УДК 536.425

А. М. КУЗЕЙ

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ И ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ АЛЮМИНИЙ – МЕДЬ ПРИ ФАЗОВОМ ПРЕВРАЩЕНИИ СПЛАВ ⇆ РАСПЛАВ

Физико-технический институт НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 31.10.2013)

Введение. Экспериментальные данные, полученные за последние годы, однозначно указывают на зависимость физико-химических, прочностных характеристик алюминиевых сплавов от структуры их расплавов [1–3]. Режимы плавления слитка, температурно-временной обработки расплавов изменяют их структуру и тем самым механизмы кристаллизации и структуру слитков [3–6].

Формы проявления наследственных признаков между структурами расплава и слитка при фазовом превращении сплав → структурно-неоднородный расплав малоизучены.

В настоящей работе методами электронной сканирующей микроскопии, рентгеновского анализа рассмотрено влияние режимов термообработки на структуру быстрозакаленного сплава Al–12 мас.% Cu.

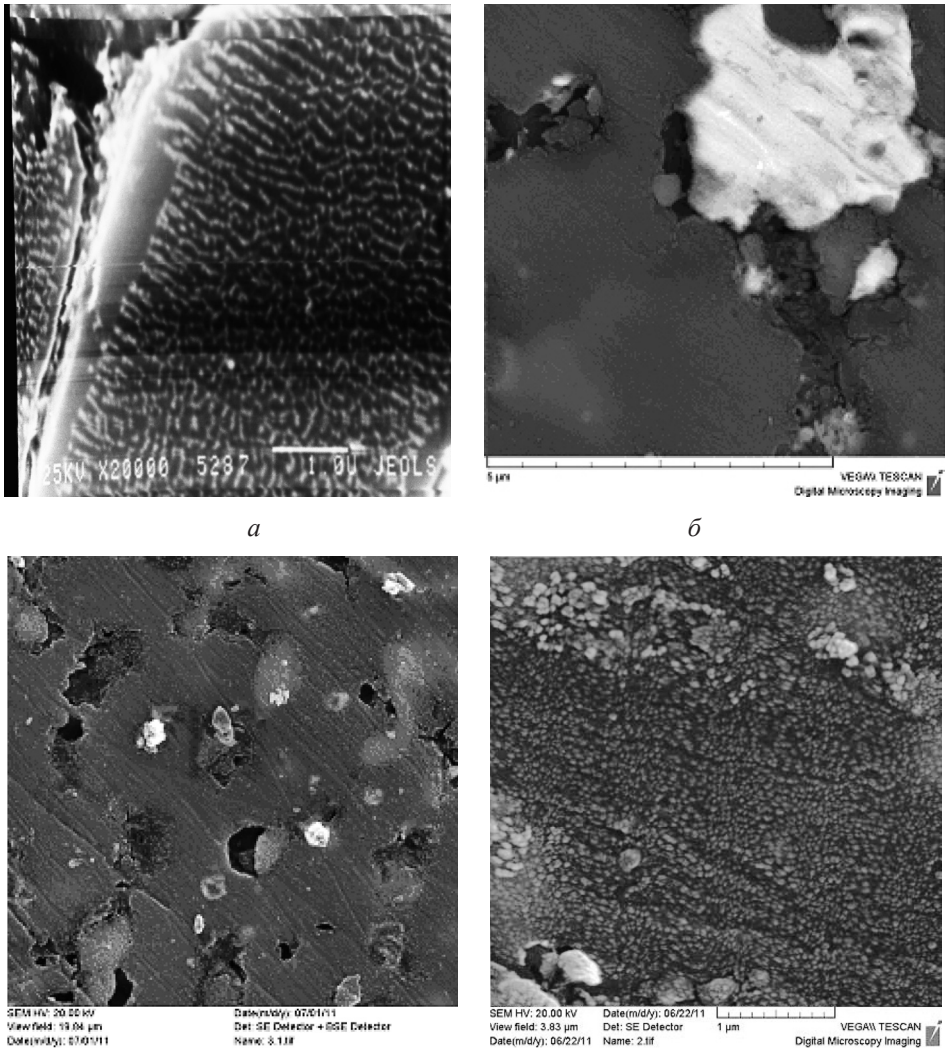
Материалы и методика экспериментов. Объекты исследования – микроотливки фракции 80/63 мкм быстрозакаленного сплава Al–12 мас.% Cu, полученного центробежным распылением расплава с температурой 975 К. Термообработку микроотливок осуществляли в печи, температуру которой контролировали с точностью ±1 К. Микроотливки массой 200 мг ссыпали на находящуюся в печи пластинку из стали Х18Н10Т толщиной 200 мкм, выдерживали заданное время, затем пластинку извлекали из печи и стряхивали микроотливки в кювету с водой.

