

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 метастабильными 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 разливки 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  $\alpha$  - 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  $\alpha$  - 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:

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

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  $\gamma_q$  – 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  $r$ ),  $\sigma_{ij}^r$  – 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  $\alpha$  - 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.

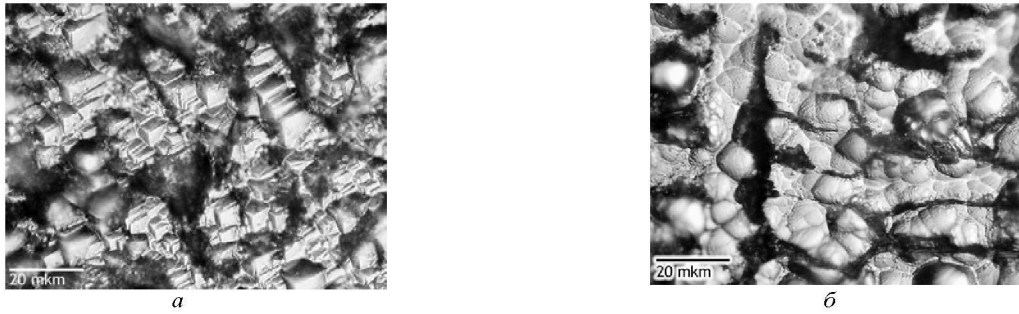
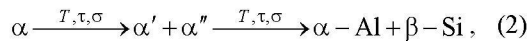


Рис. 1. Поверхність алюмінієвого твердого розчину після глибокого травлення:

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

Сильное пересыщение  $\alpha$ -фазы в литом состоянии может способствовать спинодальному механизму. Это объясняет внутрифазное перераспределение атомов кремния в  $\alpha$ -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 направлению (100) в решетке  $\alpha$ -фазы. Эти структурные изменения можно описать следующей схемой [3]:



где  $\alpha$  – сильно пересыщенный твердый раствор кремния в алюминии, в литом состоянии,  $\alpha'$  и  $\alpha''$  – продукты спинодального 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  $\alpha$ -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 непротворочивым вариантом объяснений структурных изменений окажется гипотеза о сохранении (или возвращении) растягивающих напряжений в  $\alpha$ -фазе. Дело в том, что возникновение сжимающих напряжений в  $\alpha$ -фазе может быть существенно и легко компенсировано дополнительным растворением кремния. Напротив, сохранение растягивающих напряжений вступает в противодействие увеличивающейся растворимости кремния в  $\alpha$ -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.

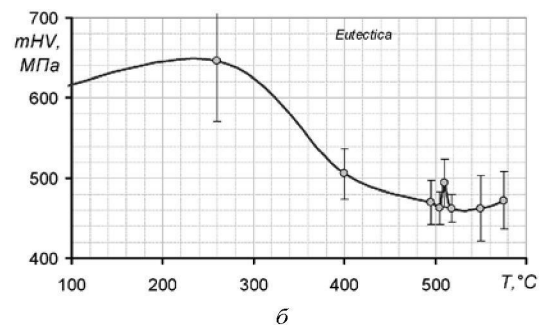
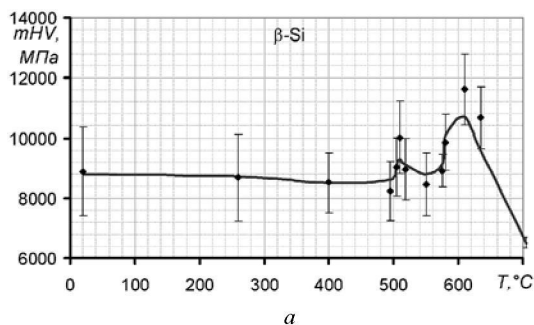


Рис. 2. Микротвердость структурных составляющих образцов ЗМА:

*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).

