

УДК 544.032.3, 544.032.4

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ДВОЙНОМ СПЛАВЕ 1.4 ат. % Cu–Al ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2019 г. А. Г. Падалко¹, *, Т. К. Акоюн¹, М. С. Пыров¹,
А. Д. Изотов², А. В. Хорошилов², Г. В. Таланова¹

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: padalko@inbox.ru

Поступила в редакцию 15.02.2019 г.

После доработки 19.04.2019 г.

Принята к публикации 22.04.2019 г.

Исследованы фазовые превращения в двойном сплаве 1.4 ат. % Cu–98.6 ат. % Al при атмосферном давлении методом дифференциальной сканирующей калориметрии и при умеренно высоком всестороннем давлении ~100 МПа методом дифференциального баротермического анализа. Установлено, что для исследуемого сплава при высоком давлении температура твердофазного превращения сольвуса $\theta\text{-Al}_2\text{Cu} + \alpha\text{-Al} \rightarrow \alpha\text{-(Al)}$ повышается по сравнению с равновесным значением, полученным при атмосферном давлении. Проведенная оценка теплоты твердофазного растворения θ -фазы в α -матрице показала ~4-кратное ее увеличение при 100 МПа по сравнению с данными при атмосферном давлении. Установлено, что микроструктура сплава после кристаллизации при высоком давлении существенно меняется и характеризуется многократным возрастанием размерных параметров интерметаллидной фазы $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$.

Ключевые слова: двойной сплав, давление, температура, фазовое превращение, ликвидус, солидус, сольвус

DOI: 10.1134/S0002337X19090112

ВВЕДЕНИЕ

Медьсодержащие алюминиевые сплавы относятся к наиболее распространенной группе алюминиевых сплавов. Так, отечественные медистые силумины насчитывают 14 сплавов с содержанием кремния от 5 до 21 мас. % и меди от 1 до 7 мас. % (АК5М, АК5Мч и др.) [1]. Создание алюминиевых сплавов, как и практически всех металлических материалов, опирается на использование канонических равновесных двойных фазовых диаграмм состояния, в данном случае Al–Si и Al–Cu [2, 3], которые строили на основании многочисленных экспериментов, в том числе термоаналитических, проводимых при атмосферном давлении.

В области $0 \leq C_{\text{Cu}} \leq 53$ мас. % двойная диаграмма Al–Cu представляет собой эвтектическую систему $\alpha\text{-Al}-\theta\text{-CuAl}_2$. Максимальная растворимость (при эвтектической температуре 548°C) меди в α -твердом растворе на основе алюминия достигает 5.7 мас. %, а при понижении температуры снижается до 0.5 мас. % при 300°C. Отметим, что при формировании свойств медьсодержащих силуминов термической обработкой используют-

ся достоверные данные о твердофазном растворении Al_2Cu в α -матрице при содержании меди до 5.7 мас. %. В этом случае растворение θ -фазы при нагреве и последующее выделение метастабильных медьсодержащих соединений в процессе распада пересыщенного твердого раствора на основе Al позволяют в значительной степени управлять механическими свойствами медистых силуминов. Использование давления в процессе термической обработки медьсодержащих алюминиевых сплавов требует надежных данных об их характерных температурах при повышенном давлении.

Цель настоящей работы – изучение фазовых, в том числе твердофазных, превращений в двойной системе Al–Cu, что является актуальным с учетом широкого распространения горячего изостатического прессования (баротермической обработки) в современном материаловедении [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследований выбрали сплав с содержанием меди 1.4 ат. % с фазовым пе-

Таблица 1. Количественные характеристики частиц интерметаллида Al_2Cu по данным обработки в ПО ImageJ изображений

Изображение	Количество частиц Al_2Cu на изображении, шт.	Средний диаметр частиц, см	Объем средней частицы, см^3	Объемная концентрация частиц, см^{-3}
Исходный сплав (рис. 1б), $1.0 < d_{\text{Al}_2\text{Cu}} < 10$ мкм	137	3.9×10^{-4}	3.1×10^{-11}	4.2×10^9
Сплав после цикла ДБА (рис. 5а), $5.0 < d_{\text{Al}_2\text{Cu}} < 150$ мкм	127	5.9×10^{-3}	1.1×10^{-7}	5.4×10^5

реходом $(\text{Al}) + \text{Al}_2\text{Cu} \rightarrow (\text{Al})$ при 478°C , температурами солидуса 599°C и ликвидуса 653°C по равновесной диаграмме [2, 3]. Исходный сплав 1.4 ат. % Cu–98.6 ат. % Al (1.4Cu–Al) синтезировали в лабораторной электрической печи сопротивления сплавлением Al марки А99 (99.99%) и Cu марки М1 (99.9%) в графитошамотных тиглях при температуре 750°C в течение 2 ч. Заливку производили в графитовую изложницу при температуре расплава $730\text{--}750^\circ\text{C}$, и таким образом получали отливки прямоугольного сечения $20 \times 10 \times 150$ мм.