Микроструктуру микроотливок после термообработки выявляли химическим полированием в растворе на основе ортофосфорной (70–80 мас.%), серной (10–15 мас.%) и азотной кислот при 380 К.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 в CuK_α-излучении. Концентрацию меди в α-твердом растворе определяли по зависимости параметра решетки от ее концентрации [7].

Результаты экспериментов. В исходном состоянии микроотливка быстрозакаленного сплава Al–12 мас.% Cu имеет зеренную структуру. Размер зерен составляет 3–10 мкм, их структуру формируют пластинчатые и округлые частицы продуктов распада α-твердого раствора меди в алюминии. Ширина зон по границам зерен, свободных от выделений продуктов распада α-твердого раствора, составляет 0,3–2,0 мкм (рис. 1, *а*). Параметр решетки α-твердого раствора 0,40432 мкм. Термообработка микроотливок изменяет их структуру и параметр решетки α-твердого раствора (рис. 1–4, табл. 1, 2).

Нагрев микроотливок при 803 К в течение 10 с приводит к полному разрушению исходной микроструктуры быстрозакаленного сплава (рис. 1, *б*). Границы между зернами исчезают, образуются поры и бесформенные частицы (0,2–0,3 мкм), состоящие из меньших (0,01–0,05 мкм) частиц и прослоек α-твердого раствора. В последнем присутствует множество наноразмерных (10–50 нм) частиц, разделяющих его на прослойки (10–50 нм). Значение параметра решетки α-твердого раствора уменьшается (табл. 1). Увеличение длительности нагрева приводит к росту



а *б*

в *г*

Рис. 1. Влияние термообработки на микроструктуру быстрозакаленного сплава Al–12 мас.% Cu:
а – исходное состояние; *б* – длительность отжига 10 с, *в* – 30 с, *г* – 80 с; *б, в* – ×15 000

размеров бесформенных частиц с гетерогенной структурой, которые занимают значительную часть (20–30%) площади шлифа (рис. 1, *в*). Поры в структуре сплава сохраняются после 20, 30 с отжига (рис. 1, *б*, *в*). Бесформенные частицы имеют бóльшую твердость и меньшую скорость растворения в травителе, чем α-твердый раствор. Они отделены от окружающего α-твердого раствора слоем из ультрадисперсных (30–50 нм) пластинчатых и округлых частиц, разделенных прослойками (20–30 нм) α-твердого раствора. Этот слой по составу и структуре подобен составу α-твердого раствора, окружающего бесформенные частицы (рис. 1, *в*). Однако скорость растворения слоя в травителе меньше, чем скорость окружающего частицы α-твердого раствора. Последующее увеличение длительности отжига (60, 80 с) снижает число пор, размеры и количество

