

2. Солонина О. П. Жаропрочные титановые сплавы / О. П. Солонина, С. Г. Глазунов М. : Металлургия, 1976. – 448 с.
3. Павленко Д. В. Деформационное поведение и выносливость сплава VT1-0 с субмикроструктурной структурой / Д. В. Павленко, Д. В. Ткач, В.Л. Грешта // Вестник двигателестроения. – 2011. – № 1. – С. 125–131.

Одержано 15.04.2013

Ткач Д.В., Степанова Л.П., Ольшанецкий В.Е., Грешта В.Л. Рентгеноструктурное исследование процессов рекристаллизации в титане VT1-0 с субмикроструктурной структурой

Проведено исследование влияния интенсивной пластической деформации на процессы рекристаллизации титана VT1-0. Установлено, что температура начала рекристаллизации составляет 385 °С. При этом зафиксировано значительное возрастание микронапряжений II рода после проведения винтовой экструзии, которые можно уменьшить проведением дореакристаллизационного отжига при температуре $t = 300$ °С в течение 1 часа.

Ключевые слова: титан VT1-0, рекристаллизация, винтовая экструзия, микронапряжения.

Tkach D., Stepanova L., Olshanetskiy V., Greshtha V. X-ray diffraction analysis of recrystallization processes in titanium vt1-0 submicrocrystalline structure

The influence of intensive plastic deformation on the recrystallization process in titanium VT1-0 investigated. The temperature of recrystallization beginning is 385 °C. A considerable increase in the type II microstrain after twist extrusion is fixed that can be reduced by using before-recrystallization annealing at $t = 300$ °C for 1 hour.

Key words: titanium VT1-0, recrystallization, twist extrusion, microstrain.

УДК 669.715.018

С. В. Бондарев, канд. техн. наук А. В. Мазур, д-р техн. наук В. И. Мазур

Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ Al-Si СПЛАВОВ

На основании данных дилатометрии и ДСК сплавов Al-(0,8...22)%Si построена низкокремнистая область диаграммы фазовых превращений. По результатам закаочно-микроструктурного анализа установлены закономерности фазовых превращений при нагреве, которые согласуются с расчетной диаграммой равновесий, включающей промежуточную ГЦК-фазу.

Ключевые слова: силумины, фазовые равновесия, фазовые превращения, метастабильная фаза.

Введение

Известно, что некоторые экспериментальные эффекты, отмечаемые в процессе затвердевания, а также при высокотемпературной эксплуатации алюминий-кремниевых сплавов не всегда находят объяснения на основе общепринятой диаграммы фазовых равновесий. Это, прежде всего, относится к одной или нескольким метастабильным фазам, зафиксированным в отливках этих сплавов. Анализ фазовых превращений с помощью диаграммы фазовых равновесий не предполагает участия метастабильных фаз, что накладывает существенные ограничения на возможность применения диаграммы к анализу термодинамических стимулов и кинетики фазовых переходов [1]. Термодинамические

расчеты диаграмм фазовых равновесий предполагает анализ термодинамических свойств заданных фаз и не учитывают временной фактор. В реальных условиях, например в технологиях литья под давлением, полужидкой штамповки, горячего прессования, когда образуются метастабильные фазы и состояния, актуальными становятся исследования метастабильных равновесий в этой системе и микроскопической кинетики фазовых переходов с участием метастабильных фаз.

Материалы и методика исследований

Из компонентов высокой чистоты были выплавлены кокильные отливки с содержанием кремния от 0,8 до 36 % масс. кремния. Температура разлива составляла 830...850 °С, температура стального кокиля перед

разливкой – 20...50 °С. Образцы для дальнейших исследований изготавливали из этих отливок методами резания с охлаждением. Исследования дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дилатометрии были проведены на приборах Netzsch STA449C Jupiter и Netzsch DIL 402 C. При анализе экспериментальных кривых по методике, описанной в [2], выделяли температурные интервалы тепловых эффектов. Отличительной особенностью методики являлось то, что интегральный тепловой эффект разлагали на парциальные тепловые эффекты от нескольких стадий этого превращения, например, образования и распад метастабильных фаз, выделение стабильной фазы как из жидкой фазы, так и из распадающейся метастабильной фазы.

