

УДК 532.782

## МЕТАСТАБІЛЬНА КВАЗІЕВТЕКТИЧНА КРИСТАЛІЗАЦІЯ СПЛАВІВ

О.Ю. Береза

Дніпропетровський державний аграрний університет  
Україна, 29027, Дніпропетровськ-27, вул. Ворошилова, 25  
Надійшла до редакції 21 лютого 2008р.

У роботі розглянуто особливості метастабільної квазіевтектичної кристалізації у швидкоохолоджених сплавах подвійної евтектичної системи Al-Ge. Показано, що у інтервалі швидкостей охолодження  $10^2 \dots 10^4$  К/с утворюються тверді розчини на базі германію із розчинністю від 6,7 до 11,1 % ат. Al. Досліджено морфологічні типи двофазних метастабільних квазіевтектичних структур та показано вплив швидкості охолодження на квазіевтектичну концентрацію. Запропоновано термодинамічну діаграму перетворення переохолодженого розплаву в евтектичних системах, яка враховує рівноважні та нерівноважні фазові перетворення.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** метастабільна фаза, квазіевтектична кристалізація, твердий розчин, морфологія, колонія, термодинамічна діаграма, нерівноважні фазові перетворення.

Нерівноважні умови твердіння сплавів призводять до прояви багатьох специфічних ефектів. Певну увагу серед них привертає виникнення різних видів “квазі”-структур, які відбивають особливості процесів фазової самоорганізації в сплавах різного типу [1-3]. В той же час серед недостатньо досліджених ефектів нерівноважних умов твердіння сплавів є квазіевтектична кристалізація й формування квазіевтектичних структур, прикладом яких є спрямовано закристалізовані евтектики – природні композиційні матеріали. Існуючі експериментальні дані свідчать про те, що утворення квазіевтектик може відбуватися в широкому колі сплавів евтектичних систем. В той же час утворення квазіевтектик розглядають виключно як факт формування дисперсних двофазних структур у сплавах, склад яких не відповідає евтектичному. Детальних досліджень механізмів двофазного росту під час квазіевтектичної кристалізації, особливостей морфології квазіевтектик як продуктів нерівноважних фазових перетворень практично не проведено. Все це спричиняє більш глибоке вивчення особливостей квазіевтектичної кристалізації як одного з можливих нерівноважних перетворень в евтектичних системах, з метою керування властивостями сплавів. Саме через це встановлення умов і механізмів виникнення квазіевтектичних структур, особливостей їх фазового складу і стабільності є актуальним. Метою даної роботи є дослідження особливостей фазового складу та морфології різних типів квазіевтектичних структур, особливостей механізмів та термодинамічних умов їх формування.

### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТА

В даній роботі наведено результати експериментальних досліджень різних структурних типів квазіевтектик у швидко охолоджених Al-Ge сплавах із вмістом германію від 20 до 55 % ат. (див. табл.). Для проведення досліджень використовували вихідні матеріали високого ступеня чистоти: алюміній – 99,999%ат., германій – 99,9999% ат. Швидкість охолодження зразків коливалась в межах  $10^2 \dots 10^4$  К/с за висотою клиноподібного зразка. При дослідженні фазового складу і морфології квазіевтектичних структур використовували рентгеноструктурний фазовий, мікрорентгеноспектральний та металографічний аналізи.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Квазіевтектичні структури спостерігали як в доевтектичних (20 і 25 % ат. Ge), так і в заевтектичних (50 і 55 % ат. Ge) сплавах системи Al-Ge. До квазіевтектичних було віднесено двофазні структури, які або за складом фаз, або за складом фаз і морфологією відрізнялися від евтектичних у відповідності до діаграми фазової рівноваги Al-Ge.

Результати дослідження впливу швидкості охолодження на параметри фазового складу свідчать про утворення надлишкових кристалів пересичених твердих розчинів не тільки з боку  $\alpha$ -твердого розчину, а і з боку германію (табл.). При цьому максимальний ступінь пересичення алюмінієвого твердого розчину досягається при швидкості охолодження  $10^4$  К/с і за результатами мікрорентгеноспектрального аналізу дорівнює 12,5 ат. %. Крім того, біло зафіксовано утворення твердих розчинів на базі германію ( $\beta$ -фаза): за результатами кількісного аналізу встановлено наявність достатньо високого ступеня розчинності алюмінію в кристалах  $\beta$ -фази, яка при швидкості охолодження  $10^2$  К/с збільшується до 11,1 ат.% Al, а при зростанні швидкості до  $10^4$  К/с зменшується до 7,1 ат.% Al (див. табл.).

