

УДК 669.018.045

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА КИНЕТИКУ СТАРЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННОГО  
МИКРОКОМПОЗИТА Al-CuAl<sub>2</sub>****В.Е. Семененко, А.А. Касилов, Т.А. Коваленко***Харьковский национальный Университет им. В.Н. Каразина, Институт высоких технологий  
61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31  
E-mail: [akasilov@mail.ru](mailto:akasilov@mail.ru)*

Received 1 February 2012, accepted 20 February 2012

Изучено влияние скорости охлаждения сплавов алюминий-медь на характер перераспределения легирующих элементов в матричном твердом растворе. В посткристаллизационный период определены параметры решетки, микротвердость пластинчатого микрокомпозиата. Обсуждаются возможные причины изменения микроструктуры, обусловленные закалкой и последующим старением.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** термообработка, закалка, пластинчатый микрокомполит, параметр решетки, микротвердость.

**ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ НА КІНЕТИКУ СТАРІННЯ ЕСТЕСТВЕННОГО МІКРОКОМПОЗИТУ Al-CuAl<sub>2</sub>****В.Є. Семененко, А.А. Касілов, Т.О. Коваленко***Харківський Національний Університет ім. В.Н. Каразіна, Інститут високих технологій  
61108, м. Харків, пр. Курчатова, 31*

Вивчено вплив швидкості охолодження сплавів алюміній-мідь на характер перерозподілу легуючих елементів в матричному твердому розчині. У посткристалізаційний період визначені параметри решітки, микротвердість пластинчатого мікрокомполиту. Обговорюються можливі причини зміни мікроструктури, обумовлені гарту і подальшим старінням.

**КЛЮЧЕВІ СЛОВА:** термообробка, гарт, пластинчастий мікрокомполит, параметр решітки, микротвердість.

**INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON KINETICS OF SENESENCE OF THE NATURAL MICROCOMPOSITE OF  
Al-CuAl<sub>2</sub>****V.Ye. Semenenko, A.A. Kasilov, T.A. Kovalenko***Kharkov Karazin National University, High Technology Institute  
31 Kurchatov St., 61108 Kharkov, Ukraine*

The influence of speed of cooling of aluminium-copper alloys on character of redistribution of alloying elements in a matrix solid solution is studied. The parameters of grate, microhardness of lamellar microcomposite are certain in a post-crystallizational period. Possible reasons of change of microstructures, conditioned tempering and discussed.

**KEY WORDS:** heat treatment, tempering, lamellar microcomposite, lattice parameter, microhardness.

Термическая обработка сплавов, содержащих эвтектику (быстрорежущие стали ледебуритного типа, силумины, керметы, тикады, бораллои), имеют широкий спектр применения [1]. Исследование структуры и свойств естественных микрокомполитов (МКМ) квазиэвтектического состава, полученных направленной кристаллизацией в процессе нонвариантных фазовых превращений, показали высокую структурную стабильность и возможность их использования при гомологических температурах  $\sim 0,8-0,85 T_{пл}$  [2]. Улучшение физико-механических свойств МКМ, повышение технологической пластичности жаропрочных конструкционных материалов может быть достигнуто путем их термической обработки, предполагающей закалку с последующим старением [3].

При термическом старении промышленных аустенитных хромоникелевых сплавов, выделяющиеся при распаде пересыщенного матричного твердого раствора фазы (карбонитриды, карбиды, фазы Лавеса,  $\sigma$ -фазы и др.) образуются гетерогенным образом на границе зерен, блоков, дислокациях, предвыделениях. Определенный интерес представляют недостаточно изученные процессы развития поверхности межфазных границ, являющихся потенциальными стоками для радиационных дефектов реакторных материалов, что непосредственно влияют на процессы ползучести, набухания [4].

Обычно режим термической обработки выбирается на основании диаграмм состояния сплавов соответствующей системы с учетом данных о кинетике строения матричного твердого раствора. Такие данные являются результатом исследования распада пересыщенного твердого раствора определенной концентрации без учета влияния второй фазы. Однако, наличие, характер и распределение этой фазы могут оказать существенное влияние на кинетику распада твердого раствора как после направленной кристаллизации в термодинамически равновесных условиях, так и при старении закаленного сплава. Аналогичные данные весьма ограничены [5].