Закально-микроструктурный анализ (ЗМА) проводили в электропечи с закалкой в солевой раствор. Нагреву подвергалась серия образцов, при достижении температуры закалки нагрев останавливали и осуществляли длительную выдержку. Далее образцы нагревали до следующей температуры закалки. Температуры контролировали хромель-алюмелевой термопарой, подключенной к высокоточным цифровым вольтметрам ШЦ1516 и UNI-T 70. Точность контроля температуры выдержки – не хуже 2 °С. Испытания микротвердости проводили на микротвердомере ПМТ-3М с нагрузкой 0,2 Н (и 0,7 Н – для кристаллов кремния). Для рентгеноструктурных исследований использовали дифрактометр ДРОН-3 с монохроматизированным $\text{Cu-K } \alpha$ - излучением. Микроструктуру изучали на Neophot-30 и LEO 1450 с системой LINK EDS, откалиброванной по эталонным Si и Co.

Теория и анализ полученных результатов

Как показывают расчеты [3], в заэвтектических силуминах после кристаллизации и ускоренного охлаждения до комнатной температуры возникают напряжения, растягивающие α - фазу и сжимающие кремневые пластины и стержни. Учитывая, что в таком состоянии алюминиевый твердый раствор упрочнен 1,5...3 % атомов кремния, а также масштабный фактор (характерный размер сечения кристаллов фаз – это несколько микрометров в кокильных отливках), можно предположить, что кристаллы обеих фаз могут выдерживать такие напряжения не разрушаясь и без пластической деформации. Но даже если происходит пластическая деформация алюминиевой фазы, то и после этого состояние α - фазы следует считать предельно напряженным. И это – существенный термодинамический фактор структурных превращений, происходящих при последующем нагреве образцов литого силумина. Его выражением является дифференциал функции Гиббса. В общем случае для системы с конденсированными связанными кристаллическими фазами, выражение этого дифференциала может быть записано в следующем виде:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{r=1}^R \sum_{m=1}^M \mu_m^r dN_m^r - \sum_{r=1}^R \sum_{b=1}^B X_b^r da_b^r + \sum_{q=1}^Q \gamma_q dA_q + \sum_{r=1}^R \int \sigma_{ij}^r d\varepsilon_{ij}^r dV^r, \quad (1)$$

где R – число фаз в системе, dN_m^r – количество m -го компонента приходящего в фазу r ; X_b^r – интенсивный силовой параметра b и соответствующее изменение экстенсивного свойства da_b^r в фазе r ; dA_q – изменение площади межфазной границы типа q (включая свободные поверхности фаз), а γ_q – удельная поверхностная энергия такой межфазной границы; V^r – объем кристалла фазы r ; который упруго деформируется в ходе структурных превращений на $d\varepsilon_{ij}^r$ – изменение тензора деформации этого кристалла (следует суммировать отдельные значения всех кристаллов фазы r), σ_{ij}^r – тензор напряжений, которые связаны с тензором деформации через тензор упругих постоянных фазы r в виде
$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl}.$$

Межфазные напряжения могут релаксировать тремя путями: 1) пластической деформацией одной из фаз (или нескольких) путем скольжения, двойникования или диффузионной ползучести; 2) разрушением одной из фаз с образованием разрывов; 3) изменением размеров вследствие объемных изменений при фазовых превращениях.

Нагрев литых образцов силуминов приводит не только к снижению существующих межфазных напряжений, но и к другим структурным превращениям. Прежде всего, при низких температурах наблюдается распад пересыщенного твердого раствора кремния в алюминии. Так как удельный объем α - фазы меньше, чем для продуктов распада, это приводит к снижению растягивающих напряжений или росту сжимающих. Исходя из этого, можно объяснить характер морфологии продуктов распада, представленный на рис. 1, а, механизмом направленного огрубления субмикроскопических выделений в ходе старения пересыщенного твердого раствора, разработанным Каном [4], Хиллартом [5], Хачатуряном [6] и другими. Экспериментальные исследования такого явления в области жаропрочных никелевых сплавах получило название «направленное огрубление» («направленная коалесценция» [7]) или «рафтинг» [8, 9]). Если упругая составляющая внутренней энергии играет существенную роль в ходе процесса выделений, то спинодальный распад приводит к образованию периодических или модулированных структур.