Термический анализ при атмосферном давлении проводили с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter® фирмы Netzsch (Германия) в атмосфере аргона марки “5,5” (99.9995%). Предварительно, с использованием металлических стандартов, проводили калибровку прибора по температуре и чувствительности, после которой погрешность измерений по температуре не превышала $\pm 0.3^\circ\text{C}$, а по чувствительности $\pm 3\%$. ДСК проводили в алундовых тиглях с крышкой, тип измерения – образец с коррекцией. Измерения проводили при скоростях нагрева/охлаждения $7^\circ\text{C}/\text{мин}$. Расчет значений теплот фазовых превращений проводили в ПО NETZSCH-Proteus-Thermal Analysis version 5.2.1. Температуры солвус, солидус и ликвидус, установленные по равновесным диаграммам [2, 3], а также ДСК-кривые, полученные при 0.1 МПа, принимали в качестве эталонных при интерпретации кривых дифференциального баротермического анализа.

Регистрацию термических эффектов при давлении сжатого до 100 МПа аргона проводили с помощью ячейки дифференциального термического анализа, размещенной в сосуде высокого давления установки горячего изостатического прессования фирмы АВРА (Швейцария) [5–9] со скоростями нагрева/охлаждения $7^\circ\text{C}/\text{мин}$, идентичных анализу ДСК. Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе MeF3 (Австрия), оборудованном приставкой для получения цифровых изображений. Съемку рентгендифракционного спектра проводили с ис-

пользованием CuK_α -излучения с никелевым фильтром на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония). Для повышения качества изображений микроструктур и получения количественной информации о структурных составляющих сплава применяли программное обеспечение (ПО) Adobe Photoshop CS6 и ImageJ, а массивы экспериментальных данных обрабатывали в программе Origin 5.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В синтезированных негомогенизированных литых образцах в исходном состоянии интерметаллидная θ -фаза равномерно распределена в алюминиевой матрице без явных границ зерен первичных кристаллов алюминия. Частицы Al_2Cu обладали округлой морфологией с частичным срастанием 2–7 частиц в небольшие конгломераты (рис. 1). Полученные световой микроскопией изображения обрабатывали в программах Adobe Photoshop CS6 и ImageJ, в результате получили распределение частиц интерметаллида по размерам (рис. 1в). Это распределение хорошо аппроксимировалось экспоненциальной зависимостью вида

$$N_{\text{Al}_2\text{Cu}}^{\text{исх}} = 1.4 \times 10^2 e^{-0.53d_{\text{экв}}}, \quad (1)$$

где $N_{\text{Al}_2\text{Cu}}^{\text{исх}}$ – количество частиц Al_2Cu на изображении исходного сплава [шт.], $d_{\text{экв}}$ – эквивалентный диаметр частицы [мкм]. Количественные характеристики θ -фазы приведены в табл. 1.

Полученное значение объемной концентрации частиц интерметаллида удовлетворительно соответствует содержанию меди в сплаве. Такие результаты характерны для формирования микроструктуры сплава с концентрацией меди 1.4 ат. %, которая находится в области твердых растворов. В этом случае при охлаждении быстро закристаллизованного при литье в форму сплава происходит неравновесная кристаллизация двойной эвтектики $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_2\text{Cu}$, приводящая к появлению в структуре сплава неравновесной θ -фазы, частицы которой равномерно распределяются