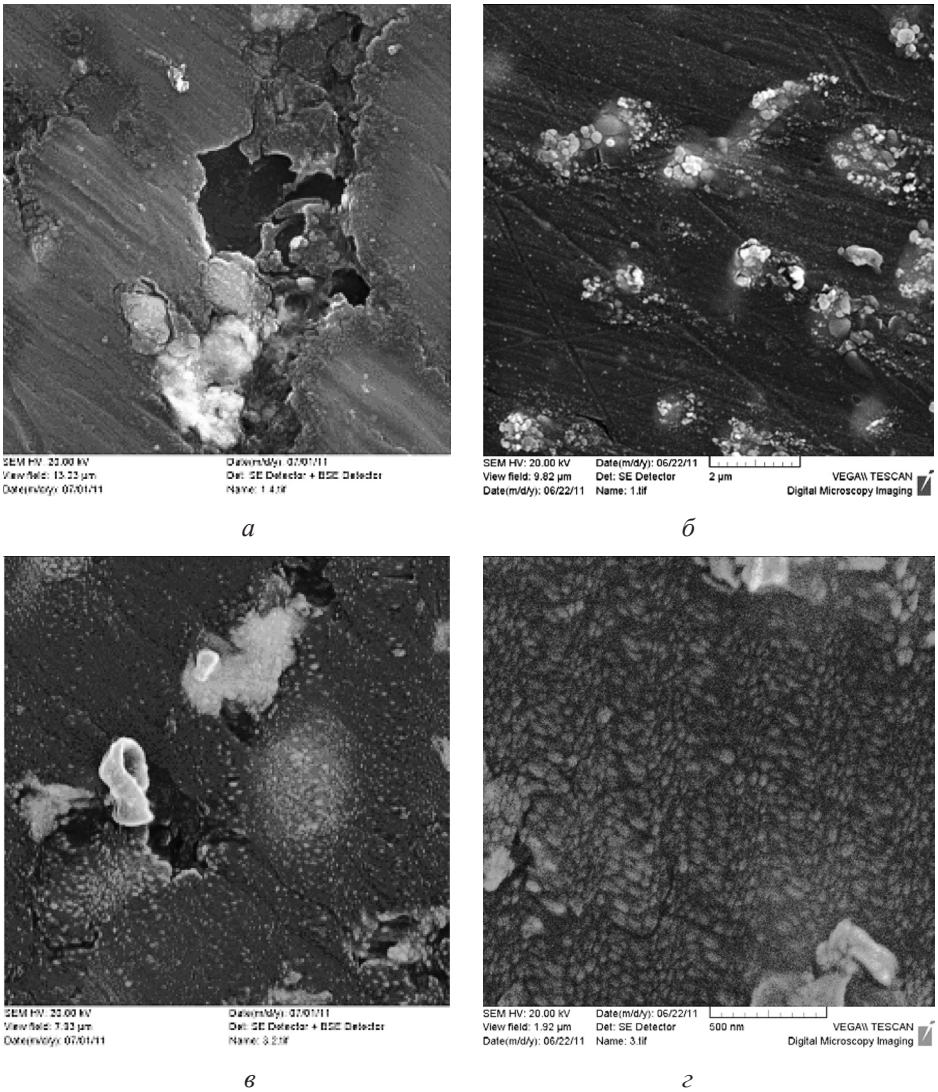
Таблица 1. **Влияние режима термообработки на параметр решетки α-твердого раствора меди в алюминии быстрозакаленного сплава Al–12 мас.% Cu**

Температура отжига, К	Параметр решетки α-твердого раствора, Å						
	Длительность отжига, с						
	10	20	30	40	50	60	80
803	4,0430	4,0407	4,0338	4,0321	4,0303	4,0292	4,0315
813	4,0424	4,0353	4,0293	4,0261	4,0264	4,0315	4,0362
821	4,0423	4,0403	4,0346	4,0282	4,0295	4,0287	4,0307
828	4,0422	4,0303	4,0321	4,0338	4,0372	4,0381	4,0383

бесформенных частиц. В α-твердом растворе образуется множество ультрадисперсных (100–200 нм) частиц, представляющих собой сгустки из меньших по размеру частиц (10–20 нм), разделенных прослойками α-твердого раствора. Бесформенные частицы также состоят из меньших (10–20 нм) частиц, разделенных α-твердым раствором (рис. 1, *г*). Параметр решетки α-твердого раствора возрастает и достигает значения 4,0315Å после 80 с отжига (табл. 1).

