

Кинетика процесса выпадения кремния в направленно-закристаллизованном бинарном сплаве алюминий–кремний

© Л.М. Егорова, Б.Н. Корчунов, В.Н. Осипов, В.А. Берштейн, С.П. Никаноров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: s.nikanorov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 10 июня 2013 г.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано выпадение атомов кремния в алюминии в сплаве Al–Si. Сплавы с 8, 13 и 15 wt.% кремния были получены при направленном затвердевании ленты, вытягиваемой из расплава через формообразователь способом Степанова со скоростью около $10^3 \mu\text{m/s}$. По характеристикам экзотермических эффектов, наблюдавшихся в диапазоне температур 430–650 К, установлено, что процесс выпадения, приводящий к образованию зон Гинье–Престона, происходит с эффективной энергией активации 75 kJ/mol, а его интенсивность уменьшается при увеличении содержания кремния в сплаве от 8 wt.% до эвтектического. Этот эффект коррелирует с уменьшением объемной доли дендритов первичных кристаллов $\alpha\text{-Al}$ в сплаве. Можно считать, что процесс выпадения происходит в дендритных первичных кристаллах твердого раствора. На этом основании делается вывод, что при направленном затвердевании сплава алюминия с кремнием со скоростью $10^3 \mu\text{m/s}$ метастабильный твердый раствор кремния в алюминии, в котором происходит превращение атомов кремния металлической решетки в кластеры с ковалентными силами связи, образуется при дендритном росте первичных кристаллов.

1. Введение

Литые сплавы алюминия с кремнием имеют широкое применение в технике. Их свойства зависят как от состава, так и от дефектов структуры. Механические свойства сплавов чувствительны к фазовым превращениям в $\alpha\text{-Al}$ -твердых растворах [1,2]. В случае бинарного сплава Al–Si эти локальные превращения определяются кинетикой процесса выпадения атомов кремния и образования зон Гинье–Престона при закалке от температуры расплава или от температуры отжига в твердом состоянии [3]. Исследование таких процессов имеет не только научное, но и прикладное значение.

В [4] были исследованы физико-механические свойства направленно-закристаллизованных сплавов алюминия с кремнием $\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}$, полученных при варьировании x от 8 до 25 wt.%. Предельная прочность сплава возрастала с увеличением содержания кремния от 8 до 15 wt.%, а затем резко уменьшалась. Предел текучести σ_{02} также возрастал с ростом содержания Si до 15 wt.%, после чего скорость роста снижалась, а при 20 wt.% Si предел текучести уменьшался. Увеличение прочности в доэвтектическом сплаве объяснялось увеличением объемной доли более прочной эвтектики и уменьшением доли более пластичного твердого $\alpha\text{-Al}$ -раствора по правилу смеси. В то же время микропластический предел текучести уменьшался при росте содержания кремния в сплаве до эвтектического. Было высказано предположение [4], что основное сопротивление колебательному движению дислокаций при исследовании неупругих явлений оказывают зоны Гинье–Престона, возникающие в метастабильном $\alpha\text{-Al}$ -твердом растворе быстро растущих

дендритов. Это предположение справедливо в случае, если пересыщение твердого раствора и, соответственно, интенсивность рождения зон Гинье–Престона уменьшаются с увеличением содержания кремния в сплаве от 8 wt.% до эвтектического. Выяснению этого вопроса и посвящена настоящая работа.

Исследования процессов выпадения в $\alpha\text{-Al}$ -твердом растворе разных алюминиевых сплавов проводились в ряде работ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) совместно с дилатометрическими исследованиями, микроструктурными исследованиями методами оптической и электронной микроскопии, а также с помощью теоретических расчетов [3,5–7]. Но уже в работе [3] было показано, что DSC дает возможность детального анализа процесса выпадения кремния в бинарном сплаве алюминия с кремнием. Было показано, что в сплаве Al–Si при нагреве в области 400–600°C наблюдается экзотермический процесс, обусловленный только выпадением кремния из $\alpha\text{-Al}$ -твердого раствора. Поэтому в настоящей работе методом DSC исследовалась кинетика процесса выпадения, приводящего к образованию зон Гинье–Престона, в бинарных сплавах алюминия с кремнием трех составов, полученных при направленном затвердевании методом Степанова.

