

УДК 669.017.621.78

А.А. АМЕНОВА¹, А.Б. ЕШМОЛДАЕВА², А.М. ВЛАСОВ³, Д.У. СМАГУЛОВ⁴

НЕРАВНОВЕСНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al – Zn – Mg

Алюминий негізіндегі үш компонентті қорытпалардың тепе-теңсіздік күйде кристалдануы кезінде легірлеуші элементтер мен қоспалардың дендриттік кристалдарда біртегі таралмау (ликвациясының) ерекшелігі тәжірибелік және есептеу әдістерімен зерттелген. Қатты және сұйық ертінділердің химиялық құрамының және салыстырмалы шамаларының өзгеруі, таңдал алынған диффузиялық үлгіге сәйкес дендриттік кристалдардың қимасы бойынша ликвидус температурасының өзгеруі есептелген. Суыну жылдамдығына байланысты қатты фазаның салыстырмалы шамасының өзгеруі есептелген.

Экспериментально и расчетным путем изучен характер внутрекристаллитной ликвации в дендритных ячейках при неравновесной кристаллизации трехкомпонентных сплавов на основе алюминия. Рассчитано изменение составов и относительных количеств твердых и жидких растворов, а также изменение температуры ликвидуса по сечению дендритной ячейки при выбранной диффузационной модели. Рассчитано изменение относительного количества твердой фазы в зависимости от скорости охлаждения сплавов.

The character of intracrystallite liquation in the dendrite cells after non-equilibrium solidification of aluminum ternary alloys has been studied by experimental and calculation way in this work. There were calculated the changes of the compositions and relative amounts of solid and liquid solutions, and the liquidus temperature's change over the cross section of the dendritic cell at the chosen diffusion model. Also it was calculated the change in the relative amounts of the solid phase, depending on the cooling rate of the alloys.

При неравновесной кристаллизации много-компонентных сплавов в первичных кристаллах твердых растворов или промежуточных фаз появляется внутрекристаллитная ликвация (неравномерное распределение по объему кристаллов) примесей и легирующих элементов. При этом возможно также изменение фазового состава и структуры, следовательно, и свойств сплавов: возможно образование новых избыточных фаз, изменение количества имеющихся фаз, протекание эвтектических и перитектических и других превращений. Степень дендритной ликвации, количество, размеры и форма кристаллов избыточных фаз и включений являются важнейшими характеристиками структуры сплавов, которые во многих случаях определяют их основные механические и технологические свойства, а также кинетику структурных превращений, происходящих при термической обработке литых изделий. Однако, экспериментальное изучение дендритной ликвации в пределах отдельных зерен является сложной, трудоемкой задачей. В связи с этим, для исследования процесса неравновесной кристаллизации многокомпонентных сплавов до-

статочно широко используются термодинамические методы расчета.

Основные физические представления о неравновесной кристаллизации были разработаны известными советскими учеными А.А. Бочваром и А.А. Байковым [1]. Степень дендритной ликвации и структура литых сплавов зависят от полноты протекания диффузационных процессов в жидких и твердых фазах. В процессе кристаллизации перераспределение компонентов в твердой фазе происходит намного медленнее, чем в жидкой фазе. Для учета эффектов, связанных с отклонением системы от равновесного состояния из-за ограниченности протекания диффузационных процессов в расплаве и в твердой фазе, используются различные термодинамические модели растворов.

В работах А. Крупковского [2] и И.Н. Голикова [3] были предложены расчетные методы исследования внутрекристаллитной химической неоднородности в двойных сплавах с использованием различных диффузационных моделей для жидкой и твердой фаз. При этом предполагается, что для исследуемых систем известны линии

^{1, 3, 4} Казахстан. 050013. г. Алматы, ул. Сатпаева, 22. Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева.

² Казахстан. г. Тараз, Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати.