Повышение температуры отжига до 813 К сопровождается такими же изменениями микроструктуры, как и при температуре 803 К (рис. 2). Однако изменения структуры протекают быстрее, чем при меньшей температуре отжига микроотливок. Образование пор и бесформенных частиц происходит при отжиге в течение 10 с. Снижение параметра решетки в этом случае выражено более значительно, чем при меньшей температуре отжига (табл. 1). Формирование α-твердого раствора из сгустков, состоящих из частиц, меньших по размерам (10–20 нм), и прослоек α-твердого раствора, разделенных включениями α-твердого раствора, заканчивается к 40-й секунде отжига. После 80 с отжига микроотливок формируется микроструктура из α-твердого раствора и дисперсных частиц с гетерогенной структурой (рис. 2, *г*). Они (фаза $CuAl_2$) содержат прослойки α-твердого раствора (рис. 2, *в, г*), структуру которого образуют множество сгустков из ультрадисперсных частиц.

Отжиг (10 с) микроотливок при 821 К (в области существования жидкой фазы) приводит к исчезновению исходной структуры быстрозакаленного сплава. Значение параметра решетки



а *б*

в *г*

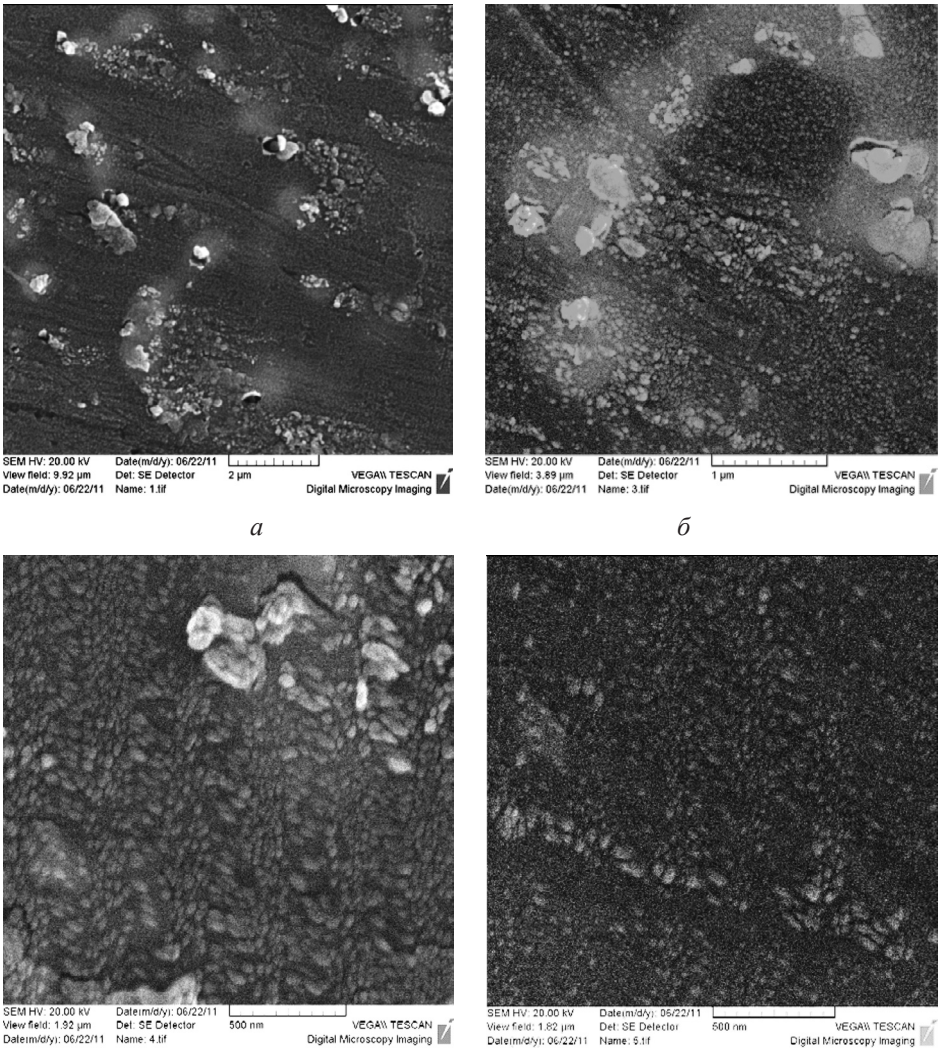
Рис. 2. Влияние термообработки на микроструктуру быстрозакаленного сплава Al–12 мас.% Cu. Температура отжига 813 К: *а* – длительность отжига 10 с, *б* – 20 с, *в* – 40 с, *г* – 80 с; *а*, *в* – ×15 000