Целью настоящей работы является выбор оптимальных режимов термической обработки направленно закристаллизованных эвтектических сплавов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы Al-Cu получены направленной кристаллизацией по методу Чохральского при скоростях кристаллизации  $R=10-150$  мм/ч, температурном градиенте  $G=70-90$  град/см, а также закалкой. Исходные материалы – алюминий чистотой 99,995% и медь – 99,996%. Рентгеноструктурный анализ сплавов проводился на установке УРС-50И, ДРОН-4 с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha$ , микрорентгеноспектральный анализ проводился на МАР-3. Фольги для просмотра в электронном микроскопе УЭМВ-100К приготавливались путем механической полировки до  $\sim 0,1$  мм, затем подвергался струйной электрополировке в растворе азотной кислоты и метанола в соотношении 1:3. Измерения микротвердости проводились на приборе ПМТ-3 с контролируемой скоростью нагружения и временем выдержки под нагрузкой. При разной величине диагоналей ( $d$ ) отпечатка микротвердость вычислялась согласно соотношению  $H_{\mu} = 2p/d_{\min}d_{\max}$ , где  $d$  – нагрузка на индентор.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Согласно диаграмме состояния системы Al-Cu эвтектика (33 масс.% Cu, 67% масс.% Al) представляет собой  $\alpha$ -твердый раствор меди в алюминии и интерметаллического соединения  $\text{CuAl}_2$  ( $\theta$ -фазы). Растворимость меди в алюминии составляет 5,7 масс.% при  $548\text{ C}^0$  и 0,45 масс.% при  $300\text{ C}^0$ , что делает возможным термическую обработку эвтектического сплава.

Обычно, структура сплавов в литом состоянии не соответствует равновесной, определяемой по диаграмме состояния. Чем больше скорость охлаждения расплава при кристаллизации, тем более неравновесная структура затвердевшего слитка. Увеличение скорости охлаждения при кристаллизации приводит к уменьшению содержания легирующих элементов в твердом растворе и, вследствие этого, к увеличению количества  $\beta$ -фазы  $\text{CuAl}_2$  кристаллизующейся в составе неравновесной эвтектики. Это положение справедливо, по крайней мере, для скоростей охлаждения, реализуемых при наполнительном литье [6,7]. Определено, что изменение концентрации меди в  $\alpha$  твердом растворе, в зависимости от скорости охлаждения при кристаллизации, происходит по кривой с минимумом (рис.1).

Анализ полученных данных показал, что изменение концентрации легирующего элемента в  $\alpha$ -фазе описывается S-образной кривой. Положение концентрационного минимума на этих кривых, а также скорости, при которых достигаются  $C_{\alpha}$ , равные максимальной равновесной концентрации твердого раствора  $C_m$ , определяются содержанием меди в сплаве. Аналогичным образом определяется скорость охлаждения  $R_b$ , при которой начинается бездиффузионная кристаллизация (т.е. превращение происходит по схеме  $L_k \rightarrow \alpha_k$ , где  $L_k$ ,  $\alpha_k$  – состав жидкости и твердого раствора, соответственно). В сплаве Al+10% Cu достижение пересыщения возможно при охлаждении со скоростями в несколько десятков тысяч градусов в сек. На рис. 2 показано изменение концентрации меди в  $\alpha$  твердом растворе алюминия сплава Al+6% Cu от скорости охлаждения при кристаллизации. Полученные данные использованы при выборе оптимальных условий закалки сплавов Al-Cu.

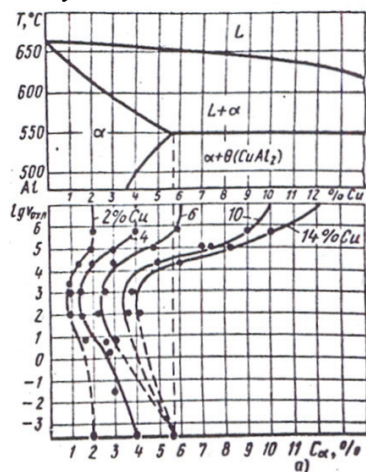


Рис. 1 Зависимость содержания меди в  $\alpha$  твердом растворе от скорости охлаждения при затвердевании сплавов алюминий-медь