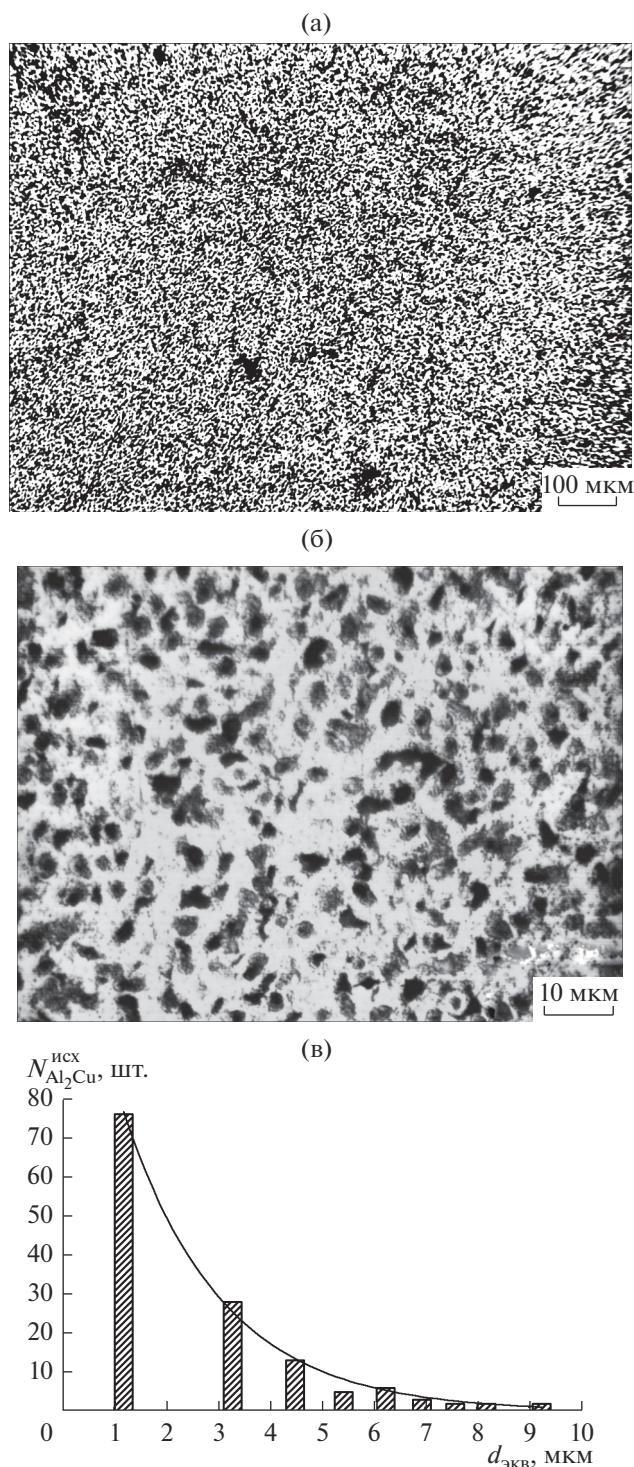


Рис. 1. Микроструктура сплава 1.4Cu–Al после синтеза (а), световая микроскопия (б) и гистограмма распределения по размерам частиц Al_2Cu в алюминиевой матрице исходного сплава (в).

вдоль дендритных ячеек слабелегированного алюминиевого твердого раствора (Al).

Из полученной исходной отливки вырезали образцы для исследования методом ДСК при ат-

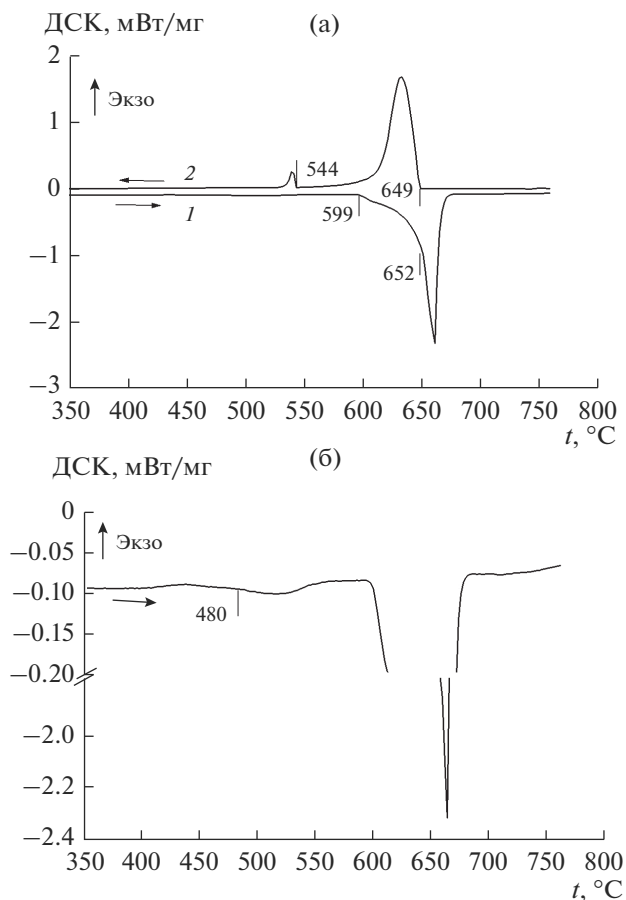


Рис. 2. ДСК-кривые при атмосферном давлении сплава 1.4Cu–Al: 1 – нагрев, 2 – охлаждение (а) и ДСК-кривая нагрева, построенная с разрывом ординаты (б).