α-твердого раствора снижается после 5 с отжига (рис. 3, *а*, табл. 1). После 20 с отжига сохраняются отдельные ультрадисперсные (100–200 нм) частицы (рис. 3, *б*). Структуру α-твердого раствора формируют округлые и пластинчатые частицы (20–50 нм), прослойки α-твердого раствора (10–20 нм) между ними и сгустки (рис. 3, *в*). После 30 с отжига образуются дисперсные (3–5 мкм) бесформенные частицы (сгустки) (рис. 3, *г*).

Последующее увеличение длительности отжига (40, 50 с) приводит к образованию множества дисперсных частиц с гетерогенной структурой. Величина параметра решетки α-твердого раствора по мере увеличения длительности отжига снижается, а затем после 60 с отжига возрастает (табл. 1).

Отжиг микроотливок быстрозакаленного сплава при 828 К (в области температур существования жидкой фазы) в течение 10 с приводит к разрушению исходной микроструктуры и образованию множества сгустков (0,05–0,01 мкм), представляющих собой скопления частиц в α-твердом растворе (0,05–0,01 мкм).

После 20 с отжига среди сгустков появляются более крупные (0,05–0,01 мкм) частицы с гетерогенной структурой (рис. 4, *б*). Последующее увеличение длительности отжига (30 с) приводит к образованию областей (0,5–1,0 мкм), отличных по составу и структуре от окружающего их α-твердого раствора, по их границам расположены частицы бóльших (0,05–0,01 мкм) размеров, чем размеры частиц, присутствующих в α-твердом растворе (рис. 4, *в*). Далее после отжига 40 с



а *б*

в *г*

Рис. 3. Влияние термообработки на микроструктуру быстрозакаленного сплава Al–12 мас.% Cu. Температура отжига 821 К: *а* – длительность отжига 10 с, *б* – 20 с, *в* – 30 с, *г* – 50 с; *а* – ×10 000