ликвидуса и солидуса на соответствующих диаграммах состояния, а также концентрационные зависимости коэффициентов распределения легирующих элементов. Подобные исследования в случае тройных и более сложных сплавов не проводились, так как для таких систем неизвестны соответствующие фазовые диаграммы и концентрационные зависимости коэффициентов распределения легирующих элементов и примесей.

Для многокомпонентных систем в работе [4] предложен метод расчета неравновесной кристаллизации сплавов, позволяющий количественно описать распределение компонентов и примесей по сечению дендритных ячеек, рассчитать изменения температуры начала кристаллизации твердых растворов, химических составов и относительных количеств твердой и жидкой фаз по ходу процесса неравновесной кристаллизации, а также ее объемную скорость и общую продолжительность.

Методика исследований

Исходными материалами для приготовления сплавов тройной системы Al – Mg – Zn служили алюминий А99, магний Mg98, цинк Ц0. Вначале при температуре расплавляли алюминий, затем добавляли цинк и завернутый в алюминиевую фольгу магний. После выдержки в течение 10 минут при температуре 700°C, сплавы отливались в медные изложницы. При этом скорость охлаждения составляла 1–1,5 град/сек. Средний размер дендритных ячеек составлял 25 мкм. Химические составы исследованных сплавов приведены в табл. 1.

Дифференциальный термический анализ проводился на дериватографе «Q - 1000». Для определения температур солидуса и начала трехфазных превращений снимали термограммы нагрева образцов, которые были предварительно приведены в равновесие при температурах на 5–10°C ниже температуры тройных эвтектических или четырехфазных перитектических превращений.

Фазовый состав и структуру сплавов исследовали на оптическом микроскопе МИМ-7. Распределение легирующих компонентов по сечению дендритных ячеек определяли экспериментально методом локального микрорентгеновского анализа на растровом электронном микроскопе, а также расчетным путем.

При расчете весь процесс неравновесной кристаллизации сплава рассматривается как сумма начальных моментов кристаллизации набора сплавов, составы которых соответствуют составу жидкой фазы, остающейся после каждой стадии кристаллизации. Согласно теории Бартона, Прим и Слихтора [5] на границе кристалл – жидкий раствор имеет место равновесие между жидкой и твердой фазами. Следовательно, первые кристаллы твердой фазы на любой стадии процесса кристаллизации будут иметь составы соответствующие равновесной диаграмме состояния. В этом случае для описания любой стадии процесса неравновесной кристаллизации можно использовать уравнение для случая равновесной кристаллизации сплавов. При этом необходимо только знание зависимостей равновесных коэффициентов распределения компонентов сплава от температуры.

Результаты исследований

Расчет кривых распределения легирующих компонентов сплавов системы Al-Zn-Mg по сечению дендритных ячеек проводили по методике, предложенной в работе [6].

Расчет проводили на ЭВМ по специальной программе для случаев, когда диффузия в твердой фазе полностью подавлена, а в жидкой фазе она успевает полностью выравнивать ее состав, и когда она ограничена в жидкой фазе, а в твердой полностью подавлена.

Во втором случае из-за ограниченности диффузии в жидкой фазе на фронте кристаллизации образуется слой жидкости, обогащенный легирующими компонентами, понижающими темпе-

Таблица 1. Химический состав исследованных сплавов

№ сплава	Содержание, % по массе	
	Zn	Mg
1	0,65	0,62
2	4,02	0,85
3	4,60	1,60
4	3,60	4,30
5	6,0	2,8