Особливу зацікавленість при дослідженні нерівноважного структуроутворення при великих швидкостях охолодження викликає поява нерівноважних обідкових кристалів навколо надлишкових кристалів  $\beta$ -твердого розчину на базі германію (рис.1), що свідчить про початкові етапи роздільного росту фаз при квазіевтектичній

кристалізації. Виникнення обідкових  $\alpha$ -кристалів є характерною ознакою у тому разі, коли одна з фаз має атомно-гладку поверхню, а інша – атомно-шорстку. У досліджуваній системі це германій (або твердий розчин на його основі) та  $\alpha$ -твердий розчин на базі алюмінію відповідно. Подальший розвиток кристалізаційних процесів

Таблиця

Характеристики нерівноважних структур швидко охолоджених сплавів системи Al-Ge

Склад сплаву %Ge ат	$V_{\text{охол}}$ , К/с	Структура	Склад надлишкових кристалів, % ат.				Морфологія квазіевтектики	Склад квазіевтектики, % ат.	
			$\alpha$		$\beta$			Al	Ge
			Al	Ge	Al	Ge			
20	$10^2$	$\alpha + \text{мке}_1^1$	97,0	3,0	-	-	стілнєикова ( $\text{мке}_1$ )	71,4	28,6
	$10^4$	$\alpha + \text{мке}_1$	87,5	12,5	-	-	стілнєикова ( $\text{мке}_1$ )	62,7	37,3
25	$10^2$	$\alpha + \text{мке}_1$	96,1	3,9	-	-	стілнєикова ( $\text{мке}_1$ )	71,8	28,2
	$10^4$	$\text{мке}_1$	-	-	-	-	стілнєикова ( $\text{мке}_1$ )	75,0	25,0
50	$10^2$	$\beta + \alpha + \text{мке}_2^2 + \text{мке}_1$	95,1	4,9	11,1	88,9	стілнєикова ( $\text{мке}_1$ )	72,9	27,1
							Скелетна ( $\text{мке}_2$ )	70,1	29,9
	$10^4$	$\beta + \text{мке}_2 + \alpha + \text{мке}_1$	89,5	10,5	7,1	92,9	стілнєикова ( $\text{мке}_1$ )	64,1	35,9
55	$10^2$	$\beta + \alpha + \text{мке}_2$	94,3	5,7	11,6	88,4	Скелетна ( $\text{мке}_2$ )	75,3	24,7
							Скелетна ( $\text{мке}_2$ )	70,2	29,8
	$10^4$	$\beta + \alpha + \text{мке}_2$	90,1	9,9	6,7	93,3	Скелетна ( $\text{мке}_2$ )	70,2	29,8

Примітки:  
 1.  $\text{мке}_1$  – метастабільна квазіевтектика із стільниковою морфологією  
 2.  $\text{мке}_2$  – метастабільна квазіевтектика із скелетною морфологією

відбувається шляхом зростання типових колоніальних бікристалітних утворень.

Крім структурно вільних кристалів твердих розчинів спостерігали колоніальні структури двох морфологічних типів, кожний з яких має характерні ознаки (рис.1). Перший було визначено як скелетний, а другий як стільниковий.

За результатами мікрорентгеноспектрального аналізу біло встановлено:

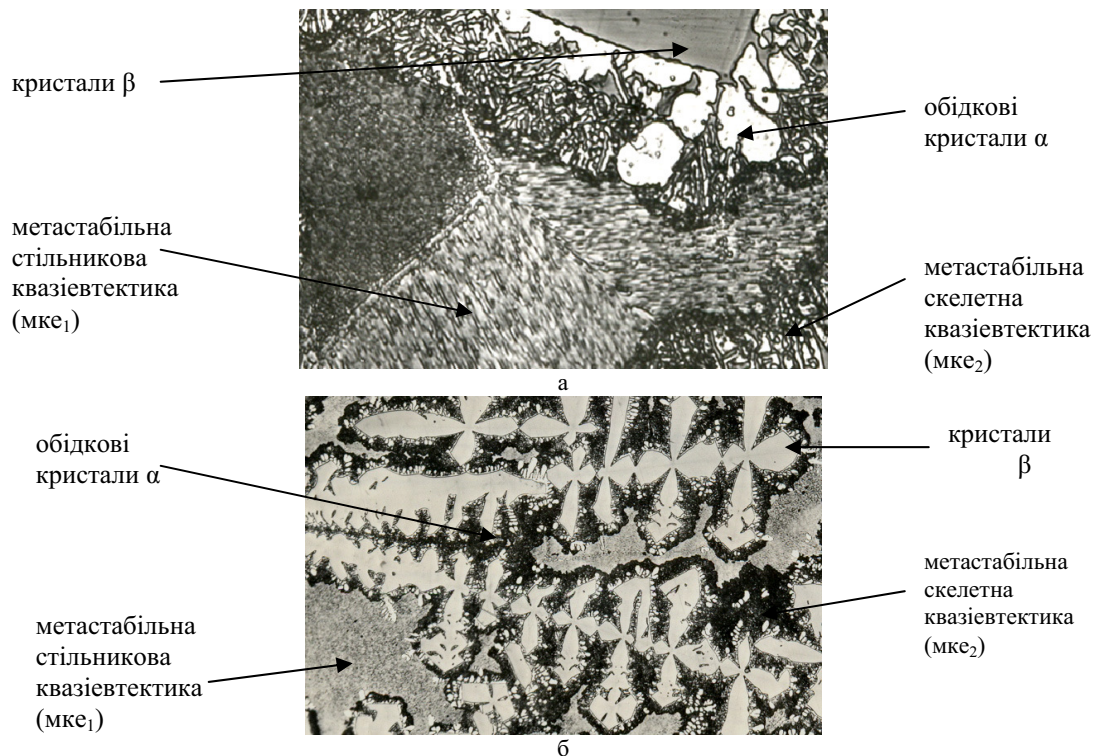


Рис.1 Мікроструктура заевтектичного сплаву (50 ат.% Ge):  
 а -  $V_{\text{охол}} = 10^2$  К/с, x800; б -  $V_{\text{охол}} = 10^4$  К/с, x250.

- 1) фазами скелетних квазіевтектик є  $\beta$ -твердий розчин на базі германію та пересичений  $\alpha$  твердий розчин на базі алюмінію;
- 2) фазами стільникових квазіевтектик є проміжна метастабільна фаза змінного складу на базі сполуки AlGe та пересичений  $\alpha$  твердий розчин на базі алюмінію (див. табл.).

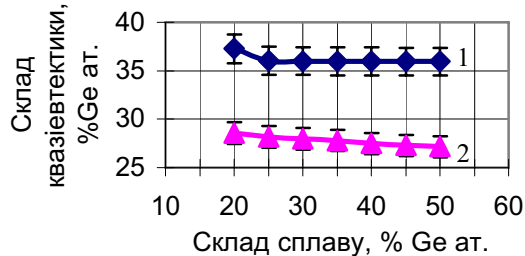


Рис.2. Вплив вмісту германію в сплаві на концентрацію квазіевтектичної точки: лінія 1 -  $V_{охол} = 10^4$  K/c; лінія 2 -  $V_{охол} = 10^2$  K/c.

кову квазіевтектику із надлишковими кристалами пересиченого  $\alpha$ -твердого розчину, що значно розширює відомості про квазіевтектичну кристалізацію (рис.3).

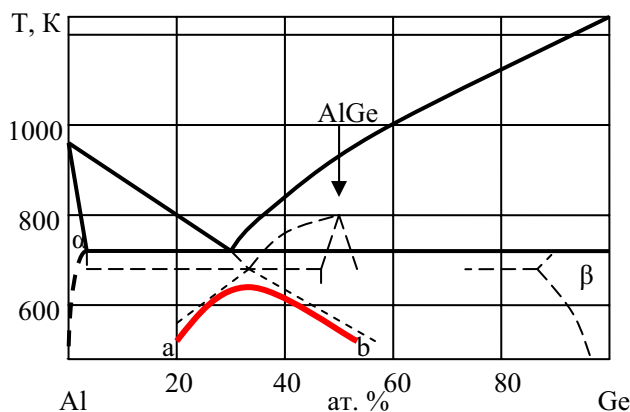


Рис.3. Область германієвого твердого розчину та квазіевтектична область в системі Al-Ge.