2. Экспериментальные методики

В настоящей работе использовались те же материалы, что и ранее [4]. Ленты длиной около 2 м с поперечным сечением $10 \times 2 \text{ mm}$ вытягивались из расплава Al–Si через формообразователь при воздушном охлаждении

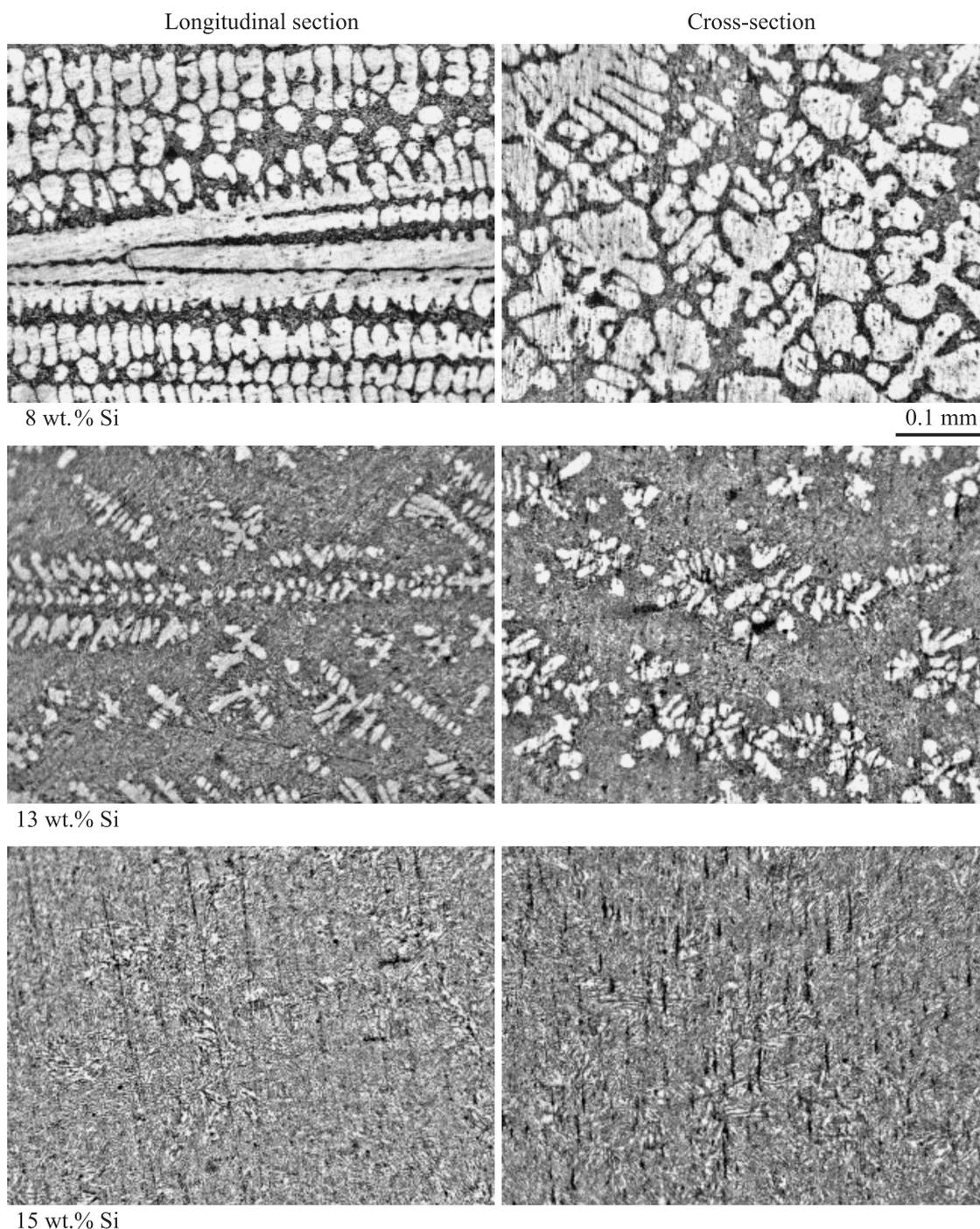


Рис. 1. Микроструктура сплавов алюминия с кремнием, полученных при направленном затвердевании со скоростью $10^3 \mu\text{m/s}$.

(метод Степанова [8]). Использовались алюминий и кремний технической чистоты (99.8–99.9 wt.%). Скорость вытягивания была около $10^3 \mu\text{m/s}$. Для проведения калориметрических измерений из лент с содержанием кремния 8, 13 и 15 wt.% электроискровым методом вырезались образцы размером $\sim 2 \times 2 \times 1 \text{ mm}$.

Анализ выполнялся с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-2 Perkin–Elmer. Исследуемый образец сплава и образец сравнения (эта-

лон), изготовленный из алюминия, с массой 40–50 mg помещались в алюминиевые капсулы и нагревались в атмосфере азота при температурах от 300 до 700 К. Для каждого образца было проведено по два сканирования с получением кривых DSC-термограмм изменения теплоемкости в зависимости от температуры. Стандартные скорости нагревания и охлаждения равнялись соответственно 20 и 320 K/min соответственно. Тепловые эффекты структурных превращений в сплавах фиксиро-

вались только при первом сканировании. Кривые DSC при повторном сканировании отвечали базовой линии. Величины регистрируемых тепловых эффектов (энтальпии Q) процесса образования преципитатов кремния определялись по площади пиков — разности между кривыми DSC, полученными при первом и втором сканировании. Проведены также серии экспериментов при скоростях нагрева 5, 10, 20 и 40 K/min. Изменение характерных температур структурного превращения при варьировании скорости нагрева позволило оценить эффективную энергию активации исследуемого процесса выпадения кремния $H_{\text{акт}}$. Для этой цели использовалась упрощенная формула вида [9]

