

01,11

Кинетика выпадения германия в бинарных сплавах алюминия с германием, полученных направленной кристаллизацией

© 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 22 июля 2014 г.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследован процесс выпадения германия в сплавах алюминия с германием, полученных направленной кристаллизацией способом Степанова при скорости $10^2 \mu\text{m/s}$. Измерена энергия активации этого процесса выделения и изучена зависимость энтальпии процесса от содержания германия в сплавах области от 43 до 64 wt.%. Установлено изменение характера этой зависимости в области эвтектической концентрации, 53 wt.% Ge.

1. Введение

Механические свойства литых бинарных сплавов системы Al–Ge сильно зависят от условий процесса их старения. Эта зависимость определяется выпадением атомов германия из твердого раствора в алюминии при пересыщении, возникающем при затвердевании и охлаждении сплава. Подобное поведение наблюдается также у других стареющих сплавов. Поэтому исследования выпадения германия в Al–Ge и в многоэлементных сплавах на основе алюминия проводились в ряде работ, например, [1–5]. Однако, в этих работах изучались только сплавы с малым содержанием германия, как правило, не выше 4 wt.%. Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния состава на процесс выпадения в Al–Ge-сплавах с широкой областью содержания германия, захватывающей эвтектическую точку — 53 wt.% Ge при эвтектической температуре 424°C . При этом в задачу работы входило изучение кинетики процесса выпадения германия из твердого раствора в алюминии в сплавах, полученных направленной кристаллизацией при скорости охлаждения типичной для кристаллизации способом Степанова [6].

2. Методика эксперимента

В работе использовались алюминий и германий высокой чистоты (99.99 wt.%). Из исходных материалов были приготовлены расплавы с содержанием 64, 57, 53, 43 и 35 весовых процентов германия в алюминии. Для получения гомогенного состава расплав выдерживался при температуре 800°C в течение 5 h с периодическим перемешиванием. Приготовленный таким образом сплав использовался в дальнейших опытах по выращиванию лент методом направленной кристаллизации способом Степанова. Непосредственно перед получением ленты расплав также предварительно прогревался при 800°C в течение 2 h. Ленты длиной до 2 m с поперечным сечением $10 \times 2 \text{ mm}$ вытягивались из расплава через

прямоугольное отверстие формообразователя с воздушным охлаждением. Скорость вытягивания была около $10^2 \mu\text{m/s}$, скорость охлаждения около 1.2 K/s.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены микрофотографии продольных сечений образцов. На всех шлифах наблюдается эвтектика, состоящая из тонких иглообразных кристаллов германия (черного цвета) и твердого раствора германия в алюминии $\alpha\text{-Al}$ (белого цвета). В образцах с 35 и 43 wt.% Ge видны также первичные кристаллы $\alpha\text{-Al}$ дендритной структуры. Объемная доля дендритов $\alpha\text{-Al}$ уменьшается с ростом содержания германия. Состав сплава с 53 wt.% Ge близок к эвтектическому составу. В нем видны только отдельные дендриты $\alpha\text{-Al}$. В образцах с 57 и 64 wt.% Ge наблюдаются первичные кристаллы германия небольших и крупных размеров (черного цвета).

В сплавах Al–Ge выпадение германия из пересыщенного твердого раствора $\alpha\text{-Al}$ происходит без образования промежуточных фаз [1–3]. Поэтому информативным методом изучения процесса распада твердого раствора является дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Кинетика процесса выпадения изучалась с помощью калориметра DSC-2 Perkin-Elmer. Исследуемые образцы сплавов и эталонный образец сравнения из алюминия нагревались в алюминиевых капсулах в атмосфере азота от 300 до 673 K со скоростью 20 K/min. После сканирования теплоемкости по температуре производилось охлаждение со скоростью 320 K/min и повторное сканирование.