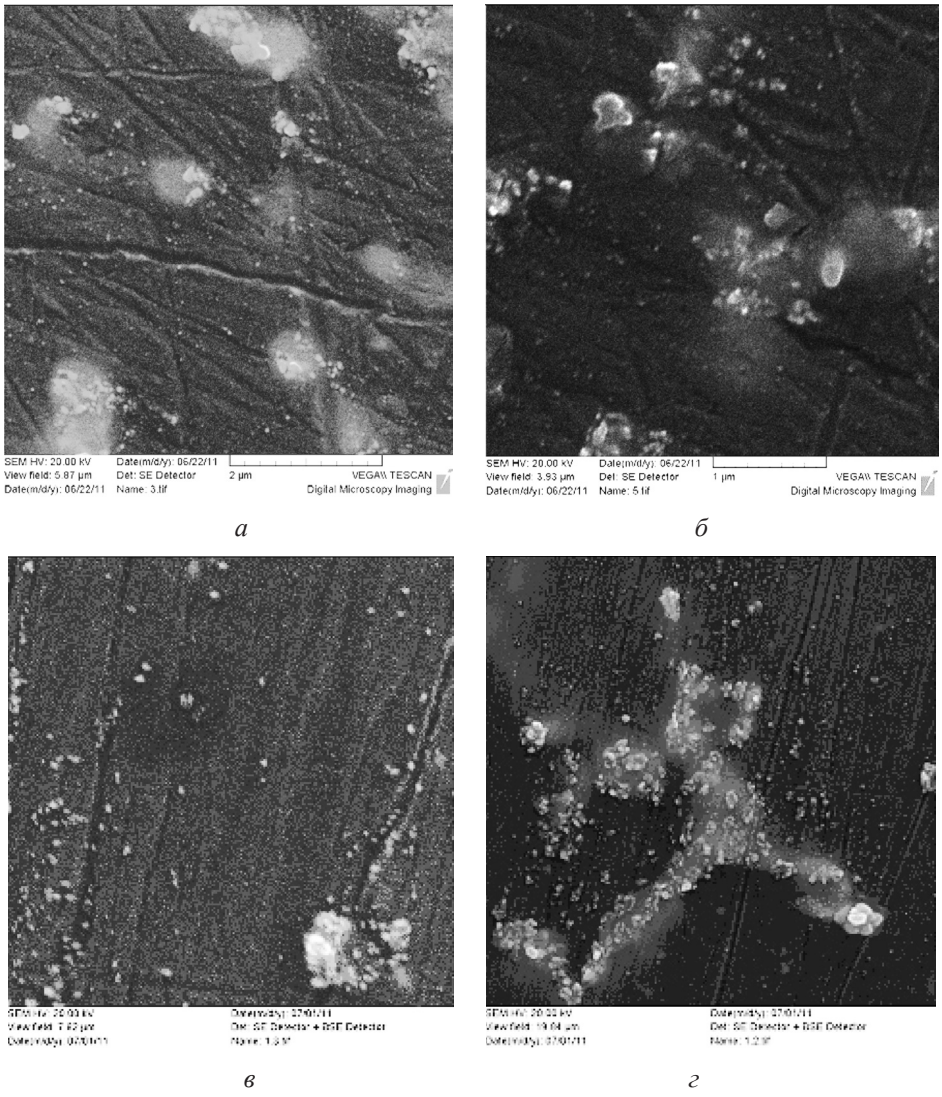


Рис. 4. Влияние термообработки на микроструктуру быстрозакаленного сплава Al–12 мас.% Cu. Температура отжига 828 К: *а* – длительность отжига 10 с, *б* – 20 с, *в* – 30 с, *г* – 40 с; *в* – ×20 000, *г* – ×15 000

α-твердый раствор разделен сетками, состоящими из скоплений дисперсных частиц (рис. 4, *г*). Величина параметра решетки α-твердого раствора в течение отжига снижается (40 с отжига), а затем несколько возрастает (табл. 1).

Согласно существующим представлениям о структуре сплавов алюминий–медь, закаленных из твердого состояния, и диаграмме состояний системы Cu–Al, нагрев сплава Al–12 мас.% Cu в области температур, близких к температуре ликвидуса (821 К), должен привести к образованию α-твердого раствора меди в алюминии (5,1–5,7 мас.% Cu) и частиц фазы $CuAl_2$ [8]. Нагрев и закалка микроотливок быстрозакаленного сплава Al–12 мас.% Cu приводят к образованию твердого раствора с концентрацией меди, превышающей ее растворимость в алюминии и допускаемой диаграммой состояний системы Al–Cu [7, 8]. Кроме того, сплав Al–12 мас.% Cu, закаленный из твердого и твердожидкого (821, 828 К) состояния, не стареет в отличие от сплавов системы Al–Cu, где распад твердого раствора происходит уже при закалке сплава [9]. Постоянство значений параметра решетки твердого раствора свидетельствует о том, что наблюдаемые структуры существовали при нагреве и были фиксированы закалкой микроотливок.

Характер изменения микроструктуры сплава и параметра решетки α-твердого раствора при отжиге при температурах существования твердой фазы (803, 813, 821 К) показывает, что в данном температурном интервале происходят растворение и диспергирование пластинчатых частиц на объекты, величину которых (0,005–0,02 мкм) можно сравнить с размерами структурных

элементов неоднородного твердого раствора – зонами Гинье–Престона I, II. Оценка концентрации меди в твердом растворе по значению его параметра решетки для температур отжига 803, 813, 821 К дает величины, превышающие растворимость меди в быстрозакаленном сплаве, хотя в сплаве присутствует множество наноразмерных частиц (рис. 1, табл. 1, 2). Данное противоречие может быть объяснено сильным взаимодействием между ультрадисперсными частицами и прослойками твердого раствора, т. е. кристаллические решетки обеих фаз сопряжены. Следствием этого является сжатие решетки α-твердого раствора.

Изменений параметра решетки α-твердого раствора меди в алюминии после естественного старения термообработанных микроотливок в течение 240 ч не отмечено (табл. 2).

