

І СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ. ОПІР РУЙНУВАННЮ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

УДК 669.017

Д-р техн. наук В. И. Мазур, канд. техн. наук С. В. Капустникова,
канд. техн. наук А. Ю. Шпортько, С. В. Бондарев

Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепрпетровск

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИЛУМИНАХ ПРИ ЦЕНТРОБЕЖНОМ ЛИТЬЕ

Исследовано строение эвтектических колоний в сложнoleгированных заэвтектических сплавах системы Al-Si-Cu, содержащих примеси, полученных центробежным литьем. Установлено, что структурoобразование двух разновидностей полиэдрических эвтектических колоний с грубокристаллическим ободком, отличающихся дифференцировкой ветвей эвтектических фаз и объемной долей железосодержащей фазы, подчиняется общим закономерностям кооперативного роста фаз.

Ключевые слова: эвтектика, силумин, микроструктура, рост кристаллов.

Введение

Несмотря на почти 80-летний срок со времени появления основополагающей работы А. А. Бочвара, посвященной изложению механизма и кинетики эвтектической кристаллизации, и поныне в научных статьях и монографиях зачастую встречается некорректная трактовка процесса эвтектической кристаллизации и строения эвтектики. По-прежнему бинарная эвтектика описывается как механическая смесь фаз, игнорируется кристаллохимическая природа фаз, не учитывается и не обсуждается разная роль фаз в кинетике эвтектической кристаллизации и в процессе формирования колонии.

Особенно остро эта проблема стоит при обсуждении микроскопической кинетики эвтектической кристаллизации в модифицированных натрием двойных силуминах [1], когда используется гипотеза о мультиплицированном зарождении фаз и последующем автономном их росте, что приводит к образованию частиц кремниевой фазы, диспергированных в алюминиевой матрице. Как было показано в последующих работах по эвтектической кристаллизации, результаты которых обобщены в [2], формирование эвтектики в модифицированных силуминах происходит путем совместного парного роста кристаллов эвтектических фаз, а роль натрия состоит в ослаблении направленности ковалентных связей, приводящем к их частичной металлизации, вследствие чего происходит увеличение степени кооперативности роста фаз и формирование тонкодифференцированных структур.

Сложность и многообразие подходов к выявлению закономерностей эвтектического структурообразования в многокомпонентных сплавах на основе системы Al-Si свидетельствует об актуальности работ, связанных с решением этой проблемы, поэтому, целью данной рабо-

ты было детальное исследование морфологии эвтектических колоний сложнoleгированных силуминов.

Материалы и методика исследований

Материалом исследований являлись заэвтектические сложнoleгированные силумины системы Al-Si-Cu, содержащие такие примеси как Fe (от 0,7 до 1,1 % масс.) и Mn (около 0,3 % масс.). Из сплава заданного состава методом центробежного литья (скорость вращения ≈ 300 об/мин) получали трубы, имеющие наружный диаметр 320 мм, толщину стенки 60 мм.

Макро- и микроструктуру образцов, вырезанных из труб, исследовали стандартными методами металлографического анализа.

Изучение фазового состава проводили с помощью методов качественного металлографического травления. Последовательное травление одного и того же места образца в нескольких реактивах позволило выявить и идентифицировать фазы по цвету и интенсивности окрашивания. Фаза CuAl_2 после травления в одном из реактивов хорошо очерчивалась и окрашивалась в светло-серый цвет; железосодержащая фаза $(\text{Fe, Mn})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ меняла цвет от серого до черного. Данные качественного анализа подтверждались результатами рентгеноструктурного и локального рентгеноспектрального анализа. Рентгеновский фазовый анализ осуществляли с помощью дифрактометра ДРОН-3М. Распределение элементов в фазах исследуемых сложнoleгированных сплавов проводили на микрорентгеноспектральном анализаторе в режиме волновой дисперсии характеристического излучения.

Пространственное строение эвтектических колоний исследовали методами стереометрической металлографии, включающей в себя послойный микроанализ и растровую электронную микроскопию (JSM-35).