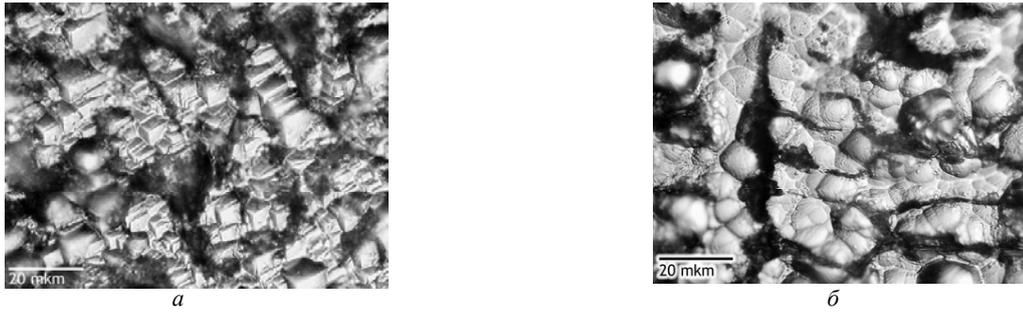
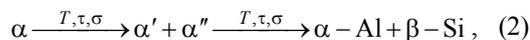


Рис. 1. Поверхність алюмінієвого твердого розчину після глибокого травлення:

a – після старіння при 350 °С, *б* – в литому стані.

Сильное пересыщение α -фазы в литом состоянии может способствовать спиноподобному механизму. Это объясняет внутрифазное перераспределение атомов кремния в α -фазе в результате [3] восходящей диффузии. Но на каком-то этапе необходимо образование зародыша кремния. Распределение этих зародышей уже имеют периодический характер и пластинчатую форму (рис. 1, *a*), что находится в согласии с [6]. Пластинки растут ориентировано вдоль оптимальной плоскости сопряжения из-за того, что коэффициент поверхностного натяжения (5-е слагаемое в формуле 1) мал, по сравнению с упругой энергией несовместимости (часть 6-го слагаемого в формуле 1) в плоскости сопряжений. Габитус пластин кремния – (001) с ориентировкой параллельной направлениям (100) в решетке α -фазы. Эти структурные изменения можно описать следующей схемой [3]:



где α – сильно пересыщенный твердый раствор кремния в алюминии, в литом состоянии, α' и α'' – продукты спиноподобного распада, $\alpha - \text{Al}$ и $\beta - \text{Si}$ практически чистые алюминий и кремний, формирующие пластинчато-периодическую морфологию.

Но при нагреве выше 400 °С КТР сплава возвращается от аномально высоких значений $40 \dots 50 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ к обычным значениям, которые совпадают с расчетными $17 \dots 19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Это очевидно связано с исчерпанием атомов кремния, растворенных в α -фазе, и с тем, что предельная равновесная растворимость начинает заметно увеличиваться. Однако, проведенные расчеты не дают однозначного ответа о том, снизились ли благодаря процессу распада растягивающие напряжения в алюминиевой матрице сплава до нуля. Наиболее интересным и непротворечивым вариантом объяснений структурных изменений окажется гипотеза о сохранении (или возвращении) растягивающих напряжений в α -фазе. Дело в том, что возникновение сжимающих напряжений в α -фазе может быть существенно и легко компенсировано дополнительным растворением кремния. Напротив, сохранение растягивающих напряжений вступает в противодействие увеличивающейся растворимости кремния в α -фазе. Это противоречие должно как-то разрешиться, и с этим и связан процесс, происходящий в ходе нагрева литых образцов в температурном интервале 490...520 °С. Для понимания его, ключевыми являются следующие замеченные в исследованиях факты. Во-первых, это – резкое расширение сплава в узком интервале температур около 500 °С на кривых дилатометрии, что также уже указывалось в [10, 11]. Во-вторых, на кривых зависимости микротвердости кристаллов первичного кремния и особенно эвтектических структурных составляющих различной морфологии (рис. 2) также наблюдается пики в образцах закаленно-микроструктурного анализа, достигших температуры нагрева, точное значение которой зависит от других случайных факторов серии экспериментов.