Результаты показаны на рис. 2. Видно, что повторное сканирование выявляет приблизительно такой же экзотермический эффект выделения частиц германия, как при первом сканировании. Это означает, что при охлаждении со скоростью 320 K/min происходит восстановление исходной структуры. Восстановления структуры можно было ожидать, так как скорость охлаждения

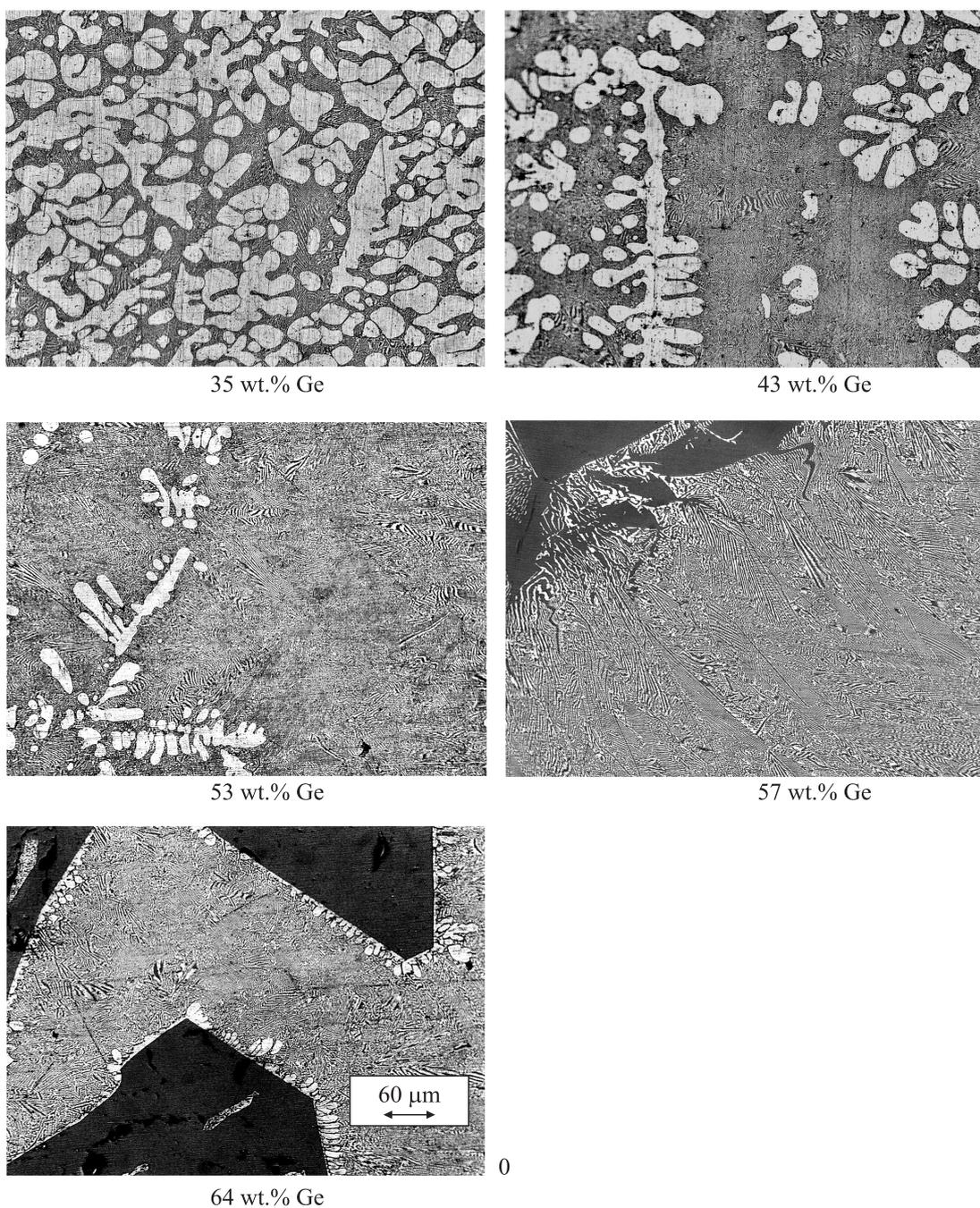


Рис. 1. Микроструктура сплавов алюминия с германием, продольные сечения ($\times 25$).