Результаты и их обсуждение

Исследование микроструктуры труб, полученных методом центробежного литья модифицированных натрием сложнолегированных силуминов, показали, что в узкой зоне стыка двух фронтов кристаллизации образовались полиэдрические эвтектические колонии с крупнокристаллическим ободком (рис. 1).

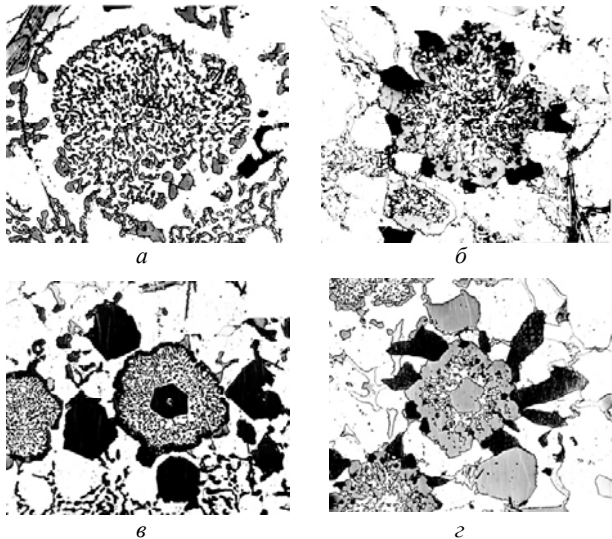


Рис. 1. Типы эвтектических колоний в сложнолегированных силуминах: а – $\times 800$; б – $\times 500$; в, з – $\times 200$

При кристаллизации отливок из заэвтектических силуминов зарождение и рост кристаллических фаз происходит как на внутренней, так и на наружной поверхностях трубы, в результате чего в поверхностных слоях формируется столбчатая структура (рис. 2, а).

Под действием центробежной силы, непрерывно уменьшающейся по мере увеличения толщины стенки отливки, в расплавах двойных заэвтектических силуминов происходит обратная ликвация: наружные слои обогащаются легкоплавкой составляющей – эвтектикой $\alpha_{Al} + Si$, имеющей большую плотность (2450 кг/м^3), а внутренние – более тугоплавкой фазой с меньшей плотностью (2370 кг/м^3) – кремнием. Примеси, такие как Cu, Ni, Fe, Mn, образующие с основными компонентами фазы, сильно различающиеся по плотности, усложняют структурообразование при центробежном литье. Эти особенности процесса кристаллизации проиллюстрированы серией микрофотографий, характеризующих структуру разных зон отливки из заэвтектического модифицированного натрием сложнолегированного силумина (рис. 2).

При равновесной кристаллизации сложные фазы $CuAl_2$, $(Fe, Mn)_3Si_2Al_{15}$ и другие, образующиеся в исследуемом сплаве, входят в состав двойных эвтектик. В условиях быстрого охлаждения эти фазы могут выделяться и как первичные. Имея плотность, значительно большую, чем $\alpha_{Al} + Si$, они должны кристаллизоваться у наружной поверхности отливки. Однако, поскольку

кристаллизация поверхностных слоев отливки происходит очень быстро, а процесс расслоения в жидком металле значительно запаздывает, состав расплава у наружной поверхности отливки в начальный момент отвечает среднему составу сплава (рис. 2, б). Следующая зона обогащена тугоплавкими, имеющими высокую плотность железо- и медьсодержащими фазами (рис. 2, в). Появление в этой зоне легкоплавкой эвтектики $\alpha_{Al} + Si$ обусловлено восполнением усадки кристаллизации маточным раствором. Центральная зона отливки в основном состоит из двойной тонкодифференцированной эвтектики $\alpha_{Al} + Si$ и небольшого количества других двойных эвтектик $\alpha_{Al} + CuAl_2$, $\alpha_{Al} + (Fe, Mn)_3Si_2Al_{15}$ (рис. 2, з). Кристаллизация этой зоны происходит в последнюю очередь, когда и от наружного, и от внутреннего слоев отливки в оставшуюся жидкость отгесняются примеси, имеющие коэффициент распределения $K < 1$. Именно в этих участках отливки образовались полиэдрические эвтектические колонии с крупнокристаллическим ободком (рис. 2, д).