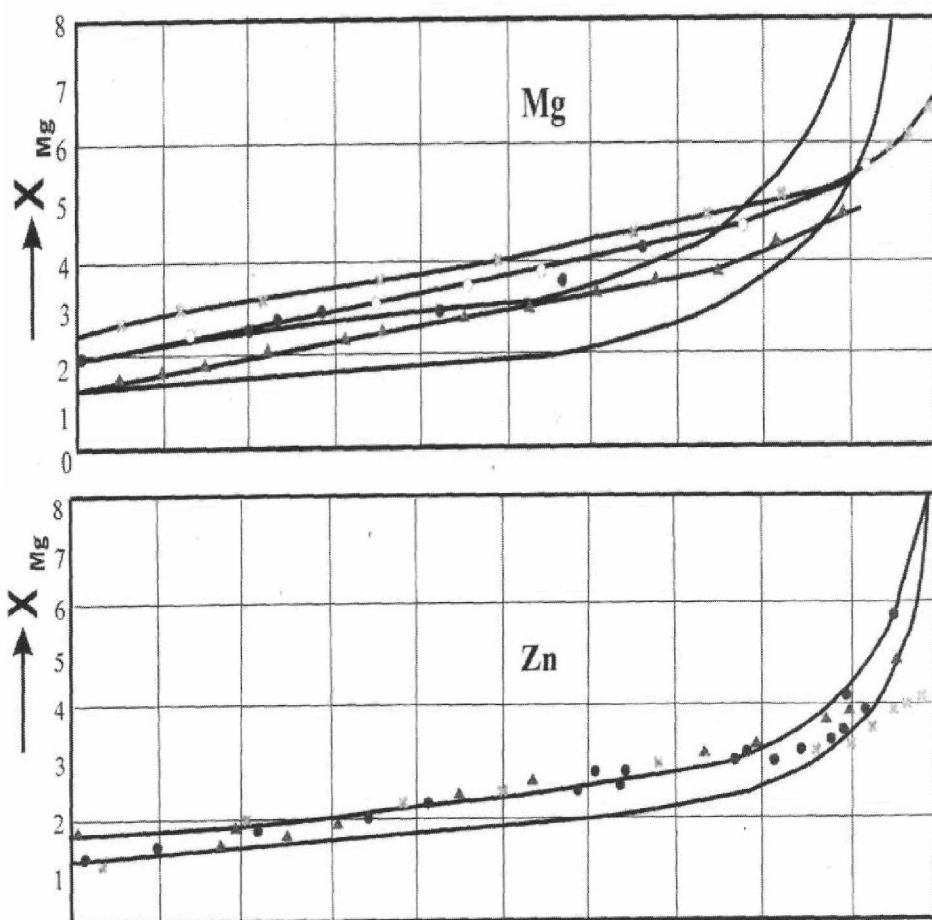


Рис. 1. Кривые распределения Mg и Zn. Сплав Al + 2,86 ат. % Mg + 2,54 ат. % Zn

ратуру плавления алюминия. Поэтому на границе кристалл – жидкий раствор значения коэффициентов распределения легирующих компонентов отличны от их равновесных значений.

На рис. 1,2 показаны расчетные и экспериментальные кривые распределения цинка и магния по сечению дендритных ячеек в исследованных сплавах. Из рисунков видно, что в случае полного подавления диффузии в твердой фазе и неограниченного ее прохождения в жидкой фазе в пределах ошибки экспериментального определения состава в центральных областях дендритных ячеек расчетные данные совпадают с результатами эксперимента. Это свидетельствует о том, что на начальных стадиях процесса кристаллизации составы первых выпавших кристаллов весьма близки к равновесному, что аналогично случаю, который наблюдался в работах И.И. Новикова и В.С. Золоторевского [7], М.В. Пикунова [8], В.М. Глазова и др. исследователей при изучении ликвации в двухкомпонентных сплавах.

Согласно расчету, приграничные области дендритных ячеек сильно обогащены легирующими компонентами и соответствующие расчетные кривые распределения на этих участках лежат намного выше, чем экспериментальные. В полном соответствии с коэффициентом распределения магний ликвидирует сильнее, чем цинк. При этом в очень узкой приграничной области концентрация магния и цинка намного превышает их содержания в центре ячейки.