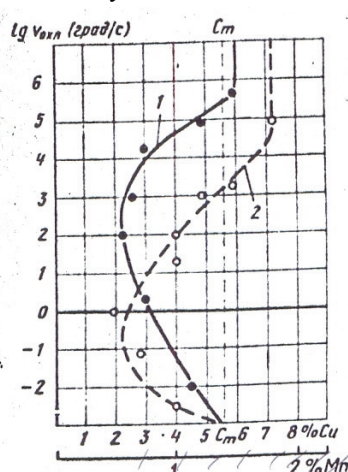


Рис. 2 Измерение концентрации меди в  $\alpha$  твердом растворе сплава Al+6 масс.% Cu

Микроструктура направленно закристаллизованного сплава Al-Cu $\text{Al}_2$  представляет собой пластинчатый микрокомпозит с регулярной, пространственно упорядоченной структурой (рис. 3). Дисперсность ( $\lambda$ ) микроструктуры определяется скоростью кристаллизации  $R$  согласно соотношению  $\lambda = A \cdot R^{-0.5}$ , где  $A$  – константа. Рентгеноструктурный анализ микрокомпозита указывает на наличие острой текстуры твердого раствора. На рентгенограмме, снятой с продольного шлифа, присутствует интенсивная линия (111) Al и серия линий интерметаллида  $\text{CuAl}_2$ , наиболее интенсивной из которых является линия (121). Текстура сплава такова, что плоскость (111), параллельная поверхности раздела и плоскости (121) фазы  $\text{CuAl}_2$ , устанавливается параллельно направлению роста. Сильная текстурированность делает невозможным рентгеноструктурный

анализ тонкой структуры составляющих сплава, поэтому дополнительно проведены электронно-микроскопические исследования.

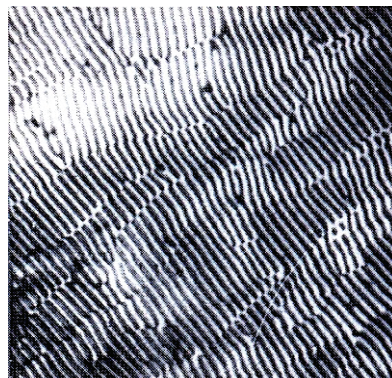


Рис. 3. Структура микрокомпозита Al-CuAl<sub>2</sub>, R=120 мм/ч, попер. сеч. увеличение х600

Величина параметра кристаллической решетки матрицы свидетельствует о малой пересыщенности его атомами меди ( $a=4,049$  Å), что возможно только в случае интенсивного распада твердого раствора в процессе охлаждения сплава в посткристаллизационный период. Можно предложить, что обеднение твердого раствора атомами меди связано с миграцией их к пластинам CuAl<sub>2</sub>, играющих роль подложки для эпитаксиального зарождения фазы с последующим её ростом на этих пластинах, аналогично [7]. Последнее приводит к утолщению ( $\delta_{нк}$ ) пластин CuAl<sub>2</sub> в направленно закристаллизованном сплаве, что подтверждается данными металлографического анализа образца в литом и термообработанном состоянии.

Термическая обработка сплава предполагает его закалку с последующим старением, для выбора оптимального режима которого была исследована кинетика старения сплава при 150 и 200 °С. На рис. 4 приведены данные по изменению параметра ( $a$ ) кристаллической решетки матрицы и твердости сплава в процессе старения. Обнаружено, что закалка сплава сопровождается резким уменьшением параметра кристаллической решетки вследствие обогащения  $\alpha$  твердого раствора медью. В дальнейшем, по мере распада пересыщенного твердого раствора, фиксируемого закалкой, параметр кристаллической решетки увеличивается, приближаясь по величине к параметру решетки чистого алюминия. Особенности структуры направленно закристаллизованного сплава не позволяет вести измерение параметра по нескольким дифракционным линиям и линиям с большой суммой квадратов индексов, как этого требуют прецизионные методы определения параметра.

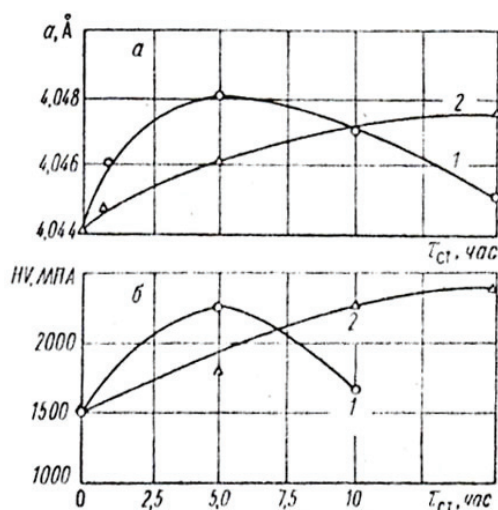


Рис. 4. Изменение параметра кристаллической решетки (а) и твердости (б)  $\alpha$  твердого раствора при старении микрокомпозита Al-CuAl<sub>2</sub> (1 – 200 °С, 2 – 150 °С)