Важно отметить, что кристаллизация данной отливки сопровождалась не только изменениями фазового состава по ее сечению, но и степени дифференцировки двойной эвтектики $\alpha_{Al} + Si$. Видно, что степень кооперативности роста фаз в эвтектике не одинакова в разных зонах – в наружном и внутреннем она имеет вид грубого конгломерата фаз (рис. 2, б, в), в последующих слоях наряду с конгломератной появляются участки тонкодифференцированной эвтектики. В центральной зоне степень кооперативности эвтектики $\alpha_{Al} + Si$ наибольшая (рис. 2, з).

Не одинакова также форма кристаллов первичного кремния. В зоне, примыкающей к внутренней поверхности отливки, кремний имеет вид полиэдров с резко очерченными гранями (рис. 2, в). В наружной зоне отливки, т.е. там, где кристаллизация проходила с большим переохлаждением, намечается переход к округлым формам роста (рис. 2, б).

Относительно природы ликвационных явлений в центробежных отливках существуют разные точки зрения. Согласно общепринятым представлениям, появление ликвационных зон объясняется воздействием центробежной силы на первичные кристаллы и оставшийся маточный раствор. Другая точка зрения базируется на современных представлениях о кластерном строении эвтектических расплавов жидких эвтектик [2], которое характеризуется отсутствием полной молекулярной смешиваемости при небольших перегревах над точкой ликвидус и допускает возможность расслоения в жидком состоянии. К. П. Бунин первым проверил эту концепцию в опытах по центрифугированию сплавов эвтектической концентрации системы Sn-Bi [3].

В настоящее время имеется большое количество экспериментальных данных, подтверждающих существование в расплавах микрообластей, обогащенных

атомами одного сорта. Однако только строением жидкой фазы нельзя объяснить сложный характер структурообразования в центробежных отливках. Поле центробежных сил оказывает существенное влияние на перераспределение кристаллов первичных фаз и эвтектики при центрифугировании в твердо-жидком состоянии.

Что касается морфологии эвтектических колоний, характерные сечения которых приведены на рис. 1, *a–z*, следует отметить, что в исследуемом сложнoleгированном алюминиево-кремниевом сплаве встречаются полиэдрические колонии двух типов. Колонии первого типа имеют вид, представленный на рис. 1, *a*, и характеризуются тонкой дифференцировкой фаз внутри колонии и незначительным огрублением ветвей кремниевого дендрита на границе колонии. Ко второму типу относятся колонии двух разновидностей, характерные сечения которых представлены на рис. 1, *в, z*. Колонии первой разновидности (условно назовем их «тонкими») отличаются тонкой дифференцировкой эвтектических фаз во внутренней части зерна, для второго вида («грубые» колонии) типичны более грубые сечения кремниевых ветвей как во внутренней, так и в периферийной частях колонии. Отличительной чертой этого типа колоний является наличие массивного кремниевого ободка на границе колонии.

То, что на рис. 1, *в, z* представлены разные колонии, а не различные сечения (центральные и периферийные) одной и той же колонии, подтверждается результатами послойного микроанализа. Не было ни одного слоя, когда бы в центральных участках «грубой» колонии наблюдались сечения более тонких ветвей кремния, чем на периферии. Также не отмечалось огрубления структуры ни на одном из разрезов центральной части тонкодифференцированной колонии.

Общими признаками двух упомянутых разновидностей колоний (рис. 1, *в, z*) являются следующие: полиэдрическая форма, наличие в центральных разрезах базового кристалла кремния; локализация в периферийных участках кристаллов третьей железосодержащей фазы – $(\text{Fe, Mn})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$.

Отличительные признаки связаны с количеством и распределением третьей фазы. Анализ различных сечений, полученных при послойном микроанализе, показал, что объемная доля железосодержащей фазы в «грубых» колониях значительно больше, чем в «тонких». Огрубление структуры в колониях второго типа связано с повышенным содержанием примесей. В том случае, когда в локальном участке расплава вследствие особенностей процесса кристаллизации при воздействии, в том числе и центробежных сил, примесей оказывается мало, отмечается лишь незначительное огрубление периферийных участков колонии (рис. 1, *a*).