$$H_{\text{акт}} = -Rd(\ln V)/d(T^{-1}) \text{ [kJ/mol]},$$

где V — скорость нагрева [K/min], R — газовая постоянная.

3. Результаты и обсуждение

Структура исследованных образцов сплавов показана на рис. 1. Она сформирована мелкокристаллической эвтектикой (темный фон) и первичными кристаллами α -Al-твердого раствора дендритной структуры (светлый фон). В [4] было показано, что увеличение содержания кремния в сплаве до 15 wt.% приводит к перераспределению объемных долей первичных кристаллов дендритной структуры и эвтектической матрицы: с увеличением содержания кремния относительная доля дендритных кристаллов уменьшается. Сплав, полученный при затвердевании со скоростью $10^3 \mu\text{m/s}$, проявляет в основном при 15 wt.% Si эвтектическую структуру: первичные кристаллы в нем отсутствуют или имеют очень малую объемную долю (рис. 1).

На рис. 2 приведены кривые DSC, полученные при нагревании со скоростью 20 K/min образцов сплавов трех составов и характеризующие изменения удельной теплоемкости при постоянном давлении ΔC_p с температурой. Было проведено по два сканирования каждого образца в диапазоне температур от 300 до 700 K. Видно, что во всех случаях наблюдается проявление экзотерма на кривых DSC при первом сканировании: выделение тепла, обусловленное образованием преципитатов кремния в пересыщенном α -Al-твердом растворе. Наиболее интенсивный экзотермический эффект наблюдается для сплава с 8 wt.% Si в диапазоне температур ~ 530 – 650 K. При увеличении содержания кремния в сплаве от 8 до 13 и 15 wt.% экзотермический эффект наблюдается уже при температурах 430–500 K, однако его величина резко падает. Оценка величин выделяющейся энергии (энтальпии), приводимых на рис. 2, показывает, что интенсивность процесса выделения кремния в пересыщенном α -Al-твердом растворе уменьшается при этом в 20 раз.