мосферном давлении высокочистого аргона, а также для проведения дифференциального баротермического анализа (ДБА). Эталонные кривые ДСК при давлении аргона 0.1 МПа приведены на рис. 2.

По ДСК-кривой нагрева 1 (рис. 2а) установили температуру солидуса 599°C и температуру ликвидуса 651°C, а по кривой 2 охлаждения – температуру ликвидуса 649°C (совпадает с ее равновесным значением) и температуру кристаллизации неравновесной эвтектики 544°C. Полученное значение температуры солидуса по кривой нагрева незначительно превосходит температуру солидуса, соответствующую равновесной диаграмме состояния Al–Cu [2, 3]. Это обстоятельство, вероятнее всего, связано с неравновесными условиями ДСК-эксперимента, при которых начало плавления сплава смещается в область высоких температур. Из проведенного эксперимента следует, что на ДСК-кривых нагрева и охлаждения, построенных в обычных координатах теплота превращения – температура (время), идентифицировать темпера-

Таблица 2. Температуры фазовых превращений (°С) сплава 1.4Cu–Al, установленные методами ДСК (при 0.1 МПа) и ДБА (при 100 МПа) в сравнении с равновесными значениями

Метод определения	t_{solv}		t_S		t_L		t'_{eut}	
	I	II	I	II	I	II	I	II
По равновесной диаграмме [1, 2]	478		599		653		$t'_{\text{eut}}^{\text{равн}} = 548$	
ДСК	480	—	599	—	652	649	—	544
ДБА	484	—	609	—	657	654	—	545

Примечание. I — нагрев, II — охлаждение.

туру сольвус твердофазного растворения частиц интерметаллида практически невозможно (рис. 2а). Однако построением кривых с разрывом Y -координаты теплоты превращения удастся получить кривую нагрева (рис. 2б), в соответствии с которой устанавливали температуру растворения интерметаллидной фазы при атмосферном давлении 0.1 МПа. В соответствии с ДСК-кривой нагрева, с учетом значения температуры сольвус по [2, 3], растворение частиц Al_2Cu начинается при 480°С. Отметим, что эндотермический пик превращения $T \rightarrow T$ растворения θ -фазы на ДСК-кривой нагрева свидетельствует о весьма малом тепловом эффекте твердофазного превращения. В ДСК-эксперименте определяли теплоту плавления (превращение $T \rightarrow Ж$) сплава 1.4Cu–Al с использованием стандартного программного обеспечения, прилагаемого к установке Netzsch STA 449F1 Jupiter, которая составила 329.5 Дж/г. Для определения незначительной теплоты превращения $T \rightarrow T$ растворения θ -фазы использовали возможности ПО NETZSCH-Proteus-Thermal Analysis, для чего отдельно анализировали участок ДСК-кривой нагрева в интервале температур 430–545°С. По проведенным расчетам, теплота превращения $\alpha\text{-(Al)} + \theta\text{-Al}_2\text{Cu} \rightarrow \text{Al}$ при 0.1 МПа составила 7.67 Дж/г (2.3% от величины превращения $T \rightarrow Ж$).

Для определения возможностей ПО Origin аналогичный подход использовали для установления величины теплового эффекта того же превращения на основе массива экспериментальных данных, полученных в эксперименте с эталонной ДСК. Интегрирование слабого эндотермического пика привело к получению значения ~7.7 Дж/г, с высокой степенью соответствовавшего величине теплоты превращения, полученной в ПО NETZSCH-Proteus-Thermal Analysis.

Баротермическое сканирование проводили на образцах синтезированного сплава 1.4Cu–Al диаметром 4 и длиной 7 мм. Эталонном служил набор из молибденовых минидисков диаметром 4 мм, толщиной 0.5 мм и массой 20 мг, при этом общая масса эталона в пределах ± 3 мг соответствовала массе образца. Измерения проводили в среде

сжатого до ~100 МПа аргона (вблизи фазовых превращений $T \rightarrow Ж$ ($Ж \rightarrow T$)) со скоростями нагрева/охлаждения 7°С/мин, равными скоростям нагрева и охлаждения при измерениях ДСК в обычных условиях. Полученные ДБА-кривые приведены на рис. 3. На кривой нагрева сплава (рис. 3б, 3г) видно, что процесс растворения θ -фазы начинается при 484°С, что на 4°С выше результатов ДСК.