Поэтому расчет параметра проводился по линии (311) твердого раствора с углом отражения 40°. Положение максимума линии устанавливали по распределению интенсивности в дифрагируемом излучении. За точку отсчета принимался максимум интенсивности в показаниях, зарегистрированных ступенчатым методом через 0,01°. Анализ полученных кривых свидетельствует о распаде твердого раствора в процессе старения,

максимум твердости соответствует 10-15 часов старения при  $150\text{ C}^0$  и 5 ч при  $200\text{ C}^0$ . Электронно-микроскопический анализ подтверждает реализацию зонной стадии распада  $150\text{ C}^0$  и стадии выделения фазы  $\theta'$  когерентно связанной с раствором ( $200\text{ C}^0$ ) (рис. 5). Обнаружено, что механизм этих стадий имеет следующие особенности. Во-первых, обогащение твердого раствора атомами меди в закаленном сплаве идет главным образом за счет растворения  $\theta$ -фазы в эвтектике ( $\text{CuAl}_2$ ), толщина пластин при этом уменьшается от  $3,4 \cdot 10^{-4}$  см (для МКМ) до  $2,2 \cdot 10^{-4}$  см, при скорости кристаллизации  $R=120$  мм/ч.



Рис. 5. Электронограмма от выделений  $\theta'$  фазы в состаренных образцах

Закалка фиксирует зонную стадию распада твердого раствора с равномерным распределением зон Гинье-Престона по всему объему металла, заключенного между пластинками  $\text{CuAl}_2$  (рис. 6). Кроме того, старение закаленного сплава сопровождается появлением неоднородности структуры в межпластинчатых объемах, степень неоднородности зависит от расстояния между пластинами  $\text{CuAl}_2$ , определяющего диффузионные пути атомов меди, сравнимые с межфазным расстоянием, и концентрацию твердого раствора. В образцах, полученных с малой скоростью кристаллизации  $R \sim 10-20$  мм/ч, область матрицы, прилегающей к пластине, представляет собой раствор без выделения фазы, в то время как в образцах, закристаллизованных со скоростями  $R > 150$  мм/ч, наблюдается выделение зон Г-П или  $\theta'$ -фазы (рис. 6, 7). Неоднородность структуры наиболее ярко выражена в сплаве, состаренном при  $200\text{ C}^0$  с выделением промежуточной  $\theta'$ -фазы, фаза ориентирована вдоль плоскостей (100) матрицы. В зоне шириной  $\sim 0,1$  мкм, прилегающей к пластинам интерметаллида, выделение фазы  $\theta'$  отсутствует. Эти зоны представляют собой твердый раствор, обедненный атомами меди, вследствие выделения фазы на поверхности интерметаллида.

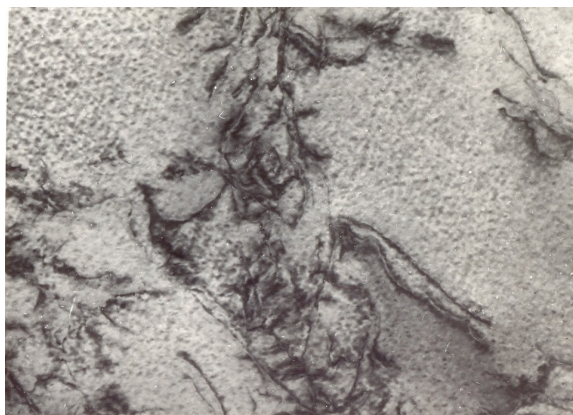


Рис. 6. Зоны Гинье-Престона в закаленных эвтектических сплавах. Увеличение  $\times 50000$