На рис. 3 представлены кривые DSC, измеренные при нагревании (первое сканирование) четырех образцов сплава с 8 wt.% кремния с разными скоростями. При

повышении скорости нагрева экзотерма смещается в сторону более высоких температур. На рис. 4 приведены зависимости температур минимума и конца кривой экзотермического эффекта от логарифма скорости нагрева. Видно, что эти зависимости близки

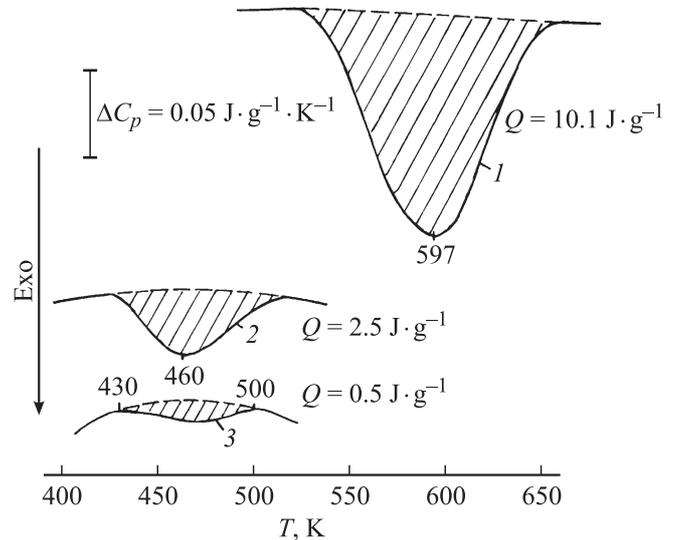


Рис. 2. Кривые DSC, полученные для сплавов Al–Si с 8 (1), 13 (2) и 15 wt.% Si (3) при скорости нагрева 20 K/min. Штриховые линии — второе сканирование после охлаждения от 700 K со скоростью 320 K/min (базовые линии). Заштрихованные площади характеризуют величины экзотермических эффектов (энтальпии Q) процесса выпадения кремния.

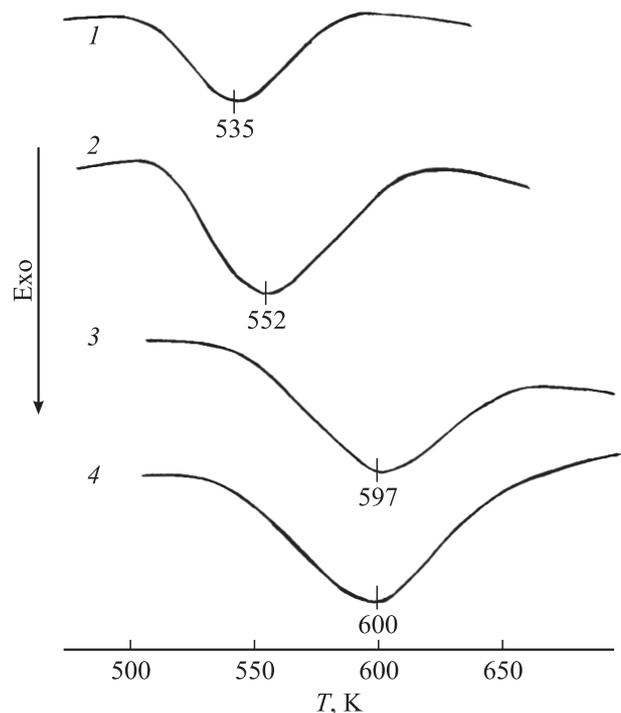


Рис. 3. Кривые DSC для сплава Al–Si с 8 wt.% Si при скоростях нагрева 5 (1), 10 (2), 20 (3) и 40 K/min (4).