По ДБА-кривой охлаждения (рис. 3в) температура ликвидуса составила 654°С (выше на 5°С данных ДСК и равновесного значения [2, 3]), температура кристаллизации неравновесной эвтектики (545°С) практически не изменилась относительно данных ДСК и равновесного значения. Обобщение результатов ДСК и ДБА приведено в табл. 2.

Для оценки теплоты твердофазного превращения $T \rightarrow T$ при 100 МПа использовали подход, приведенный выше при обработке ДСК-кривой нагрева. При этом полагали, что тепловой эффект процесса плавления сплава при давлении 100 МПа весьма близок по величине к установленному методом ДСК, т.е. составляет ~329.5 Дж/г. Исходя из ДБА-кривой нагрева отношение площадей эндотермических пиков растворения θ -фазы в α -матрице $\alpha\text{-(Al)} + \theta\text{-CuAl}_2 \rightarrow \alpha\text{-(Al)}$ в интервале 470–580°С и плавления сплава $(\text{Al})_{\text{тв}} \rightarrow \text{Al}_{\text{ж}}$ в интервале 583–700°С составило 8.5%, что с учетом приведенных допущений дает тепловой эффект превращения при умеренно высоком давлении ~28 Дж/г.

Небольшие величины тепловых эффектов растворения/выделения преципитатов θ -фазы коррелируют с незначительными теплотами выделения частиц кремния из твердого раствора на основе алюминия в двойных сплавах Al–0.72Si и Al–0.26Si, которые были исследованы при малых (до 0.001 К/с) скоростях охлаждения, при этом амплитуда тепловых эффектов твердофазного выделения кремния не превышала 0.17 и 0.05 Дж/(г К) соответственно [10]. Значительное увеличение теплоты растворения при 100 МПа по сравнению с тепловым эффектом этого превращения при атмосферном давлении определяется барическим