Анализ вышеперечисленных признаков позволяет сделать вывод о том, что полиэдрические колонии являются колониями двойной и тройной эвтектики. Микроструктурные исследования показали, что в центральной части колоний двойной эвтектики $\alpha_{\text{Al}} + \text{Si}$ эвтектический бикристалл тонкодифференцирован, на границе колонии наблюдается огрубление фаз и появление ячеистой структуры. Колонии трехфазной эвтектики $\alpha_{\text{Al}} + \text{Si} + (\text{Fe, Mn})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ имеют более грубые сечения ветвей эвтектических фаз внутри зерна и, как отмечалось выше, более массивный ободок, однако макроморфологические признаки двух этих разновидностей колоний подобны (рис. 1, *в, z*).

Анализ большого количества последовательных сечений колоний, а также исследование глубокоотравленных образцов в растровом электронном микроскопе

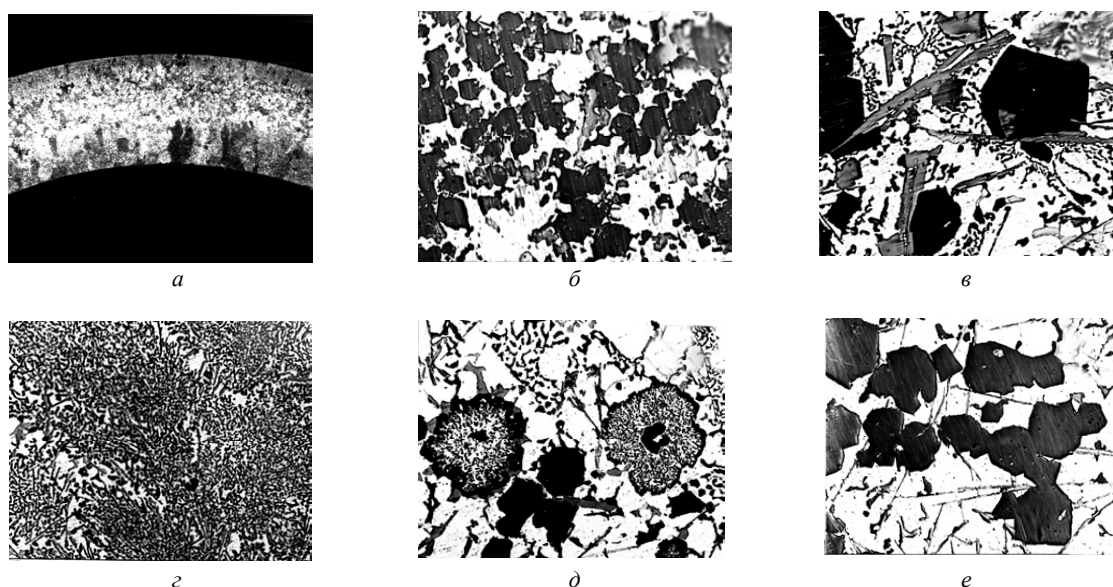


Рис. 2. Микроструктура различных зон центробежной отливки, от наружной поверхности (*б*) к внутренней (*е*) $\times 200$

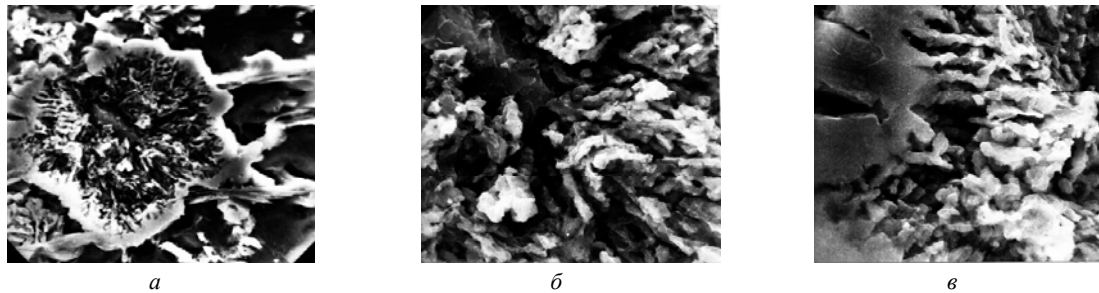


Рис. 3. Растровое изображение эвтектической колонии сложнолегированных силуминов: а – общий вид, $\times 860$; б – участок вблизи центра колонии, $\times 3000$; в – участок на периферии колонии, $\times 3000$

свидетельствуют о непрерывности фаз в эвтектических колониях обоих типов (рис. 3).