раму перетворення переохолодженої рідини в системах евтектичного типу (рис.4), де враховано можливі рівноважні і нерівноважні перетворення. Надану гіпотетичну термодинамічну діаграму побудовано в координатах температура-час. На запропонованій діаграмі існує три області фазових перетворень. Область I показує термодинамічні умови евтектичного перетворення. С-подібні криві 1 і 2 показують, відповідно, температуру і час початку і кінця виділення надлишкових кристалів твердого розчину у доевтектичному сплаві x за фазовою реакцією:  $P_x \rightarrow P_e + \alpha_b$ , де  $P_e$  і  $P_x$  – розплав евтектичного сплаву та досліджуваного сплаву x, відповідно. Аналогічним чином, криві 2 і 3 показують температуру і час розпаду переохолодженої рідини за евтектичною фазовою реакцією:  $P_x \rightarrow (\alpha_b + \beta_c)_{евт}$ . Евтектичне перетворення відбувається за дифузійним механізмом з утворенням рівноважних двофазних структур, склад яких відповідає діаграмі фазової рівноваги системи. Область II відповідає області квазіевтектичного перетворення, термодинамічні умови початку і кінця якого показують лінії 4 і 5. Дане перетворення відбувається при більших швидкостях охолодження в разі досягнення певного переохолодження. Фазовими партнерами квазіевтектики є пересичені тверді розчини  $\alpha'$  і  $\beta'$ , а фазова реакція має вигляд:  $P_x \rightarrow (\alpha' + \beta')$  квазіевт.

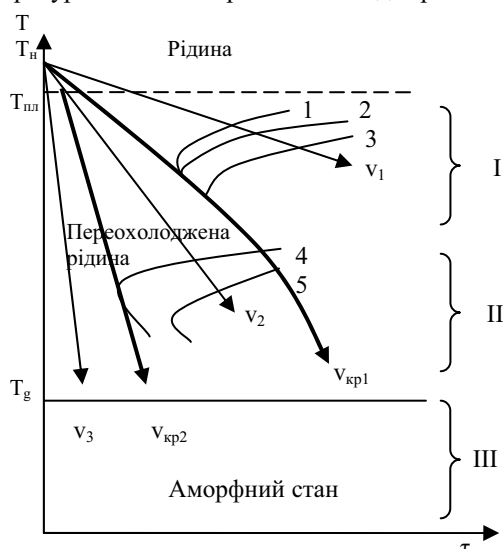


Рис.4. Термодинамічна діаграма перетворення переохолодженої рідини в системі евтектичного типу.

Зміна складу двофазних структур (рис.2) та їх відмінність від рівноважного евтектичного складу показує, що в даному випадку квазіевтектики можуть мати різні морфологічні типи в залежності від того, яка з фаз є провідною при квазіевтектичній кристалізації. Якщо провідною фазою є  $\beta$ -твердий розчин, то і квазіевтектика спадкує скелетну морфологію, характерну для стабільної евтектичної структури, де провідною фазою є германій. Всі квазіевтектики із провідною метастабільною проміжною фазою мають однакову стільникову морфологію. Крім того, сплавах доевтектичного складу спостерігали метастабільну стільникову кристалізацію (рис.3).

Однією з яскравих особливостей квазіевтектичної кристалізації є те, що при дослідженні мікроструктур сплавів евтектичного типу, де було зафіксовано утворення квазіевтектичної структури при твердінні, спостерігається різкий перехід від зони з надлишковими кристалами до квазіевтектичної зони (рис.1). Даний ефект можна пояснити наявністю критичної швидкості охолодження  $v_{кр}$ , необхідної для квазіевтектичної кристалізації переохолодженої рідини. При швидкості охолодження, меншій за критичну, відбувається евтектична кристалізація, але якщо швидкість охолодження перевищить критичну – відбудеться квазіевтектична кристалізація.

Для підтвердження цих міркувань було побудовано гіпотетичну термодинамічну діаграму перетворення переохолодженої рідини в системі евтектичного типу (рис.4), де враховано можливі рівноважні і нерівноважні перетворення. Надану гіпотетичну термодинамічну діаграму побудовано в координатах температура-час. На запропонованій діаграмі існує три області фазових перетворень. Область I показує термодинамічні умови евтектичного перетворення. С-подібні криві 1 і 2 показують, відповідно, температуру і час початку і кінця виділення надлишкових кристалів твердого розчину у доевтектичному сплаві x за фазовою реакцією:  $P_x \rightarrow P_e + \alpha_b$ , де  $P_e$  і  $P_x$  – розплав евтектичного сплаву та досліджуваного сплаву x, відповідно. Аналогічним чином, криві 2 і 3 показують температуру і час розпаду переохолодженої рідини за евтектичною фазовою реакцією:  $P_x \rightarrow (\alpha_b + \beta_c)_{евт}$ . Евтектичне перетворення відбувається за дифузійним механізмом з утворенням рівноважних двофазних структур, склад яких відповідає діаграмі фазової рівноваги системи. Область II відповідає області квазіевтектичного перетворення, термодинамічні умови початку і кінця якого показують лінії 4 і 5. Дане перетворення відбувається при більших швидкостях охолодження в разі досягнення певного переохолодження. Фазовими партнерами квазіевтектики є пересичені тверді розчини  $\alpha'$  і  $\beta'$ , а фазова реакція має вигляд:  $P_x \rightarrow (\alpha' + \beta')$  квазіевт.