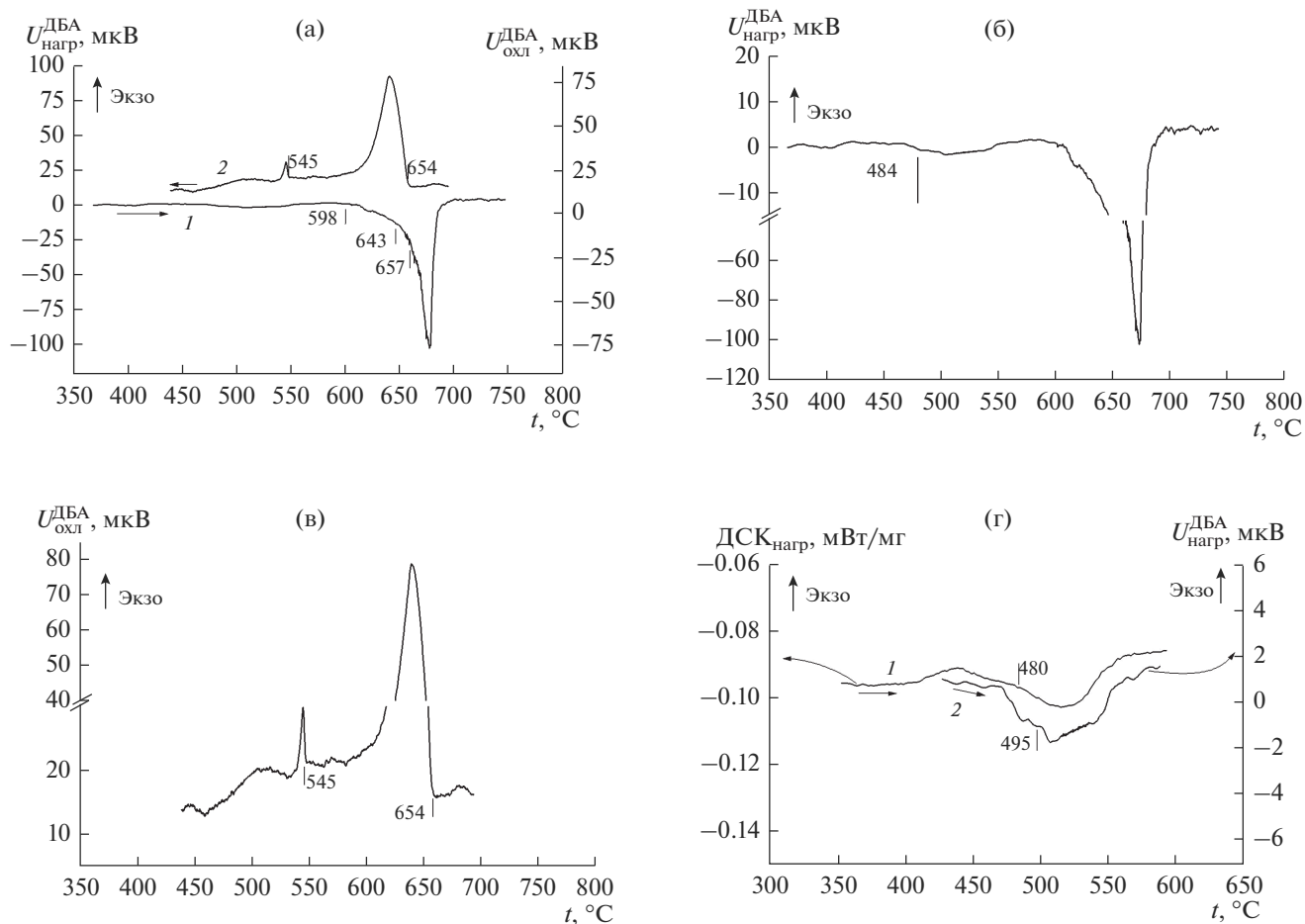


Рис. 3. ДБА-кривые нагрева 1 и охлаждения 2 бинарного сплава 1.4Cu–Al, полученные при давлении 100 МПа (а); ДБА-кривая 1, построенная с разрывом оси Y (б); ДБА-кривая 2, построенная с разрывом оси Y (в); фрагменты кривых нагрева ДСК (1) и ДБА (2), использованные для определения t_{solv} (г).

фактором, приводящим, вероятно, к увеличению энергии активации диффузии меди в исследованном сплаве. Таким образом, по данным ДСК при 0.1 МПа величины тепловых эффектов превращений сплава 1.4Cu–Al составляли: для перехода $T \rightarrow Ж$ при плавлении 329.5 Дж/г, для превращения $T \rightarrow T$ 7.7 Дж/г. Однако, в соответствии с оценочными результатами ДБА при ~ 100 МПа, тепловой эффект превращения $T \rightarrow T$ составил 28 Дж/г.

Полученные ДБА данные сравнивали с равновесной диаграммой состояния Al–Cu (рис. 4). Установлено, что менее всего приложенное давление оказывает влияние на температуры ликвидуса и кристаллизации неравновесной эвтектики, барический сдвиг температур солидуса и сольвуса более очевиден и требует учета при проведении баротермической обработки (горячего изостатического прессования) медьсодержащих алюминиевых сплавов.

Микроструктура сплава после кристаллизации в ячейке ДБА при 100 МПа существенно огрублялась, наблюдался значительный рост размеров кристаллов как первичного алюминия, так и ин-

терметаллида Al_2Cu (рис. 5). Обработкой изображения рис. 5а получили гистограмму распределения частиц θ -фазы по размерам, представленную на рис. 5б. Приведенная гистограмма хорошо ап-

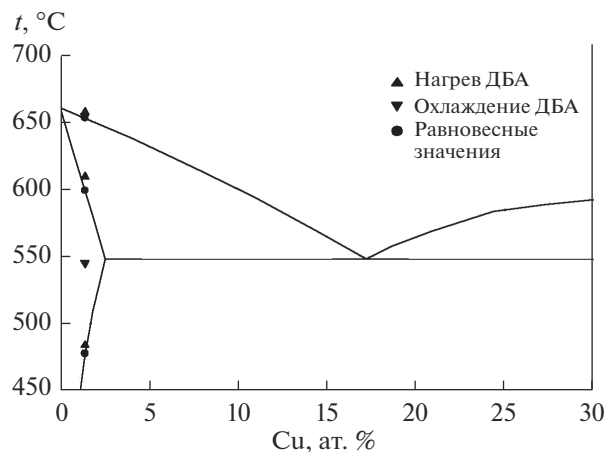


Рис. 4. Фрагмент равновесной фазовой диаграммы Al–Cu с экспериментальными точками, полученными ДБА.

