

**МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ  
ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА ПРИ СКОРОСТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

В последние два десятилетия все более широкое применение находят технологические процессы, основанные на использовании высоких скоростей кристаллизации сплавов (прокатка ленты из жидкого состояния, гранулирование и производство порошков распылением, плазменная наплавка и лазерная поверхностная обработка и др.), при которых скорость охлаждения расплава превосходит на несколько порядков традиционные, например при объемном литье.

Структурные особенности сплавов при резко неравновесных условиях застывания (сверхпересыщенные твердые растворы, появление промежуточных и аморфных фаз, чрезвычайная измельченность составляющих и др.) не могут быть описаны стабильными диаграммами состояния. Возникла острая необходимость в изучении неравновесных состояний и построения метастабильных диаграмм [1, 2]. А.А. Бочваром была построена известная схема изменения среднего состава твердого раствора [3], согласно которой "чем дальше находится состояние сплава от равновесного, тем меньше должен быть насыщен твердый раствор" [4]. Это значит, что с повышением скорости охлаждения при кристаллизации твердый раствор все более обедняется легирующим элементом, в связи с чем возрастает объем неравновесных вторичных выделений при температуре переохлажденной эвтектики (перитектики). На диаграмме состояния это изображается сужением однофазной области ограниченных твердых растворов, что нашло экспериментальное подтверждение во многих работах [5].

Но при высоких и сверхвысоких скоростях кристаллизации  $v_{\text{охл}} \geq 10^4$  К/с имеет место не снижение средней концентрации твердого раствора, а наоборот — его насыщение и даже пересыщение легирующим элементом сверх равновесной растворимости.

В существующих моделях метастабильных диаграмм состояния [2, 3, 5, 6] рассматриваются лишь линии изменения среднего состава твердого раствора (неравновесного солидуса) в процессе его кристаллизации при разных скоростях охлаждения. Состав первоначально выделившихся из жидкости участков твердой фазы принимается соответствующим точке равновесного солидуса, а изменение состава жидкой фазы протекает по равновесному ликвидусу. Расширение однофазной области ограниченных твердых растворов описывается продлением линии солидуса в зону субкритических температур, окончание кристаллизации одно- и двухфазных сплавов допускается на равновесной эвтектической (перитектической) горизонтали [3, 5]. При этом не учитывается важнейший фактор, который должен играть определяющую роль в структурообразовании быстро охлажденных сплавов, — переохлаждение расплава перед началом его кристаллизации. Но ведь при очень высоких скоростях охлаждения термическое переохлаждение может стать значительным, точки рав-

новесного ликвидуса и, соответственно, солидуса должны сместиться вниз по ординате сплава.

Предлагается модель метастабильной диаграммы состояния сплавов эвтектического типа, объясняющая расширение области твердых растворов сверх предельной растворимости двухфазных сплавов с учетом переохлаждения исходной и эвтектической жидкости при резко неравновесных условиях затвердевания. В зависимости от скорости охлаждения расплава ход процессов кристаллизации описывается в двух вариантах. Для сравнительно небольших  $v_{\text{охл}} = 10^{-1} \dots 10^3$  К/с, когда отсутствует или невысоко начальное термическое переохлаждение, принят существующий подход: состав первых участков твердого раствора в начале кристаллизации отвечает точкам равновесного солидуса  $C_{s_1}$  и  $C_{s_2}$  для сплавов 1 и 2 (рис. 1, а), а затем по мере развития процесса средний состав первичных кристаллов отклоняется от равновесного. Смещение средней концентрации твердого раствора сплава 1 в сторону его обеднения показано линиями  $C_{s_1} C_{1'}$ ,  $C_{s_1} C_{2'}$ ,  $C_{s_1} C_3$  при постоянном (условно) переохлаждении эвтектической жидкости  $\Delta T_{\text{э}_1}$ , а предельное — линией  $C_{s_1} C_n$  при  $\Delta T_{\text{э}_2}$  и критической скорости  $v_{\text{охл}}^{\text{кр}}$  [6]. С возрастанием скорости свыше  $v_{\text{охл}}^{\text{кр}}$  в связи с подавлением диффузионной подвижности атомов в жидкой фазе и разделительной диффузии на фронте кристаллизации содержание легирующего элемента в твердом растворе начинает возрастать ("обратный ход" неравновесного солидуса) до исходного состава (кривая  $C_{s_1} C_{L_1}'$  при переохлаждении  $\Delta T_{\text{э}_3}$ ).