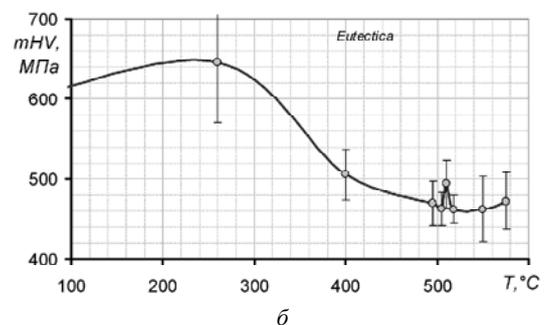
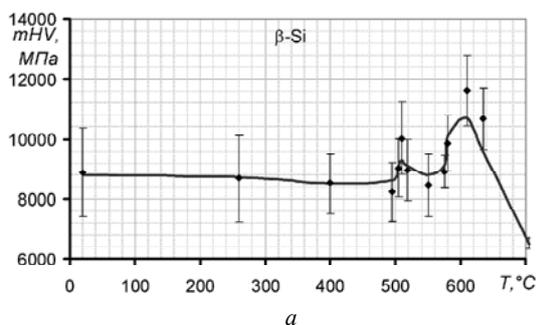


Рис. 2. Микротвердость структурных составляющих образцов ЗМА:

a – кристаллов первичного кремния; *б* – эвтектики

В-третьих, в этих же образцах наблюдается резкое повышение параметра твердого раствора на базе алюминия (рис. 3).

Кроме того, результаты количественной металлографии показывают подобное нарушение монотонного хода зависимости объемной доли кремниевой фазы в эвтектической структурной составляющей нерегулярной пластинчатой морфологии (рис. 4).

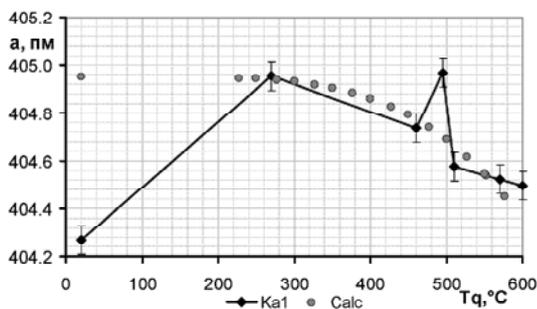


Рис. 3. Параметр решетки твердого раствора на базе алюминия в образцах в зависимости от температуры закалки

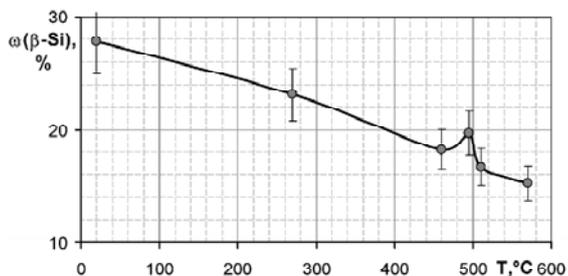


Рис. 4. Изменение объемной доли высококремнистой фазы после обработки при указанных температурах в нерегулярной пластинчатой эвтектике

Температуры этих явлений согласуются в пределах образцов одной серии экспериментов, а в микроструктуре при этом наблюдается повышенная травимость алюминиевой матрицы сплава. О структурном или фазовом превращении свидетельствуют, помимо дилатометрических, и тепловые эффекты в ходе нагрева литых образцов силуминов всех исследованных составов. Об этом можно судить по экспериментальной диаграмме, отражающей наличие этих явлений. В фазовом пространстве с координатами химический состав – температура нанесены точки температуры начала эффектов, определенных при анализе кривых ДСК и дилатометрии. Построенный таким образом участок экспериментальной диаграммы нагрева сплавов системы Al-Si представлен на рис. 5.

На этой диаграмме видно, что в литых образцах практически всех сплавов происходят превращения в интервале температур 200...300 °С. Эти превращения, по-видимому, следует связывать с рассмотренными выше процессами распада пересыщенной и растянутой α -фазы. Некоторое превращение (структурное или фазовое) наблюдается также вблизи 500 °С.

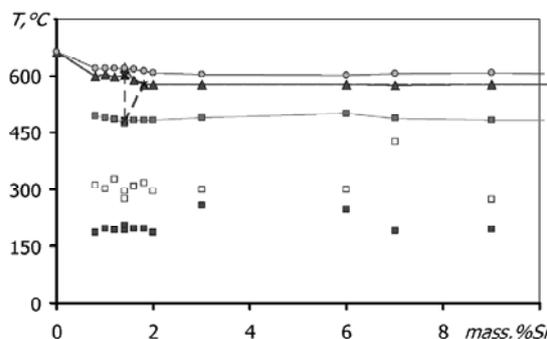


Рис. 5. Участок экспериментальной диаграммы нагрева сплавов системы Al-Si

Но обратим также внимание на аномальный ход линии солидуса в сплава с содержанием кремния ниже 1,8 %. Линия солидус близка к линии ограниченной растворимости кремния в альфа-фазе на диаграмме стабильных равновесий, но при содержания кремния ниже 1,4 % температура начала плавления сплавов становится практически постоянной – $600 \pm 3^\circ \text{C}$. Это свидетельствует о невариантном равновесии, температура которого на 22° выше эвтектической.