после первого сканирования выше скорости охлаждения при затвердевании образца при его получении (около 70 K/min) более чем в 4 раза. Для проверки были проведены измерения экзотермических эффектов при втором сканировании после охлаждения с разными скоростями. Результаты этих опытов для одного из сплавов показаны на рис. 3. Видно значительное уменьшение величины экзотермического эффекта при втором сканировании после уменьшения скорости охлаждения после первого нагревания.

Кроме того, был проведен эксперимент по сканированию образцов, подвергнутых отжигу. Установлено, например, что отжиг сплава Al — 43 wt.% Ge в течение 1 h при 473 K приводил при последующем нагревании к снижению энтальпии от 6.6 J/g (первое сканирование до отжига) до 1.9 J/g. Это близко к тому, что наблюдалось на неотожженных образцах после первого нагревания до 673 K и последующего охлаждения с малой скоростью. Таким образом первое сканирование позволяет определить энтальпию процесса выделения

Ge для исследуемых образцов в зависимости от их состава. Повторное сканирование выявляет энтальпию процесса выделения германия из образца после процесса восстановления, зависящего от скорости охлаждения.

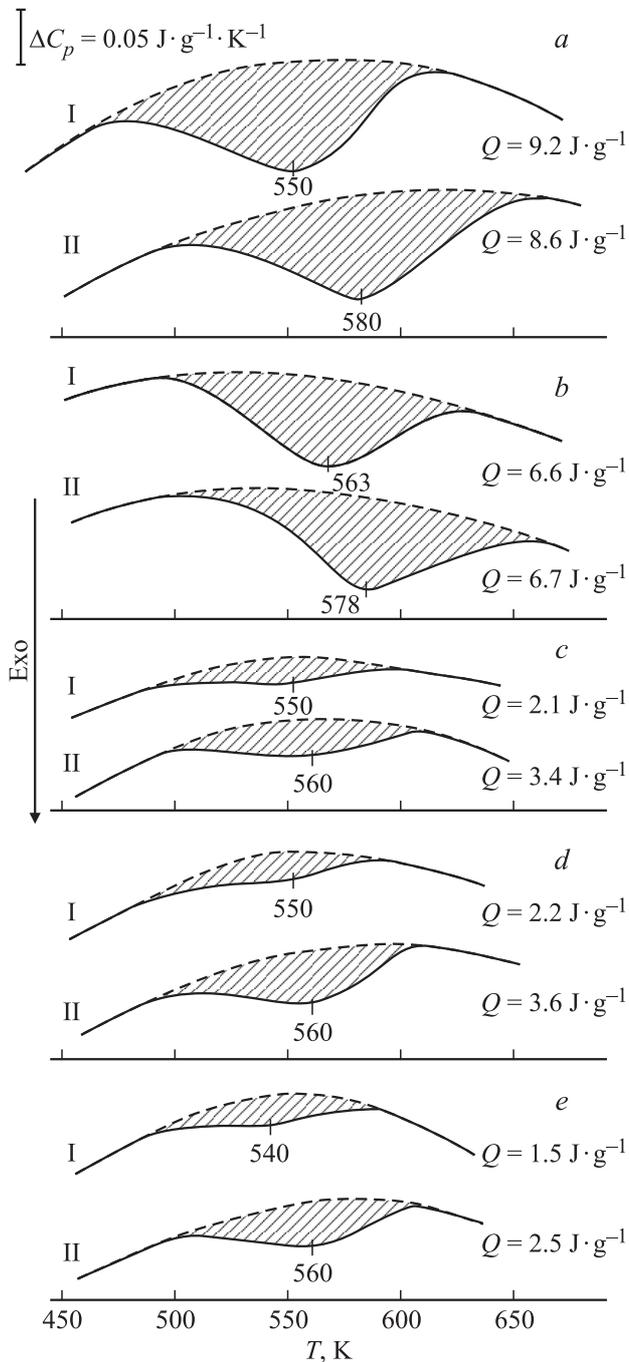


Рис. 2. Кривые DSC для сплавов Al с 35 (a), 43 (b), 53 (c), 57 (d) и 64 wt.% Ge (e) при нагревании со скоростью 20 K/min при I и II сканировании в температурном диапазоне от 293 до 673 K. Скорость охлаждения после первого сканирования 320 K/min. Штриховые линии отвечают базовым линиям. Заштрихованные площади характеризуют величины экзотермических эффектов (энтальпия Q) процесса выпадения германия из α -Al.