Таблица 2. **Влияние старения микроотливок сплава Al–12 мас.% Cu на параметр решетки α-твердого раствора меди в алюминии**

Температура отжига, К	Параметр решетки α-твердого раствора, Å						
	Длительность отжига, с						
	10	20	30	40	50	60	80
803	4,0432	4,0409	4,0341	4,0323	4,0302	4,0304	4,0315
813	4,0424	4,0355	4,0296	4,0263	4,0264	4,0318	4,0369
821	4,0421	4,0402	4,0349	4,0283	4,0297	4,0285	4,0313
828	4,0423	4,0307	4,0320	4,0341	4,0371	4,0382	4,0387

Структуры, образующиеся в результате термообработки быстрозакаленного сплава Al–12 мас.% Cu, можно рассматривать в виде неоднородного пересыщенного твердого раствора. Подобным образом образуются пересыщенные растворы при растворении ультрадисперсных частиц соли в воде: на первой стадии образуется метастабильная суспензия из наноразмерных частиц соли, затем коллоидный и пересыщенный растворы [10]. Быстрозакаленные сплавы системы Al–Cu пористые (рис. 1, 2). Присутствие в быстрозакаленном сплаве наноразмерных пор в условиях быстрого нагрева приводит к их растворению, образованию вакансий и вакансионных кластеров [11]. Данный процесс протекает одновременно с процессом диспергирования пластинчатых частиц (рис. 1, 2).

Морфология, микроструктура бесформенных частиц, их бóльшая твердость, чем окружающего α-твердого раствора, существование рядом с ними пор показывают, что эти частицы образовались в результате кристаллизации расплава (рис. 1, 2). Образование расплава при температурах, меньших эвтектической (метастабильное плавление), может быть вызвано механизмами монотропного и метастабильного контактного плавления [12, 13]. Монотропное плавление имеет место в дефектных кристаллах, содержащих наноразмерные поры и вакансионные кластеры [12]. Причинами метастабильного контактного плавления считают сопряжение и сильное поверхностное взаимодействие кристаллических решеток двух фаз [13].

Диаграмма состояний системы Al–Cu допускает образование при эвтектической температуре (821 К) наряду с равновесным расплавом (33,2 мас.% Cu) неравновесного (5,7 мас.% Cu) расплава [8]. Растворение и диспергирование пластинчатых частиц в α-твердом растворе, содержащем наноразмерные поры, приводят к образованию «неоднородного пересыщенного α-твердого раствора», представляющего собой наноразмерные фрагменты пластинчатых частиц и прослойки α-твердого раствора (рис. 1–4). Образование жидкой фазы в такой системе происходит при температурах ниже эвтектической, по механизмам монотропного либо метастабильного контактного плавления. В случае монотропного плавления при закалке микроотливок образуется пора и метастабильный расплав (суспензия) превращается в α-твердый раствор (монокристалл) [13]. После закалки микроотливок с очагами оплавления (отжиг при 803, 813 К) величина параметра решетки α-твердого раствора не меняется, сплав не стареет (табл.1, 2). Оплавленные участки имеют структуру, подобную структуре участков твердой фазы (рис. 1, 2).

В случае образования расплава (очагов оплавления) по механизму метастабильного контактного плавления возможно образование прослоек жидкой фазы эвтектического состава на границах раздела α-твердый раствор–фрагменты пластинчатых частиц *Q-, Q′*-фаз, т. е. фрагменты пластинчатых частиц растворятся в расплаве. При последующей закалке микроотливок вероятно

формирование в очагах оплавления характерных эвтектических структур [12]. Значение параметра решетки α-твердого раствора должно возрастать вследствие образования колоний *Q*-фаз [8, 12].

Однако значения параметра решетки α-твердого раствора не увеличиваются, колониальных эвтектических структур в очагах оплавления не отмечено (табл. 1, 2, рис. 1, 2). Структуры, образующиеся в быстрозакаленном сплаве Al–12 мас.% Cu после отжига 10, 20 с при 803, 813 К, стабильны в течение достаточно длительного времени (40–60 с) (рис. 1, 2). Стабильность структуры очагов оплавления свидетельствует о том, что жидкая фаза существовала ограниченный промежуток времени (10–20 с).