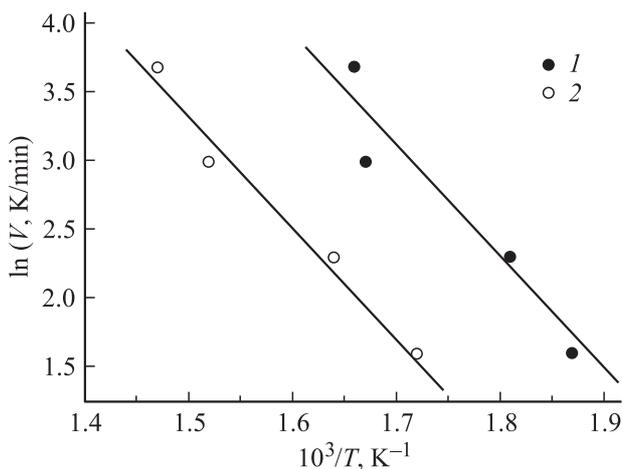


Рис. 4. Характерные температуры экзотерм выпадения кремния в сплаве Al–Si с 8 wt.% Si в минимуме (1) и в конце экзотерм (2) в зависимости от логарифма скорости нагревания. Обе прямые указывают на эффективную энергию активации процесса $H_{act} = -Rd(\ln V)/d(T^{-1}) = 75 \pm 5 \text{ kJ/mol}$.

к линейным. Это позволило оценить ориентировочно эффективную энергию активации процесса выделения кремния в сплаве с помощью упрощенной формулы (см. [9]). Расчет показал, что $H_{act} = 75 \pm 5 \text{ kJ/mol}$.

Полученные нами результаты согласуются с результатами исследования методом DSC бинарных сплавов алюминия с кремнием [3] при содержании кремния от 1.9 до 19.1 at.% с учетом того, что в этой работе сплавы были получены методом вращающегося расплава при скоростях охлаждения до 10^6 K/s . Действительно, в обоих случаях экзотермы, полученные при скоростях нагревания от 5 до 40 K/min, находятся в области температур от 400 до 650 K. Однако экстремум экзотермического пика в нашей работе наблюдается при более высокой температуре, чем в образцах [3], полученных при высоких скоростях затвердевания. Так, в сплаве Al–8 wt.% Si при скорости нагрева 40 K/min этот экстремум проявляется при 600 K, а в быстро затвердевших образцах в работе [3] — при температуре $\sim 470 \text{ K}$. Это различие вызвано значительно большими пересыщением и неустойчивостью твердого раствора, возникающими при сверхбыстром затвердевании.

Температура экстремума экзотермического пика у сплава, быстро охлажденного в жидком состоянии, около 600 K при скорости нагрева 40 K/min должна, согласно [3], наблюдаться при содержании кремния в пересыщенном α -Al-твердом растворе менее 1 at.% (см. рис. 5 в [3]). Энергия активации процесса выпадения кремния в сплаве Al–Si равнялась $\sim 80 \text{ kJ/mol}$, что совпадает с полученной энергией активации этого процесса в наших опытах. По данным [3] (рис. 10) это наблюдается при содержании кремния в пересыщенном α -Al-твердом растворе около 0.4 at.%. Такое содержание кремния в α -Al-твердом растворе в сплаве с общим содержанием

кремния 8 wt.% представляется разумным при направленном затвердевании способом Степанова со скоростью около $10^3 \mu\text{m/s}$, когда максимальная скорость охлаждения вблизи фронта затвердевания равняется $\sim 10 \text{ K/s}$ (см. [8], С. 200–202), что на пять порядков ниже, чем в опытах [3]. Следует отметить, что полученное значение энергии активации существенно ниже энергии активации диффузии кремния в объеме алюминия, равной 130 kJ/mol [3], что обусловлено, очевидно, повышенной концентрацией вакансий в закаленных сплавах.