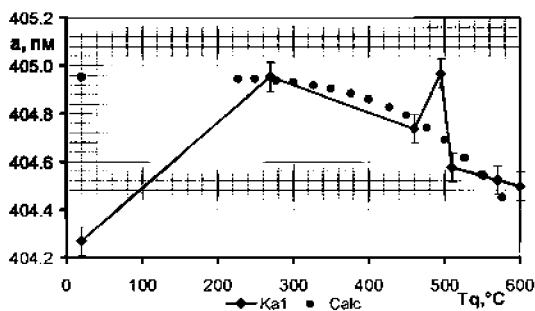


Рис. 3. Параметр решетки твердого раствора на базе алюминия в образцах в зависимости от температуры закалки

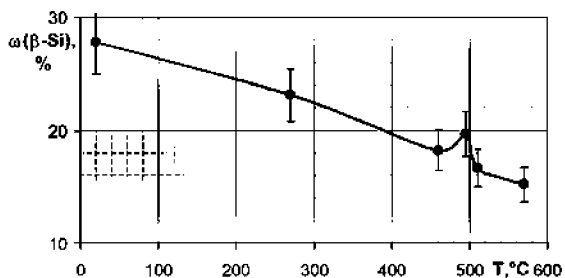


Рис. 4. Изменение объемной доли высококремнистой фазы после обработки при указанных температурах в нерегулярной пластинчатой эвтектике

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  $\alpha$ -фазы. Некоторое превращение (структурное или фазовое) наблюдается также вблизи 500 °С.

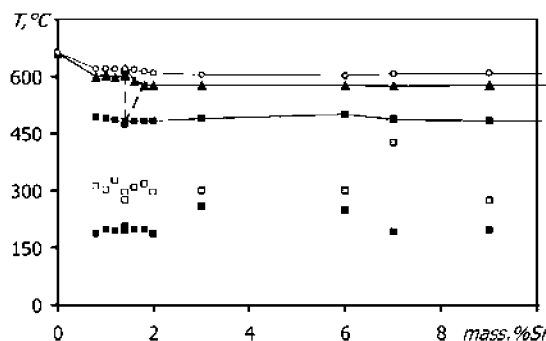


Рис. 5. Участок экспериментальной диаграммы нагрева сплавов системы Al-Si

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  $22^\circ$  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-

рентней енергії системи – розчинення почнеся. Наявність розтягуючих напружень сприяє утворенню та збереженню надлишкових вакансій в час розчинення кристалів кремнію в алюмінієвій фазі, тобто сприяє ефекту Френкеля. З підвищенням температури зростає розчинність кремнію в алюмінії, і швидкість розчинення, і рівноважна концентрація вакансій. Таким чином, вакансій в  $\alpha$ -фазі може утворитися надзвичайно багато – і вони будуть сприяти збільшенню удільного об'єму матриці, що призведе до зниження міжфазних напружень. В час цього процесу стан  $\alpha$ -фази не буде однорідним – в одних місцях буде підвищена концентрація вакансій, в інших – атомів кремнію. По суті, в який-то момент буде існувати два (а може, і більше) твердих розчинів, ізоструктурних, але різних за хімічним складом, і параметром ґратки. Згідно з [6], така конфігурація мікроструктури може бути метастабільно стійкою. По-видимому, подальше підвищення температури і часу витримки призводить до того, що алюмінієва фаза з вакансіями звільняється від надлишкових вакансій, розчиняє атоми кремнію до межі, а напруження релаксують деформацією за механізмом повзучості. При цьому, можливо, у сплаву проявляться властивості надпластичності. В структурі заевтектичних силумінів залишається тільки твердий розчин кремнію в алюмінії, але ще довгий час він має стійке мікрогетерогенне будову [14].

Якщо розглядати за [6, 15] вакансії як компонент системи в полі напружень, то представляється можливим виконати термодинамічний розрахунок для перевірки гіпотези про метастабільну стійкість двох твердих розчинів на основі алюмінію.