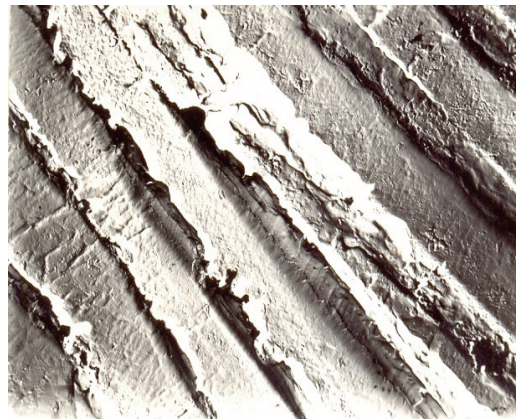


Рис. 7. Микроструктура МКМ подвергнутого закалке. Увеличение  $\times 10000$

Обнаружено, что распад твердого раствора в эвтектическом сплаве интенсифицируется наличием внутренних напряжений. Как показывает электронно-микроскопический анализ сплавов  $\text{Al}+4\%\text{Cu}$  и  $\text{Al}+33\%\text{Cu}$ , состаренных при  $200\text{ C}^0$  в течение 5 часов, в доэвтектическом сплаве наблюдается равномерное распределение частиц фазы  $\theta_2$ , в эвтектическом – преимущественной фазой является  $\text{CuAl}_2$ . Данный результат необходимо учитывать при выборе режимов старения направленно закристаллизованных эвтектических сплавов и их термообработке. На основании проведенных исследований выбран оптимальный режим старения эвтектического сплава –  $150\text{ C}^0$ , 15 ч. Такой сплав представляет собой пластинчатую эвтектику, составляющие которой являются  $\alpha$ -твердый раствор, зоны Гинье-Престона и интерметаллид  $\text{CuAl}_2$ . Термообработка сплавов приводит к повышению прочностных характеристик микрокомпозитов, так для композиции  $\text{CuAl}_2$  при  $R=50$

мм/ч  $\sigma_B \approx 400$  МПа, а при  $R > 180$  мм/ч  $\sigma_B > 650$  МПа. При этом пластичность термообработанного сплава в 2-3 раза превышает аналогичную величину исходного микрокомпозита.

### ВЫВОДЫ

Установлено, что скорость охлаждения расплава при кристаллизации влияет на количество фаз и перераспределение меди между твердым раствором и интерметаллидом  $\text{CuAl}_2$ . Содержание меди в  $\alpha$  твердом растворе алюминия с увеличением скорости охлаждения расплава при затвердевании изменяется по кривой с минимумом, а количество интерметаллидной фазы по кривой с максимумом. Определен оптимальный режим старения микрокомпозита, повышения их прочностных и пластических характеристик. Представляется, что полученные данные могут быть использованы при выборе условий термообработки естественных композиционных материалов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Azzopardi A., Mevrel R., Saint-Ramond B., Olson E., Stiller K. Influence of aging on structure and thermal conductivity of Y-PSZ and Y-FSZ EB-PVD coatings // Surface and coatings technology. – 2004. – Vol.177-178. - P. 131-139.
2. Beddow J.K. Particle Characterization in Technology: Applications and microanalysis // RC Press. – 2000.- Vol. 2. - P. 246.
3. Sammes N. Fuel Cell Technologies: state and perspectives //Proceedings of the NATO advanced research Workshop on Fuel Cell technologies, Kyiv, June 6-10, 2008.
4. Semenenko V.E., Pilipenko N.N. Dispersionnoe uprochnenie splavov Mo-Zr-C // VANT. - Seriya: Vakuum, chistye materialy, sverkhprovodniki (17).- 2008. - № 1. - S.205 – 210.
5. Izotov V.I. Vydelenie dispersnykh karbidov vanadiya na mezhfaznoy granitse pri perlitnom prevrashchenii stali // FMM. – 2011. - T. 111, №6. - S. 619–625.
6. Oliver W.C. and Pahn G.M. An improved technique for determining elastic modulus and content impurity in the metals // J. Materials. Res. -2008.-Vol. 12, №6. – P. 564-583.
7. Azhazha V.M., Azarenkov N.A., Semenenko V.E., Kuz'min A.V. Osobnosti polucheniya i svoystva estestvennykh kompozitsionnykh materialov na osnove tugoplavkikh metallov // MF i NT. – 2008. - T. 30, №12.- S. 277-288.
8. Azarenkov N.A., Semenenko V.E., Stervoedov N.G. Vliyanie diffuzionnykh protsessov na strukturnuyu stabil'nost' i iznosostoykost' evtakticheskikh mikrokompozitov // VANT. Seriya «Fizika radiatsionnykh povrezhdeniy i radiatsionnoe materialovedenie». – 2011. - №2. - S. 165-171.