Определена и последовательность формирования отдельных структурных зон эвтектики. На базовом кристалле кремния зарождается двумерный дендрит второй фазы – α_{Al} – твердого раствора; таким образом, на фронте кристаллизации образуется двухфазная сетка. Собственно эвтектическая кристаллизация заключается в совместном парном росте перемежающихся ответвлений дендритов обеих фаз – кремния и α_{Al} – твердого раствора. При этом образуется эвтектика с высокой степенью кооперативности и округлыми сечениями ветвей эвтектических фаз, характерная для модифицированных силуминов. По мере удаления от генетического центра колонии и увеличения вследствие этого поверхности фронта кристаллизации, расстояние между ветвями эвтектических фаз существенно не меняется вследствие того, что происходит более или менее их регулярно повторяющееся разветвление.

В трехфазной эвтектике в зависимости от локальной вариации состава расплава фаза $(Fe, Mn)_3Si_2Al_{15}$ может зарождаться как на первичном кристалле кремния (рис. 1, а), так и на ответвлениях эвтектического кремния в ходе собственно эвтектической кристаллизации (рис. 1, б). Признаков, которые свидетельствовали бы о зарождении эвтектической фазы $(Fe, Mn)_3Si_2Al_{15}$ на поверхности эвтектических ответвлений α_{Al} – твердого раствора, не обнаружено. Следует отметить, что стереомикроанализ не выявил изолированных включений эвтектических фаз. Все сечения эвтектических фаз, выглядевшие на снимках изолированными, в ходе переполровки по мере приближения к центру колонии неизменно оказывались связанными между собой перемычками (рис. 3).

Ободок на периферии колонии образован в результате срастания и утолщения ветвей дендрита эвтектического кремния (рис. 3, в). В трехфазной эвтектике в образовании ободка принимает участие и третья фаза эвтектики – $(Fe, Mn)_3Si_2Al_{15}$. Поверхности срастания зафиксированы субграницами.

Следует отметить, что неоднородность строения эвтектических колоний, а именно огрубление структу-

ры периферийных участков эвтектических колоний наблюдается и в немодифицированных силуминах, а также в сплавах других систем, в частности, в аустенитно-графитных колониях серых чугунов [4]. Многие авторы объясняют образование ободков на периферии эвтектических колоний непостоянством теплового режима в процессе их роста [5, 6]. По мере увеличения радиуса колонии происходит уменьшение линейной скорости роста эвтектических фаз. Это вызвано тем, что в процессе роста и сближения колоний происходит увеличение выделяющегося тепла кристаллизации. Вследствие этого температура остающегося жидким расплава повышается и его кристаллизация проходит при меньшем переохлаждении, что и приводит к огрублению структуры эвтектики в пограничных участках колоний.

Однако выявленные особенности строения «грубых» и «тонких» колоний, а именно различие в их дифференцировке, свидетельствуют о значительном влиянии примесей на морфологию этих колоний. Поэтому неоднородность в их строении можно, по всей вероятности, как и в [4], объяснить замедлением роста вследствие уменьшения переохлаждения не только из-за выделения тепла кристаллизации, но и вследствие накопления перед фронтом кристаллизации примесей с коэффициентом распределения $K < 1$.

В ходе исследований в сложнолегированных заэвтектических силуминах, модифицированных натрием, благодаря использованию методов стереометаллографии выявлены микро- и макроморфологические признаки эвтектических колоний, заключающиеся в следующем. Эвтектические фазы в пределах всей колонии непрерывны. Это является подтверждением механизма совместного роста кристаллов эвтектических фаз в ходе собственно эвтектической кристаллизации. Ответвления эвтектических фаз на стадии парного роста характеризуются высокой степенью кооперативности. Изменение форм роста кремния происходит в такой последовательности: гранная (первичные кристаллы кремния), округлая (эвтектический кремний), гранная (ободок).