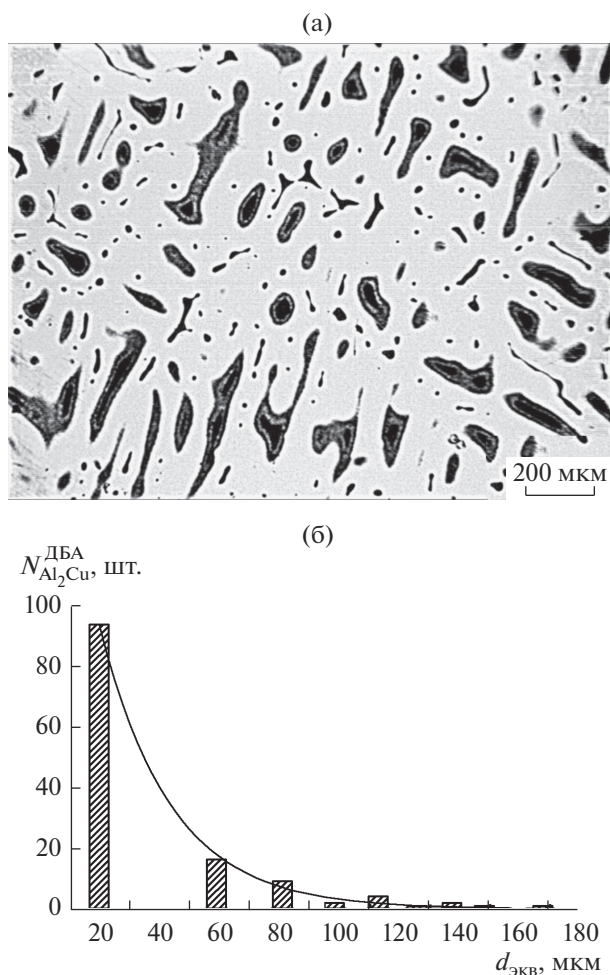


Рис. 5. Микроструктура сплава 1.4Cu–Al после цикла ДБА при 100 МПа (а) и распределение по размерам частиц Al_2Cu (б).

проксимировалась экспоненциальной зависимостью

$$N_{\text{Al}_2\text{Cu}}^{\text{ДБА}} = 2.1 \times 10^2 e^{-0.04 d_{\text{экв}}}, \quad (2)$$

где $N_{\text{Al}_2\text{Cu}}^{\text{ДБА}}$ — количество частиц Al_2Cu в сплаве после ДБА [шт.], $d_{\text{экв}}$ — эквивалентный диаметр частицы [мкм]. При этом количество частиц интерметаллида Al_2Cu , по данным обработки в ПО ImageJ, на изображении в интервале $5.0 < d_{\text{Al}_2\text{Cu}} < 150$ мкм составляло ~ 127 шт., средний диаметр частиц — 5.9×10^{-3} см, объем средней частицы — 1.1×10^{-7} см³, объемная концентрация частиц — 5.4×10^5 см⁻³ (табл. 1).

Из сравнения количественных характеристик θ -фазы (табл. 1), сформированной в исходном материале и после кристаллизации при высоком давлении, следует, что они значительно изменяются. Так, эквивалентный диаметр средней по размерам частицы возрастает в 15 раз, ее объем увеличивается на три порядка, а концентрация частиц снижается на четыре порядка. Исходя из количественных характеристик θ -фазы можно констатировать, что приложенное давление не оказывает существенного влияния на процесс затвердевания сплава, протекающий в условиях незначительных переохлаждений, отсутствия градиентов температуры в расплаве, при невысокой скорости охлаждения, задаваемых термографическим экспериментом, что приводит к увеличению размеров структурных составляющих сплава.

Для установления параметров кристаллической решетки и фазового состава сплава 1.4Cu–Al после цикла ДБА проводили рентгенофазовый анализ измельченного образца (рис. 6). На рентгенограмме присутствуют только рефлексы (Al) и

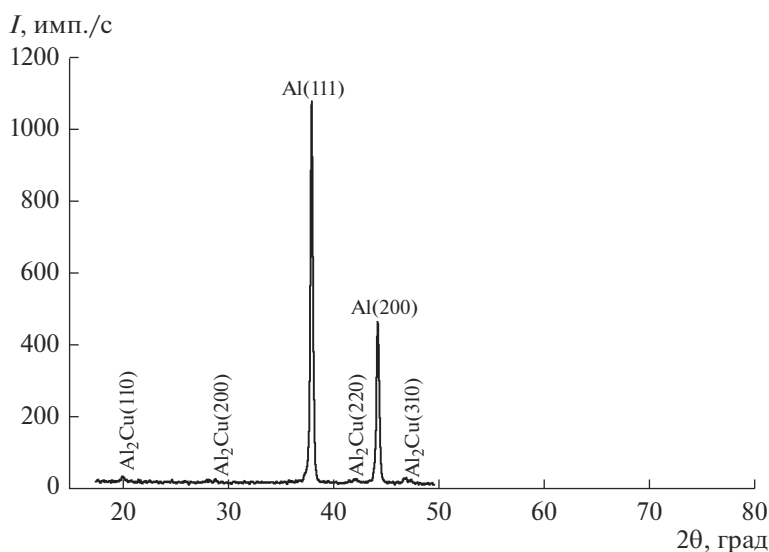


Рис. 6. Дифрактограмма порошкового образца CuAl_2 после ДБА.