Таким чином, в даному разі механізм фазового перетворення зазнає часткових змін. З одного боку, він має дифузійний характер, який проявляється у двофазному розпаді переохолодженої рідини. З іншого боку, утворення пересичених твердих розчинів свідчить про значне гальмування дифузійних процесів і формування продуктів фазових трансформацій, склад яких не відповідає діаграмі фазової рівноваги. Таким чином, квазіевтектичне перетворення є прикладом нерівноважного фазового перетворення у швидко охолоджених сплавах евтектичних систем.

Область III – це область аморфного стану сплаву (АС), на який перетворюється переохолоджена рідина нижче температури склування  $T_g$  за реакцією:  $P_x \rightarrow AC$ . В даному разі механізм фазового перетворення зазнає кардинальних змін: процес твердіння відбувається за бездифузійним механізмом з переведенням рідини до аморфного стану. Це фазове перетворення також належить до нерівноважних.

Відповідно до запропонованої гіпотетичної термодинамічної діаграми розпаду переохолодженої рідини всі три перетворення можуть відбуватися при безперервному охолодженні. Евтектичне перетворення відбувається в тому випадку, коли швидкість охолодження  $v_{охол}$  є меншою за критичну  $v_{кр1}$ . В разі, якщо швидкість охолодження знаходиться в межах  $v_{кр1} < v_{охол} < v_{кр2}$ , відбувається квазіевтектичне перетворення. Необхідною умовою для склування є надвисокі швидкості охолодження, коли  $v_{охол} > v_{кр2}$ . Таким чином, запропонована гіпотетична діаграма показує термодинамічні умови, за яких в сплаві евтектичної системи певного хімічного складу можуть відбуватися різні фазові перетворення.

### ВИСНОВКИ

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити наступні висновки.

1. В залежності від складу сплавів та швидкості охолодження в системі Al-Ge утворюється ціла низка метастабільних пересичених твердих розчинів на базі обох компонентів та метастабільних квазіевтектик різного складу та морфології.

2. Для описання термодинамічних умов можливих рівноважних і нерівноважних фазових перетворень при твердінні переохолодженої рідини в системах евтектичного типу запропоновано термодинамічну діаграму розпаду переохолодженої рідини, яка відбиває умови трьох перетворень: евтектичного, квазіевтектичного і формування аморфного стану.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Таран-Жовнир Ю.Н. Строение эвтектик и создание новых сплавов эвтектического типа // Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя. – К.: Наукова думка. – 1998. – С. 176-197.
2. Элиот Р. Управление эвтектическим затвердеванием. - М.: Металлургия, 1987. – 352 с.
3. Волков В.А., Сулов А.А., Терешкина С.А. и др. Строение эвтектических и квазиэвтектических структур в сплавах  $Fe_{81.5}B_{18.5}$ ,  $Fe_{80}B_{20}$ ,  $Fe_{79}B_{21}$  // Теория и практика металлургии. – 2006. - № 4-5. – С. 45-47.
4. Спиридонова І.М., Береза О.Ю., Ващенко О.П. Особливості квазіевтектичної кристалізації // Металлофізика і новітні технології. - 2005. – Т.27, № 4. – С. 447-455.

### ALLOY METASTABLE QUASIEUTECTIC CRYSTALLIZATION

**H.Yu. Bereza**

*Dnepropetrovsk State Agricultural University, Physics and material science department  
Dnepropetrovsk, 29027, Voroshilov st., 25*

This article is devoted to the peculiarities of the metastable quasieutectic crystallization in the binary eutectic system Al-Ge. It was showed, that germanium solid solutions have been formed under higher cooling rates  $10^2 \dots 10^4$  K/s. The morphologic types of two-phases metastable quasieutectic structure were investigated. The influence of cooling rates on the quasieutectic concentration was showed. The thermokinetic diagram of the under cooled solution transformation sn the eutectic systems was proposed by the author of this article. This diagram shows the and non-equilibrium phase transformations.

**KEY WORDS:** metastable phase, quasieutectic crystallization, solid solution, morphology, colony, thermokinetic diagram, non-equilibrium phase transformations.