На рисунках приведены также кривые изменения температуры ликвидуса по сечению дендритной ячейки при выбранной диффузионной модели в жидких и твердых растворах. Здесь также четко обнаруживаются две характерные области, которые были отмечены выше. Первые зародыши кристаллов твердой фазы (центральная часть) кристаллизуются при температуре равновесного ликвидуса сплава данного состава. Температуры ликвидуса последующих слоев кристалла твердого раствора постепенно поникаются

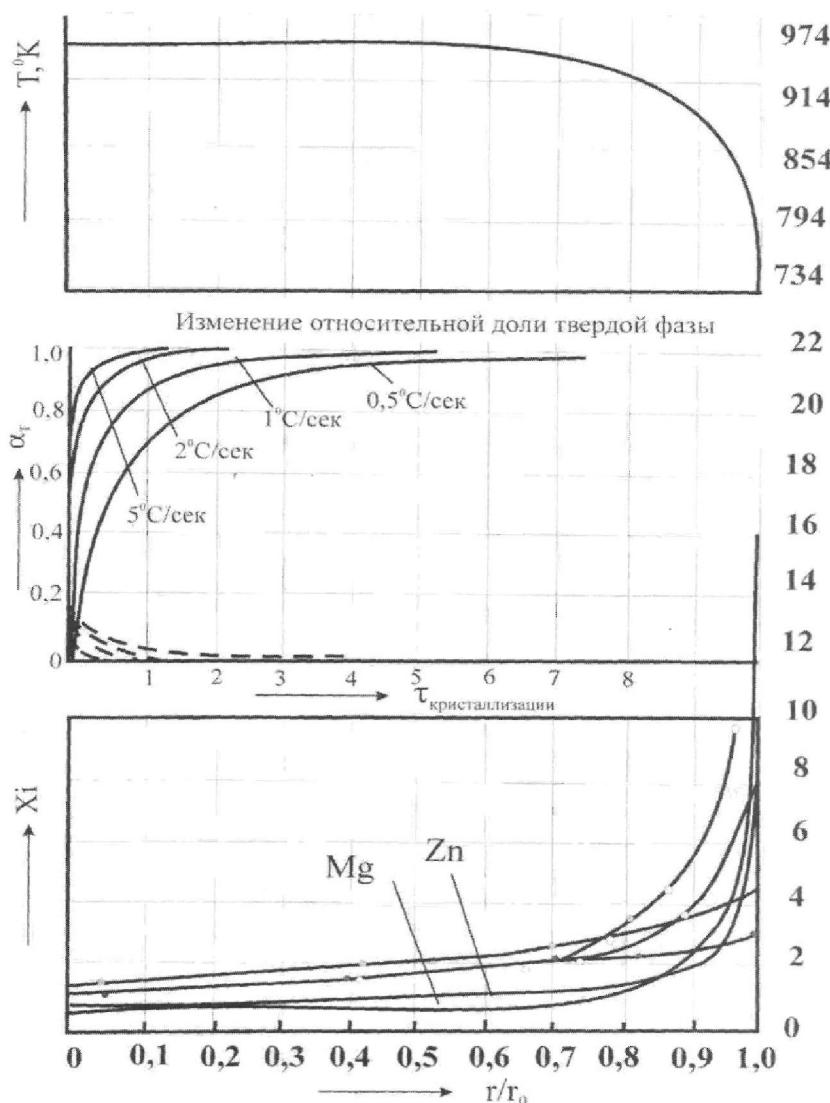


Рис. 2. Кривые распределения Mg и Zn. Сплав Al + 2,28 ат. % Mg + 1,88 ат. % Zn

из-за изменения составов этих слоев кристалла при изменении коэффициентов распределения компонентов сплава. Чем ближе к центру кристалла, тем больше концентрация легирующих компонентов, понижающих температуру ликвидуса. Поэтому в узкой приграничной области, где в основном скапливаются легирующие компоненты и примеси, температура начала кристаллизации каждой последующей порции жидкой фазы резко понижается и кристаллизация последней порции жидкости согласно выбранной диффузационной модели должна закончиться при температуре начала трехфазного превращения в соответствующих многокомпонентных системах.

