{Al} -фазе в сплавах однофазной области до 10% Mg, а затем при 15—20% магния насыщенность твердого раствора магнием несколько не достигает предельной (17,4% Mg). При 25% магния в сплаве и скорости 10^5 К/с твердый раствор пересыщается, среднее содержание в нем магния составляет 18,7%. При пониженных скоростях охлаждения (10^{-1} — 10^2 К/с) в структуре однофазных сплавов появляется избыточная β (Mg_5Al_8)-фаза. Лишь в высокомагние-вых сплавах (25—30% Mg) средняя концентрация магния приближается к предельной. В сплавах с содержанием магния

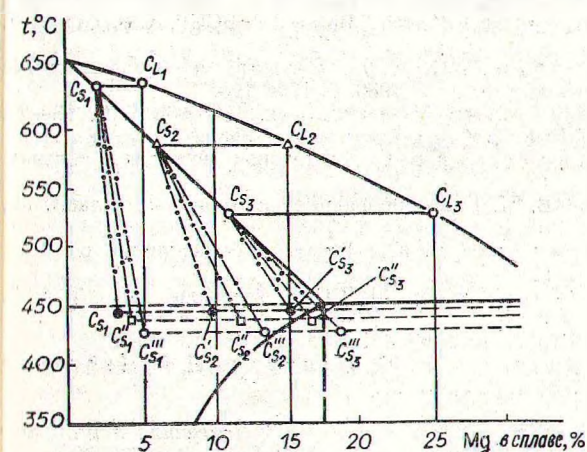


Рис. 3. Изменение положений линий неравновесного солидуса в зависимости от состава и скорости охлаждения сплавов

более 30% линию [422] твердого раствора выделить не удалось в связи с малым количеством α -фазы в структуре образцов.

Изменение положения линий неравновесного солидуса на диаграмме Al—Mg для отдельных сплавов проиллюстрировано на рис. 3. В отличие от системы Al—Cu наибольшее обеднение твердого раствора магния получается в условиях самой малой скорости охлаждения ($V_{кр1} = 10^{-1}$ К/с линии $C_{S1}C_{S1}$, $C_{S2}C_{S2}$, $C_{S3}C_{S3}$). При ее повышении однофазная область расширяется (линии $C_{S1}C_{S1}$, $C_{S2}C_{S2}$, $C_{S3}C_{S3}$), средний состав неравновесного

Таблица 3. Содержание магния в α_{Al} -фазе (мас. %)

$V_{охл.}$, К/с	Mg в сплаве, %					
	5	10	15	20	25	30
10^{-1}	3,2	7,0	10	13,5	15,2	15
10^{-2}	4,0	8,0	11,7	15	16,5	16,2
10^5	5,0	9,5	13,5	17	18,7	18,5

ного твердого раствора приближается к исходному составу сплава ($C_{S1}C_{S1}$, $C_{S2}C_{S2}$, $C_{S3}C_{S3}$). Для сплавов с содержанием магния свыше 20% достигается вторая критическая скорость охлаждения ($V_{кр2}$) — средняя концентрация становится предельной, а при скорости 10^5 К/с имеет место пересыщение твердого раствора сверх равновесной растворимости.

Необходимо отметить, что для обеспечения метастабильного равновесия между твердой и жидкой фазами в процессе неравновесной кристаллизации изменению средней концентрации твердого раствора должно отвечать соответствующее изменение состава жидкой фазы, т. е. смещение равновесного ликвидуса в сторону снижения температур. Однако положение смещенного ликвидуса пока не определено.

Summary

The contents of alloying elements in the α -solid solution as a function of the composition and rapid solidification conditions was investigated. In this investigation use was made of the binary systems Al—Cu and Al—Mg. It was established that in the binary alloys Al—Cu the mean concentration of a solid solution does not reach the maximum level corresponding to the eutectic temperature (cooling rate up to 10^5 K/s). In the binary alloys Al—Mg the supersaturated solid solution was fixed under the same conditions. In rapid solidified Al—Cu alloys the metastable phases Cu_3Al_2 and $CuAl$ were observed as well as an equilibrium phase $CuAl_2$.

Литература

1. Бочвар А. А. Металловедение. М., 1956. С. 196—197.
2. Пархутик П. А., Куприянова И. Ю. // Вестн АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1983. № 1. С. 29—34.
3. Пархутик П. А., Куприянова И. Ю. // Стабильные и метастабильные фазовые равновесия в металлических системах. М., 1985. С. 190—193.
4. Горев К. В. // Вестн АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1983. № 4. С. 16—24.
5. Горев К. В. // Вестн АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1986. № 3. С. 12—17.
6. Новиков И. И., Золотаревский В. С. Дендритная ликвация в сплавах М., 1966.
7. Добаткин В. И., Елагин В. И. Гранулированные алюминиевые сплавы. М. 1981.
8. Пархутик П. А., Куприянова И. Ю. // Республ. межведомств. сб. «Металлургия». Минск, 1987. Вып. 21. С. 111—114.
9. Бадаев В. Г., Гришина Н. П. // Изв. АН СССР. Металлы. 1981, № 5. С. 185—191.
10. Бадаев В. Г. // МнТом. 1983. № 10. С. 8—11.
11. Калинин А. С., Куприянова И. Ю., Пархутик П. А., Чеботько И. С. // Докл. АН БССР. 1988. Т. 32, № 8. С. 718—721.