θ -фазы. Для определения постоянной решетки твердого раствора на основе алюминия после плавления и кристаллизации при высоком давлении проводили разложение пиков Al 111 и 200 на $\text{CuK}_{\alpha 1}$ - и $\text{CuK}_{\alpha 2}$ -составляющие. Полученная величина $a_{\text{Al}}^{\text{ДБА}} = 4.048 \text{ \AA}$ меньше табличного значения $a_{\text{Al}}^{\text{табл}} = 4.049 \text{ \AA}$. Отмечаемое уменьшение постоянной решетки связано с образованием твердого раствора на основе алюминия с внедрением в его решетку атомов меди, что является термодинамически промотируемым процессом, который сопровождается уменьшением удельного объема α -матрицы при образовании твердого раствора при высоком давлении. Уменьшение постоянной решетки при высокоскоростном неравновесном охлаждении лент двойных сплавов Al–Cu авторы [11] также связывали с растворением меди в решетке алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для бинарного сплава 1.4Cu–Al при 100 МПа температура твердофазного превращения сольвус увеличивается по сравнению с равновесными значениями и результатами ДСК, полученными при атмосферном давлении. По проведенной оценке, теплота твердофазного растворения θ -фазы в α -матрице в ~ 3.7 раза возрастает по сравнению с данными, полученными при атмосферном давлении. Температура солидуса сплава при 100 МПа повышается по сравнению с данными ДСК при 0.1 МПа на 10°C , температура ликвидуса увеличивается на $5\text{--}6^\circ\text{C}$. Структурные составляющие сплава после плавления и кристаллизации при 100 МПа многократно увеличиваются в размерах, что в основном определяется теплофизическими параметрами процесса затвердевания в ячейке ДБА.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены в рамках государственных заданий ИМЕТ РАН (тема № 007-00129-18-00) и ИОНХ РАН (тема № 01201353364) в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пригунов А.Г., Белов Н.А., Таран Ю.Н., Золоторевский В.С., Напалков В.И., Петров С.С. Силумины. Атлас микроструктур и фрактограмм промышленных сплавов. М.: МИСиС, 1996. 175 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В трех т. / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996, 1997, 2001.
3. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. В двух т. М.: Металлургиздат, 1962. 1188 с.
4. Падалко А.Г. Практика горячего изостатического прессования неорганических материалов. М.: Академкнига, 2007. 267 с.
5. Padalko A.G., Veselov A.N., Avduhin S.P. et al. Differential Barothermal Analysis (DBA) of Ni-base Alloys // J. Therm. Anal. Calorim. 2003. V. 72. № 3. P. 791–797. <https://doi.org/10.1023/A:1025005912710>
6. Падалко А.Г., Белов Н.А., Веселов А.Н., Таланова Г.В. Термография фазовых превращений в доэвтектическом силумине Al–7%Si–0.5%Mg при высоких давлениях и температурах // Металлы. 2009. № 1. С. 73–78.
7. Падалко А.Г., Таланова Г.В., Зубарев Г.И., Федотов В.Т., Сучков А.Н., Царев В.И. Термография фазовых превращений в эвтектических сплавах на основе никеля при высоких давлениях и температурах // Металлы. 2011. № 2. С. 3–9.
8. Падалко А.Г., Таланова Г.В., Пономарева Е.Ю., Талят-Келпи В.В., Шворнева Л.И., Зубарев Г.И., Федотов В.Т., Сучков А.Н., Баклан В.А. Фазовые превращения при высоких давлениях и температурах и структура доэвтектического сплава 1Ni–99Al // Металлы. 2012. № 5. С. 46–53.
9. Падалко А.Г., Таланова Г.В., Пономарева Е.Ю., Талят-Келпи В.В., Шворнева Л.И., Зубарев Г.И., Федотов В.Т., Сучков А.Н., Баклан В.А. Баротермография и структура эвтектического сплава 2.7Ni–97.3Al // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 6. С. 647–680.
10. Schumacher P., Pogatscher S., Starink M.J., Schick C., Mohles V., Milkereit B. Quench-Induced Precipitates in Al–Si Alloys: Calorimetric Determination of Solute Content and Characterization of Microstructure // Thermochim. Acta. 2015. V. 602. P. 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.12.023>
11. Lichioiu I., Peter I., Varga B., Rosso M. Preparation and Structural Characterization of Rapidly Solidified Al–Cu Alloys // J. Mater. Sci. Technol. 2014. V. 30. № 4. С. 394–400. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.12.001>