Наблюдаемые явления не удается объяснить на основе пластическая деформация под действием межфазных напряжений, так как она не снимает напряженное состояние полностью и возрастает относительный вклад химического фактора в формуле 1.

Можно предположить фазовое или структурное превращение в одной из фаз, сопровождающееся увеличением удельного объема продукта (или продуктов) превращения по сравнению с исходной фазой. В научной литературе не упоминаются фазовые превращения в кремнии при рассматриваемых температурах [12]. Рентгеноструктурные исследования не зафиксировали признаков образования третьей фазы и уменьшения объемной доли кремниевого твердого раствора. Данные об изменении периода решетки кремниевого твердого раствора нельзя считать прецизионными, но качественно они не свидетельствуют о расширении решетки после нагрева до температур указанного интервала. Также из научных публикаций следует, что равновесная растворимость алюминия, кислорода, железа, магния и других возможных примесных элементов чрезвычайно мала. Подвижность атомов этих примесей при температурах вплоть до эвтектической очень низкая, так что даже длительные высокотемпературные выдержки не приводят к структурным преобразованиям [13].

Рассмотрим гипотезу о сохранении существенного уровня растягивающих напряжений в характерных продуктах распада пересыщенного твердого раствора при нагреве выше 400 °С. Очевидно, что сначала эти напряжения будут препятствовать обратному растворению кремния в алюминиевой фазе, но в какой-то момент термодинамический выигрыш от растворения превысит изменения в уровне упругой составляющей внут-

ренней энергии системы – растворение начнется. Наличие растягивающих напряжений способствует образованию и сохранению избыточных вакансий во время растворения кристаллов кремния в алюминиевой фазе, то есть способствует эффекту Френкеля. С увеличением температуры растет и растворимость кремния в алюминии, и скорость растворения, и равновесная концентрация вакансий. Таким образом, вакансий в α -фазе может образоваться необычайно много – и они будут способствовать увеличению удельного объема матрицы, приводящие к снижению межфазных напряжений. В ходе этого процесса состояние α -фазы не будет однородным – в одних местах будет повышена концентрация вакансий, в других – атомов кремния. По сути, в какой-то момент будет существовать два (а может, и больше) твердых раствора, изоструктурных, но различающихся и химическим составом, и параметром решетки. Согласно [6], такая конфигурация микроструктуры может быть метастабильно устойчивой. По-видимому, дальнейшее повышение температуры и времени выдержки приводит к тому, что алюминиевая фаза с вакансиями избавляется от избыточных вакансий, растворяет атомы кремния до предела, а напряжения релаксируют деформацией по механизмам ползучести. При этом, возможно, у сплава проявятся свойства сверхпластичности. В структуре заэвтектических силуминов остается только твердый раствор кремния в алюминии, но еще длительное время он имеет устойчивое микрогетерогенное строение [14].

Если рассматривать вслед за [6, 15] вакансии как компонент системы в поле напряжений, то представляется возможным произвести термодинамический расчет для проверки гипотезы о метастабильной устойчивости двух твердых растворов на базе алюминия.

Расчет проводили с применением программного обеспечения и базы данных для термодинамических расчетов FactSage. Исходными условиями для расчета были возможности существования следующих фаз:

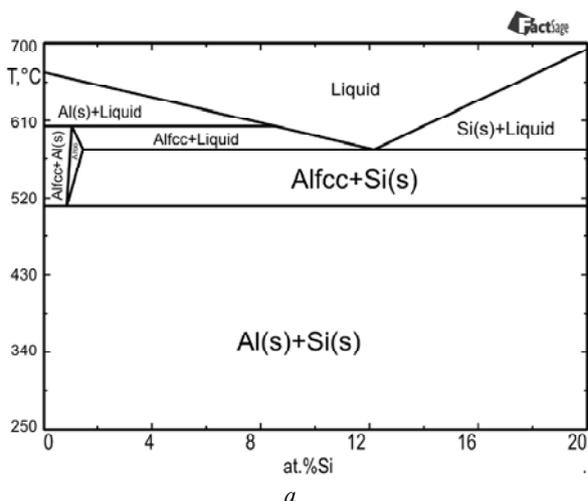


Рис. 6. Гипотетическая диаграмма Алюминий-Кремний-Вакансии [11] (а) и гипотетическая диаграмма метастабильных фазовых равновесий для сплавов в условиях высокоскоростной кристаллизации [16] (б)

алюминиевой фазы с ГЦК решеткой и избыточными растворенными вакансиями, алюминиевой фазы с ГЦК решеткой и растворенными атомами кремния, твердый раствор алюминия на базе кремния и жидкая фаза. Результат расчета программы представлен на рис. 6, а. С учетом этой диаграммы становится понятна природа тепловых эффектов на кривых ДСК и линейных на dilatометрических кривых (рис. 5).

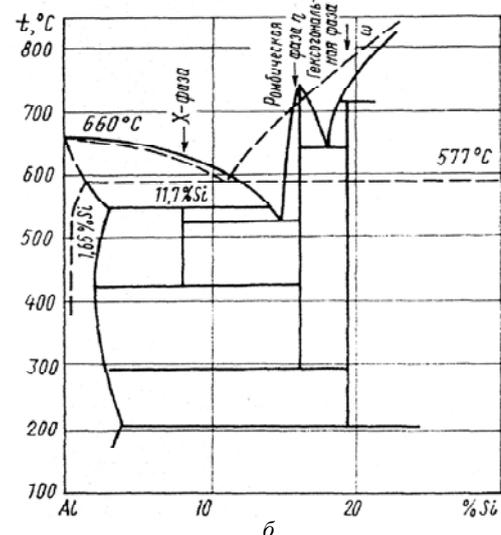
Особенно важный экспериментальный результат заключается в обнаружении перитектического плавления промежуточной фазы, что согласуется с расчетной диаграммой и подтверждается результатами заочно-микроструктурного анализа. А именно – верхняя граница температурного интервала устойчивости алюминиевого твердого раствора достигает 620 °С. Отметим, что гипотеза о перитектическом превращении в области низких концентраций кремния в силуминах при быстром охлаждении рассмотрена впервые в [16], где на основании фазовых и микроструктурных исследований образцов силуминов предложена диаграмма метастабильных равновесий (рис. 6, б). Обращает на себя внимание то, что перитектическое равновесие в области низкой концентрации кремния присутствует на обеих этих диаграммах.

Выводы

Показано, что напряженное состояние кристаллов эвтектических фаз существенно влияет как на параметры фазовых равновесий, так и на микроскопическую кинетику фазовых превращений в сплава Al-Si.

Построена экспериментальная диаграмма фазовых превращений (диаграмма плавкости), на которой в области низких концентраций выявлено перитектическое плавление промежуточной фазы.

Выполнено термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе алюминий-кремний с участием промежуточной фазы, изоморфной α -твердому раствору с ГЦК решеткой. Установлено качествен-



ное согласие между диаграммой плавкости и расчетной диаграммой фазовых равновесий.