Розрахунок проводили з використанням програмного забезпечення та бази даних для термодинамічних розрахунків FactSage. Початковими умовами для розрахунку були можливості існування наступних фаз:

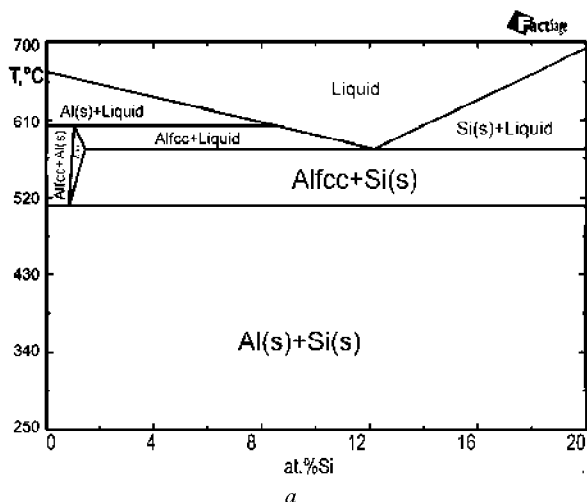


Рис. 6. Гіпотетическа діаграма Алюміній-Кремній-Вакансії [11] (а) і гіпотетическа діаграма метастабільних фазових рівноваг для сплавів в умовах високоскоростної кристалізації [16] (б)

алюмінієвої фази з ГЦК ґраткою і надлишковими розчинними вакансіями, алюмінієвої фази з ГЦК ґраткою і розчинними атомами кремнію, твердий розчин алюмінію на основі кремнію і рідка фаза. Результат розрахунку програми представлений на рис. 6, а. З урахуванням цієї діаграми стає зрозуміло природо теплового ефекту на кривих ДСК і лінійних на дилатометричних кривих (рис. 5).

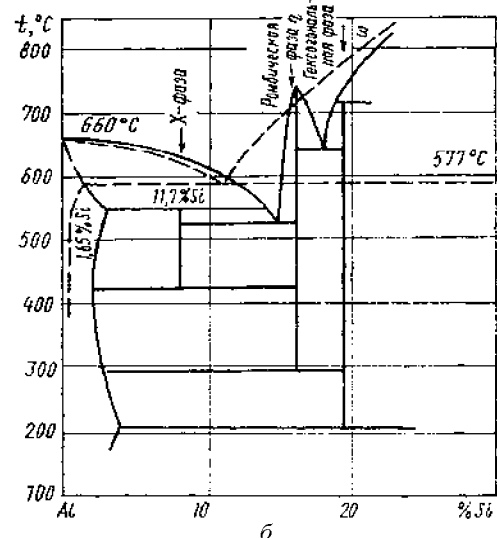
Особливо важливим експериментальним результатом є виявлення перитектичного плавлення проміжної фази, що збігається з розрахунковою діаграмою і підтверджується результатами заочно-мікроструктурного аналізу. А саме – верхня межа температурного інтервалу стійкості алюмінієвого твердого розчину досягає 620 °C. Відзначимо, що гіпотеза про перитектичне перетворення в області низьких концентрацій кремнію в силумінах при швидкому охолодженні розглянута вперше в [16], де на основі фазових і мікроструктурних досліджень зразків силумінів запропонована діаграма метастабільних рівноваг (рис. 6, б). Звертає на себе увагу те, що перитектичне рівноважє в області низької концентрації кремнію присутнє на обох цих діаграмах.

### Висновки

Показано, що напружене стан кристалів ектетических фаз суттєво впливає як на параметри фазових рівноваг, так і на мікроскопічну кінетику фазових перетворень в сплаві Al-Si.

Збудована експериментальна діаграма фазових перетворень (діаграма плавкості), на якій в області низьких концентрацій виявлено перитектичне плавлення проміжної фази.

Виконано термодинамічне моделювання фазових рівноваг в системі алюміній-кремній з участю проміжної фази, ізоморфної  $\alpha$ -твердому розчину з ГЦК ґраткою. Встановлено якіс-



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. Ольшанецкий // 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  $\gamma'$  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.І. 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.