На рис. 2 приведены также расчетные кривые, показывающие изменения относительной доли твердой фазы в зависимости от времени кристаллизации (темпер кристаллизации), а также кривые, показывающие изменение доли жидкой фазы, которая на каждой стадии процесса кристаллизации переходит в твердую. Видно, что с увеличением скорости кристаллизации относительное количество твердой фазы растет быстрее и уменьшается полное время кристаллизации сплава данного состава.

В настоящей работе также был проведен расчет дендритной ликвации в исследуемых сплавах с учетом ограниченности диффузационных про-

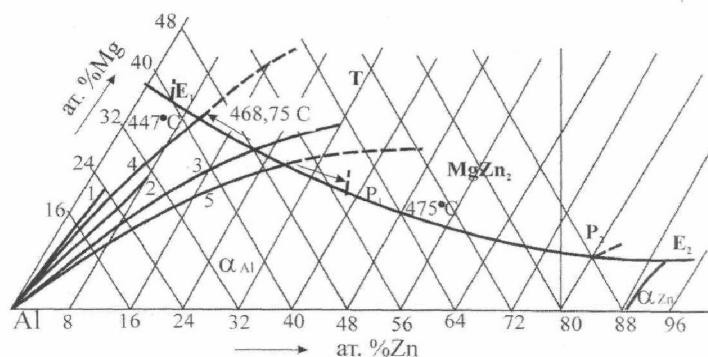


Рис. 3. Поверхность ликвидуса системы Al – Mg – Zn. Изменение состава жидкой фазы в процессе равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов № 10 – 14. Расчетные линии

цессов в жидкой фазе. Экспериментальную оценку распределения легирующих элементов по сечению дендритных ячеек в исследуемых сплавах проводили методом локального микрорентгеноспектрального анализа.

В этом случае при расчетах вместо равновесных коэффициентов распределения компонентов использовали соответствующие эффективные коэффициенты.

Результаты расчета для рассматриваемой диффузионной модели также показали, что расчетные и экспериментальные кривые распределения совпадают. Лишь в узкой приграничной области расчетные кривые лежат выше. Однако в этой области, как это видно из рис. 3, имеет место трехфазное эвтектическое превращение и экспериментально определенные размеры ($r_{\text{эксп}}$) дендритных ячеек должны быть меньше r_0 .

Итак, расчетным путем и методом микрорентгеноспектрального анализа построены кривые распределения компонентов по сечению дендритных ячеек в сплавах системы Al – Mg – Zn. При ускоренном охлаждении сплавов изменяются общая продолжительность и темп кристаллизации, а также температура начала кристаллизации,

ции различных слоев зерен и относительные количества фазовых составляющих сплавов. Границы дендритных ячеек сильно обогащаются компонентами и примесями с коэффициентами меньше единицы ($K_i < 1$). Во многих случаях изменяется фазовый состав и структура сплавов, имеют место безвариантные превращения и появляются новые избыточные фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. М.: Изд-во «Мир», 1967.
2. Krupkovski A., Adamski. Bulletin de l'Academie Polonaise des sciences ser. Sci. tech. 1961, vol. IX. №12, 723.
3. Burton I.A., Prim R.C., Slichter W.P. – J. Chemical Physics. – 1953. – V. 21. – P. 1987. №6.
4. Смагулов Д.У. Автореферат докторской диссертации, Москва, 2001 г.
5. Burton I.A., Prim R.C., Slichter W.P. – J. Chemical Physics. – 1953. – V. 21. – P. 1987.
6. Глазов В.М., Лю Чжень – Юань. Известия АН СССР. ОТН // Металлургия и топливо. – М., 1961, №2.
7. Новиков И.И., Золоторевский В.С. Дендритная ликвация в сплавах. М.: Наука, 1966.
8. Пикунов М.В., Деспирин А.И. Известия АН СССР. ОТН // Металлургия и горное дело. – М., 1963.