Список литературы

1. Мазур В. И. Об использовании пространства представлений химический потенциал – температура для построения диаграмм фазовых равновесий / В. И. Мазур, В. Е. Ольшевский // Научные труды Международной конференции «Эвтектика VI». Запорожье, Украина. 23–26 сентября 2003. – Запорожье, 2003. – С. 43–49.
2. Мазур В. И. Теория эвтектического превращения за 25 лет : успехи, проблемы, перспективы / В. И. Мазур, Ю. Н. Таран // Научные труды Международной конференции «Эвтектика VI». Запорожье, Украина. 23–26 сентября 2003. – Запорожье, 2003.
3. Mazur A. V. Low-temperature Phase transformations phenomena in the Al-21.5 % Si alloy / Mazur A. V., Gasik M. M. // Kovove Mater. 43, 2005, P. 389–403.
4. Larche F. A linear theory of thermochemical equilibrium of solids under stress / F. Larche, J. W. Cahn // Acta Metallurgica, Vol. 21, Issue 8, August 1973, P.1051–1063, ISSN 0001-6160, 10.1016/0001-6160(73)90021-7. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616073900217>.
5. Cahn J. W. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy / J. W. Cahn, J. E. Hilliard // J. Chem. Phys. – 1958. – N 28. – 258 p.
6. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / Хачатурян А. Г. – М. : Наука, 1974. – 384 с.
7. Rebecca A. The development of directional coarsening of the γ' precipitate in superalloy single crystals / Rebecca A., MacKay, Lynn J. Ebert // Scripta Metallurgica, Vol. 17, Issue 10, October 1983, P. 1217–1222, ISSN 0036-9748, 10.1016/0036-9748(83)90287-9. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0036974883902879>)
8. Sikka V.K. «Rafting» in neutron irradiated tungsten / Sikka V.K., Moteff J. // Journal of Nuclear Materials, Vol. 46, Issue 2, March 1973, P. 217–219, ISSN 0022-3115, 10.1016/0022-3115(73)90139-6 (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022311573901396>).
9. Gayda J. Monte Carlo-finite element model for strain energy controlled microstructural evolution: «rafting» in superalloys / Gayda J., Srolovitz D. // Acta Metallurgica, Volume 37, Issue 2, February 1989, P. 641–650, ISSN 0001-6160, 10.1016/0001-6160(89)90248-4. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616089902484>).
10. Mazur A. V. Metastable phase transformations in the Al-21.5 wt. % Si alloys / A. V. Mazur // Теория и практика металлургии : научн. тр. междунар. конф. «Эвтектика VII», № 4–5, июль-октябрь 2006 г. – Днепропетровск, 2006. – С. 75–78.
11. Мазур А. В. О структурных превращениях в сплавах Al-Si в твердом и твердо-жидком состояниях / Мазур А. В., Мазур В. И. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні – 2008. – № 1. – С. 11–15.
12. Мазур А. В. Исследование кристаллического кремния в широком температурном интервале при нормальном давлении / Мазур А. В., Карпец М. В. : научн. тр. междунар. конф. «Эвтектика VI». Запорожье, Украина. 23–26 сентября 2003. – Запорожье, 2003.
13. William T. Precipitation of Aluminum in the Silicon Phase Contained in W319 and 356 Aluminum Alloys / William T., Donlon // Metallurgical And Materials Transactions A. Vol. 34a, March 2003. – P. 523–529. Url: <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-003-0088-y> // Doi: 10.1007/s11661-003-0088-y
14. Глазов В. М. Микротвердость металлов / В. М. Глазов, В. Н. Вигдорович. – М. : Металлургиздат, 1962. – 224 с.
15. Лаптев И. Н. Диаграмма фазовых превращений в сплавах «железо-углерод-вакансии» в полях упругих напряжений / И. Н. Лаптев, А. А. Пархоменко // Вопросы Атомной Науки и техники. – 2004. – № 3. Физика Радиационных Повреждений и явлений в твердых телах. – С. 31–37.
16. Мазур В. И. Структурообразование в силуминах при высокоскоростной кристаллизации / В. И. Мазур, В. З. Куцова, К. И. Узлов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1985. – № 3. С. 50–56.

Одержано 16.04.2013

Бондарев С.В., Мазур О.В., Мазур В.И. Фазові рівноваги та фазові перетворення під час нагріву Al-Si сплавів

На підставі даних дилатометрії та ДСК сплавів Al-(0,8...22)%Si побудована область низьких концентрацій кремнію діаграми фазових переходів. За результатами гартувально-мікроструктурного аналізу встановлені закономірності фазових перетворень під час нагріву, які узгоджуються з розрахунковою діаграмою рівноваги, що містить проміжну ГЦК-фазу.

Ключові слова: силуміни, фазові рівноваги, фазові перетворення, метастабільна фаза.

Bondarev S., Mazur A., Mazur V. Phase equilibria and phase transformations in Al-Si alloys during heating

Low-silicon-content region of phase transitions diagram was built basing on the data of dilatometry and DSC of Al-(0.8...22)% Si alloys. According to the results of hardening-microstructural analysis rules of phase transformations during heating of Al-Si alloys were ascertained. The transformations conform with the calculated equilibrium diagram, that contains intermediate fcc-phase.

Key words: Al-Si alloys, phase equilibrium, phase transformation, metastable phase.