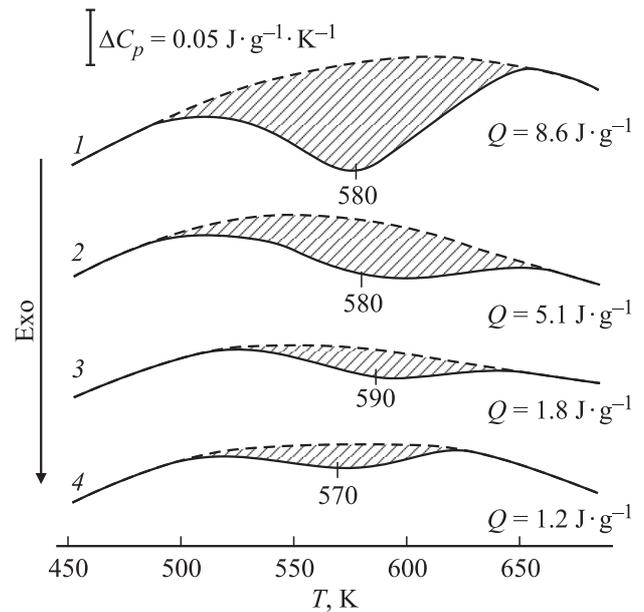


Рис. 3. Кривые DSC, полученные для сплава Al — 35 wt.% Ge, при повторном сканировании (нагревании) со скоростью 20 K/min после охлаждения от 673 до 293 K со скоростями 320 (1), 40 (2) 10 (3) и 2.5 K/min (4). Указаны соответствующие температуры максимумов экзотерм и энтальпии Q (заштрихованные площади).

Для определения эффективной энергии активации процесса выделения Ge были получены кривые DSC при разных скоростях нагревания. Данные для образца с 35 wt.% Ge показаны на рис. 4. Энергия активации процесса выделения германия из α -Al твердого раствора рассчитана по упрощенной формуле [7]

$$H_{\text{act}} = -Rd(\ln V)/d(T^{-1}) = 90 \pm 5 \text{ kJ/mol}, \quad (1)$$

здесь V — скорость нагревания [K/min], R — газовая постоянная.

На рис. 5 показана зависимость величины экзотермического эффекта процесса выделения германия при первом и втором сканировании от содержания германия в сплаве. Из рис. 5 следует, что зависимость энтальпии Q от содержания германия близка к линейной до 53 wt.% Ge. При составе сплава, близком к эвтектическому, наблюдается излом этой зависимости.

Величина энтальпии должна определяться содержанием германия в α -Al и пересыщением твердого раствора по сравнению с предельным содержанием германия при комнатной температуре. Данных о вхождении германия в α -Al при скорости затвердевания, использованной в работе, в настоящее время нет. Вместе с тем зависимость содержания кремния в α -Al от полного содержания кремния в сплаве Al-Si, имеющем такой же тип равновесной фазовой диаграммы, приведена в [8], где сплав охлаждался с высокой скоростью, около 10^6 K/s. Содержание кремния в α -Al растет от 0.9 до 3.3 at.% при увеличении полного содержания кремния в сплаве от 1.3