Структура очагов оплавления, формирующихся при 828 К, подобна структуре очагов оплавления, образующихся в процессе отжига при 803, 813, 821 К (рис. 1, 4). Характер изменения микроструктуры и величины параметра решетки α-твердого раствора в зависимости от длительности отжига и значительный объем, занимаемый очагами оплавления, показывают, что образование расплава (зон оплавления) происходит по механизму метастабильного контактного плавления, который превалирует над механизмом монотропного плавления. Плавится α-твердый раствор, насыщенный вакансиями и содержащий ультрадисперсные частицы *Q*-фазы. В метастабильном расплаве (примерно 5, 7 мас.% Cu) сохраняются ультрадисперсные частицы *Q*-фазы. Такая жидкометаллическая суспензия может рассматриваться и как структурно-неоднородный алюминиево-медный расплав – эвтектика на основе метастабильного расплава.

Заключение. Образование пересыщенных α-твердых растворов меди в алюминии при термообработке быстрозакаленного сплава Al–12 мас.% Cu в области существования твердой фазы (803, 813 К) происходит в результате растворения и диспергирования в α-твердом растворе частиц *Q*-, *Q′*-фаз и микропор. Образование метастабильного расплава и жидкометаллической суспензии при температурах, меньших эвтектической температуры, можно рассматривать как метастабильное эвтектическое плавление. В области температур существования жидкой фазы (812, 828 К) образующийся пересыщенный α-твердый раствор трансформируется в жидкометаллическую суспензию на основе метастабильного (5,7 мас.% Cu) расплава. Закалка микроотливок из температурной области существования жидкой фазы приводит к образованию пересыщенного «твердого раствора», состоящего из прослоек α-твердого раствора, разделенных сгустками *Q*-фазы, когерентными с α-твердым раствором.

Литература

1. *Попель П. С., Матвеев В. М., Чикова О. А.* // Расплавы. 1995. № 2. С. 81–86.
2. *Замятин В. М., Насыйров Я. А., Топчий А. Л.* // Расплавы. 1990. № 4. С. 99–102.
3. *Гаврилин И. В.* Плавление и кристаллизация металлов и сплавов. Владимир, 2000.
4. *Бродова И. Г., Попель П. С., Барбин Н. М., Ватолин Н. А.* Исходные сплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург, 2005.
5. *Попель П. С., Чикрва О. А., Бродова И. Г.* // Физика металлов и металловедение. 1992. № 9. С. 111–115.
6. *Баум Б. А., Тягунов Г. В., Барышев Е. Е.* // Расплавы.1999. № 5. С. 32–34.
7. *Laine E. S. U., Hiltunen E. S., Heinonen M. H.* // Acta Met. 1980. Vol. 28. P. 1565–1569.
8. *Вол А. Е.* Строение и свойства металлических систем. М., 1959. Т.1.
9. *Буйнов Н. Н., Захарова Р. Р.* Распад металлических твердых растворов. М., 1964.
10. *Малин Дж.* Кристаллизация. М., 1965.
11. *Черемской П. Г., Сизов В. В., Бехтин В. И.* Поры в твердом теле. М., 1977.
12. *Залкин В. М.* Природа эатектических сплавов. М., 1987.
13. *Ивлиев В. Н.* // Журн. физ. химии. 1983. № 3. С. 455–457.

A. M. KUZEY

MECHANISM OF FORMATION OF ALUMINUM–COPPER SOLID AND LIQUID-METAL SOLUTIONS DURING ALLOY ⇆ MELT PHASE TRANSFORMATION

Summary

Methods of *X*-ray analysis and scanning electron microscopy have been used for investigating the structure of rapidly quenched Al–12 mass % Cu alloy after carrying out the annealing treatments in the temperature range of existence of solid and liquid phases. It is established that a rapid heating of micro-castings results in dissolution and dispersion of *Q*-phase plate-like particles in α-solid solution. The formation of liquid phase at the temperatures lower than eutectic one occurs by the mechanism of metastable contact melting that prevails over the mechanism of monotropic melting. The liquid phase is suspension of ultradisperse particles of *Q*-phase in metastable aluminum-copper melt.