Из изложенного следует, что формирование микро- и макроморфологии эвтектических колоний $\alpha_{Al} + Si$ и $\alpha_{Al} + Si + (Fe, Mn)_3Si_2Al_{15}$ в исследованных сплавах происходит по общим принципам, сформулированным ранее в [2].

Таким образом, под действием центробежных сил, приводящих к перераспределению примесей в сложнолегированных силуминах, происходит образование особого вида эвтектических колоний – полиэдрических колоний с грубокристаллическим ободком.

Выводы

1. В структуре отливок сложнолегированных силуминов, полученных центробежным литьем, выявлены полиэдрические эвтектические колонии с грубокристаллическим ободком двух разновидностей.

2. Установлено, что полиэдрические колонии, характеризующиеся тонкой дифференцировкой ветвей эвтектических фаз, являются колониями двойной эвтектики $\alpha_{Al} + Si$, а грубодифференцированные колонии – трехфазной эвтектики $\alpha_{Al} + Si + (Fe, Mn)_3Si_2Al_{15}$.

3. Структурообразование этих двух морфологических разновидностей колоний подчиняется общим закономерностям кооперативного роста эвтектических фаз.

4. Грубокристаллический ободок на периферии колоний образуется в результате срастания и утолщения ветвей дендрита эвтектического кремния при за-

медлении роста вследствие уменьшения переохлаждения на фронте кристаллизации не только из-за выделения тепла кристаллизации, но и из-за накопления примесей с коэффициентом распределения $K < 1$.

Список литературы

1. Мальцев М. В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов / М. В. Мальцев. – М. : Металлургия. – 1970 – 364 с.
2. Таран Ю. Н. Структура эвтектических сплавов / Ю. Н. Таран, В. И. Мазур. – М. : Металлургия, 1978. – 312 с.
3. Бунин К. П. К вопросу о строении металлических эвтектических расплавов / К. П. Бунин. – Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо. – 1946. – № 2. – С. 305–307.
4. Бунин К. П. Основы металлографии чугуна / К. П. Бунин, Я. Н. Малиночка. – М. : Металлургия, 1969. – 416 с.
5. Бунин К. П. Введение в металлографию / К. П. Бунин, Я. Н. Малиночка. – М. : Металлургиздат, 1954. – 190 с.
6. Строганов Г. Б. Сплавы алюминия с кремнием / Г. Б. Строганов, В. А. Ротенберг, Г. Б. Гершман. – М. : Металлургия, 1977. – 272 с.

Поступила в редакцию 16.04.2013

Мазур В.І., Капустникова С.В., Шпортко А.Ю., Бондарев С.В. Структуроутворення в складнолегованих заевтектичних силумінах при відцентровому литті

Досліджено будову евтектичних колоній в складнолегованих заевтектичних сплавах системи Al-Si-Cu, які містять домішки, отриманих відцентровим виливанням. Установлено, що структуроутворення двох різновидностей поліедричних евтектичних колоній з грубокристалічним обідком, які відрізняються одна від одної диференціюванням відгалужень евтектичних фаз та об'ємною часткою залізовмісної фази, підпорядковується загальним закономірностям кооперативного росту фаз.

Ключові слова: евтектика, силумін, мікроструктура, ріст кристалів.

Mazur V., Kapustnikova S., Shportko A., Bondarev S. Formation of structure in alloyed hypereutectic Al-Si alloys when centrifugal casting

The structure of eutectic colonies in complexly hypereutectic alloys of Al-Si-Cu, containing impurities, obtained by centrifugal casting is investigated. Two types of polyhedral structure formation of eutectic colonies with the coarse crystalline ring and with different branching of the eutectic phases and a volume fraction of a ferrous phase submit to the general laws of cooperative growth of phases is ascertained.

Key words: eutectic, Al-Si-Cu alloy, microstructure, crystal growth.