до 11.4 at.%. Максимальное содержание кремния в твердом растворе 3.3 at.% наблюдается при общем содержании кремния 11.4 и 13.9 at.%. Затем наблюдается падение до 2.9 at.% при увеличении общего содержания кремния в сплаве до 19.1 at.%. Можно предполагать, что характер вхождения германия в α -Al подобен вхождению кремния. Будем считать, что эвтектический состав сплава Al–Si, полученного при высоких скоростях охлаждения в [8], смещается от равновесного к 20 at.% или выше (см. [9]). Уменьшение содержания кремния в α -Al при увеличении общего содержания кремния в сплаве начинается при 11.4 at.%, что равняется 0.57 от эвтектического состава. Такое же относительное содержание германия (по отношению к эвтектическому — 53 wt.%) в сплаве Al–Ge равно 30.2 wt.%. Поэтому можно предполагать, что в исследованной области составов сплава Al–Ge, начинающейся с 35 wt.%, будет наблюдаться уменьше-

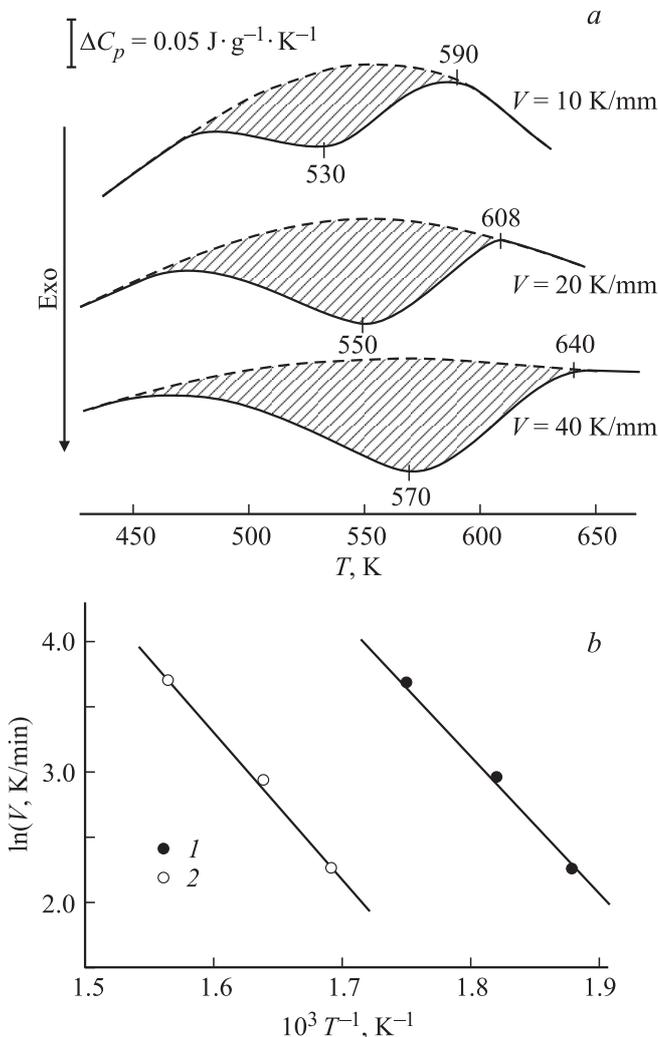


Рис. 4. Кривые DSC, полученные для сплава Al–Ge с 35 wt.% Ge при трех указанных скоростях нагревания (а), и характерные температуры в пике (1) и в конце экзотерм (2) в зависимости от логарифма скорости нагревания (б). Обе прямые указывают на эффективную энергию активации процесса выделения германия, равную 90 ± 5 kJ/mol.

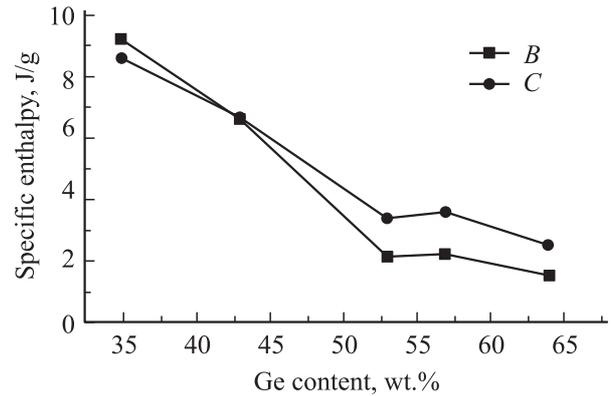


Рис. 5. Зависимость энтальпии процесса выделения германия при первом (линия B) и втором (C) сканировании от состава сплава. Скорость нагревания 20 K/min.