В работе [3] проанализирован процесс вхождения кремния в пересыщенный α -Al-твердый раствор в зависимости от его общего содержания в сплаве. Показано, что зависимость содержания Si в пересыщенном α -Al-твердом растворе от общего содержания Si имеет максимум при $\sim 11 \text{ at.}\%$ Si. Это согласуется с высказанным в нашей работе предположением о том, что снижение объема выделений кремния и соответственно образования зон Гинье–Престона в сплаве Al–Si в области 8–15 wt.% Si вызвано уменьшением интенсивности процесса вхождения кремния в пересыщенный α -Al-твердый раствор при росте общего содержания кремния. Корреляция этого явления с уменьшением доли первичных кристаллов дендритной структуры при росте содержания кремния до 15 wt.% (рис. 1) дает основание считать, что пересыщение α -Al-твердого раствора происходит в первичных кристаллах кремния дендритной структуры. Это может быть связано с высокой скоростью кристаллизации дендритов по сравнению с кристаллизацией мелкодисперсной эвтектики.

4. Выводы

1. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано резкое ослабление экзотермического процесса выпадения атомов кремния, приводящего к образованию зон Гинье–Престона, в бинарном сплаве алюминия с кремнием при увеличении содержания кремния от 8 до 15 wt.%.

2. Показана корреляция уменьшения интенсивности образования зон Гинье–Престона при росте общего содержания кремния в сплаве с уменьшением объемной доли первичных кристаллов α -Al-твердого раствора дендритной структуры за счет мелкокристаллической эвтектики. Сделан вывод, что пересыщение и возникновение неустойчивости α -Al-твердого раствора происходит при росте дендритов, который, как известно, происходит с более высокой скоростью, чем рост мелкокристаллической эвтектики.

3. Результаты работы позволяют объяснить установленное ранее различие в изменении пределов микро- и макротекучести сплава в зависимости от содержания кремния [4]. Предел текучести и прочность сплава Al–Si возрастают с повышением содержания кремния до эвтектического состава за счет увеличения концентрации эвтектического кремния в зернах α -Al-твердого раствора

и площади межзеренных границ. Уменьшение условного предела текучести при микропластической деформации связано со снижением интенсивности процессов выделения атомов кремния и образования зон Гинье–Престона, являющихся эффективным стопором движения дислокаций в зерне.

Список литературы

- [1] M. Tiryakioglu, J.T. Staley. In: Handbook of aluminum. V. 1. Physical metallurgy and processes / Eds G.E. Totten, D.S. Mac Kenzie. Marcel Dekker, Inc., N.Y. (2003). P. 81.
- [2] H. Ye. J. Mater. Eng. Performance **12**, 3, 288 (2003).
- [3] M. Van Rooyen, E.J. Mittemeijer. Met. Trans. A. **20**, 1207 (1989).
- [4] С.П. Никаноров, Л.И. Деркаченко, Б.К. Кардашев, Б.Н. Корчунов, В.Н. Осипов, В.В. Шпейзман. ФТТ **55**, 1119 (2013).
- [5] G. Riontino, D. Lussana, M. Massazza. Met. Sci. Technol. **26** 2, 31 (2008).
- [6] F.J. Tavitias-Medrano, A.M.A. Mohamed, J.E. Gruzleski, F.H. Samuel, H.W. Doty. J. Mater. Sci. **45**, 641 (2010).
- [7] Wu Yuying, Liu Xiangfa, Jiang Binggang, Huang Chuanzhen. Rare Metals. **29**, 62 (2010).
- [8] П.И. Антонов, Л.М. Затуловский, А.С. Костыгов, Д.И. Левинзон, С.П. Никаноров, В.В. Пеллер, В.А. Татарченко, В.С. Юферев. Получение профилированных монокристаллов и изделий способом Степанова. Наука, Л. (1981). 280 с.
- [9] В.А. Берштейн, В.М. Егоров. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Химия, Л. (1990). 256 с. [V.A. Bershtein, V.M. Egorov]. Differential scanning calorimetry of polymers. Physics, chemistry, analysis, technology. Ellis Horwood, N.Y. (1994). 254 p].