ние содержания германия в твердом растворе α -Al при увеличении общего содержания германия в сплаве. Это объясняет уменьшение энтальпии процесса выделения германия при увеличении его содержания в сплаве с 35 до 53 wt.%, показанного на рис. 5. С другой стороны, в этой области увеличение содержания германия приводит к перераспределению относительных объемов первичных дендритных кристаллов α -Al и эвтектики [10]. В области 53 wt.% Ge, где наблюдается излом зависимости энтальпии от содержания германия, сплав состоит только из эвтектики. В заэвтектических составах, где наблюдается изменение скорости уменьшения энтальпии с ростом содержания германия, происходит уменьшение объема эвтектики за счет роста первичных кристаллов германия (предельная растворимость алюминия в германии при эвтектической температуре меньше 0.5 wt.%).

Представляется интересным сравнить основные характеристики процесса выпадения германия и кремния [11] из твердого раствора в алюминии для сплавов, полученных одним и тем же методом. Их сплавы с алюминием имеют подобные равновесные диаграммы с эвтектической точкой и с ограниченной растворимостью компонент в твердом состоянии. Квазиэвтектический состав Al–Ge при использованной здесь скорости роста около 53 wt.%, а для Al–Si — 15 wt.%. Энергия активации выделения германия равна 90 ± 5 kJ/mol, а для кремния она меньше и равна 75 ± 5 kJ/mol [11]. В то же время величина экзотермического эффекта (энтальпия Q) процесса выпадения германия значительно выше, чем кремния. Для квазиэвтектического состава она соответственно равна 2.11 и 0.5 J/g. Это связано с большей предельной растворимостью германия в алюминии, чем кремния и большим пересыщением твердого раствора.

Результаты работы могут быть использованы при анализе влияния режимов кристаллизации и термообработки на механические свойства сплавов на основе алюминия, в частности, на микропластичность, зависящую от смещений дислокаций внутри зерен твердого раствора α -Al.

Список литературы

- [1] Л.М. Сорокин, Г.Н. Мосина. ФТТ **10**, 171 (1968).
- [2] A.H.M. Hammad, K.A. Padmanabhan, G. Van Tendeloo, T.R. Anantharaman. Z. Metal. Kunde **78**, 103 (1987).
- [3] B.J. Douin, U. Dahmen, K.Y. Westmacott. Phil. Mag. B **63**, 867 (1991).
- [4] T. Yamazaki, I. Hashimoto. Phys. Status Solidi A **161**, 45 (1997).
- [5] H.R.M. Semnani, A. Falahati, H.P. Degischer. Kovove Mater. **49**, 101 (2011).
- [6] S.P. Nikanorov, V.V. Peler. In: Handbook of Aliminum. V. 1. Physical Metallurgy and Processes / Ed. G.E. Toten, D.S. MacKenzie. Marcel Dekker, NY–Basel (2003). P. 695.
- [7] В.А. Берштейн, В.М. Егоров. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Химия, Л. (1990). 256 с. [V.A. Bershtein, V.M. Egorov. Differential Scanning Calorimetry of Polymers. Physics, Chemistry, Analysis, Technology. Ellis Horwod, NY (1994). 254 p.]
- [8] M. Van Rooyen, E.J. Mittemeijer. Metallurgical Transactions A **20A**, 1207 (1989).
- [9] С.П. Никаноров, Л.И. Деркаченко, Б.К. Кардашев, Б.Н. Корчунов, В.Н. Осипов, В.В. Шпейзман. ФТТ **55**, 1119 (2013).
- [10] Л.И. Деркаченко, Б.Н. Корчунов, С.П. Никаноров, В.Н. Осипов, В.В. Шпейзман. ФТТ **56**, 512 (2014).
- [11] Л.М. Егорова, Б.Н. Корчунов, В.Н. Осипов, В.А. Берштейн, С.П. Никаноров. ФТТ **55**, 2423 (2013).