Для сплава 2 двухфазной области изменение среднего состава первичных кристаллов описывается линиями  $C_{s_2} C_{1'}$  (обеднение твердого раствора при  $\Delta T_{\text{э}_1}$ ), достижение предельной растворимости при  $\Delta T_{\text{э}_2} - C_{s_2} C_m'$  и пересыщение твердого раствора до  $C_m''$  при  $\Delta T_{\text{э}_3} - C_{s_2} C_m''$ . С интенсификацией охлаждения точка окончания кристаллизации сплава 2 может находиться на продолжении равновесного солидуса в область субкритических температур и более высоких концентраций второго компонента, что считается закономерным [1] при переохлаждении выше  $\Delta T_{\text{э}_3}$ .

При очень высоких скоростях охлаждения равновесные точки ликвидуса  $C_{L_1}$  и  $C_{L_2}$  сместятся в положения  $C_{L_1}'$  и  $C_{L_2}'$ , а точки солидуса  $C_{s_1}$  и  $C_{s_2}$  окажутся сдвинутыми в положения  $C_{s_1}'$  и  $C_{s_2}'$  (рис. 1, б), т.е. уже первые участки кристаллизующейся фазы окажутся обогащенными легирующим компонентом. Средний состав неоднородного твердого раствора сплава 1 будет изменяться по линии  $C_{s_1} C_{L_1}''''$ , кристаллизация закончится на ее пересечении с ординатой сплава в точке  $C_{L_1}''''$  при переохлаждении  $\Delta T_{\text{э}_3}$ . При той же скорости охлаждения средний состав твердого раствора сплава 2 легко достигает предельной растворимости (линия  $C_{s_2} C_m'$  при  $\Delta T_{\text{э}_4}$ ), а при больших переохлаждениях ( $\Delta T_{\text{э}_5}, \Delta T_{\text{э}_6}$ ) изменяется по линиям  $C_{s_2} C_m''$ ,  $C_{s_2} C_m''''$ , сильно расширяя

однофазную область. С увеличением степени переохлаждения расплава на  $\Delta T_2$  (точки ликвидуса  $C''_{L_1}$  и  $C''_{L_2}$  для сплавов 1 и 2) состав первых участков твердого раствора вследствие подавления разделительной диффузии на фронте кристаллизации будет приближаться к исходному составу сплава (точки  $C''_{s_1}$  и  $C''_{s_2}$ ). Но кристаллизация сопровождается диффузионным перераспределением атомов разного вида.

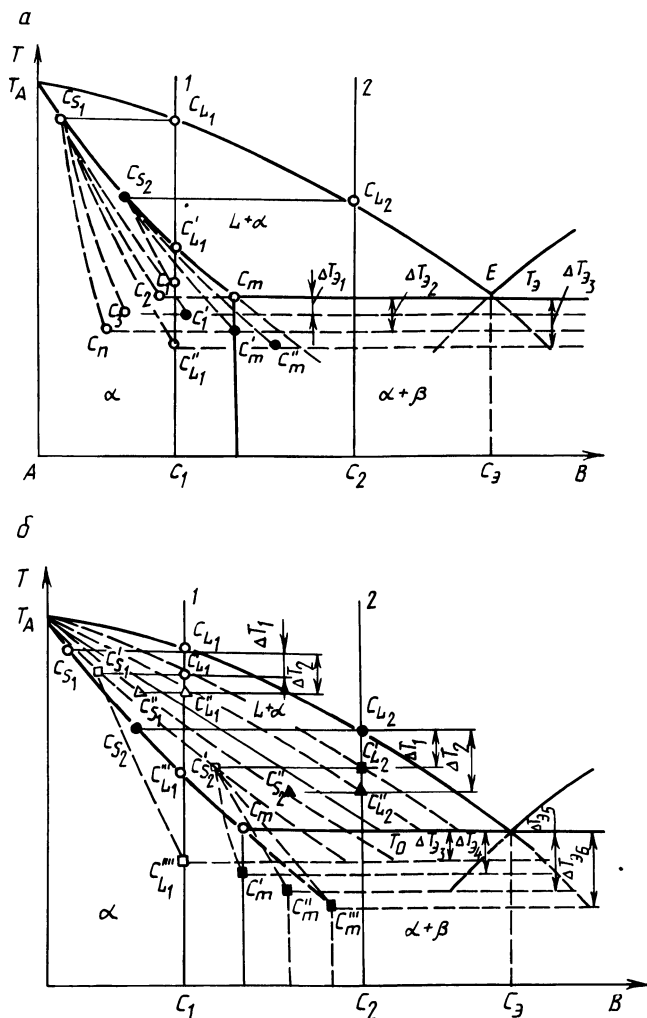


Рис. 1. Изменение положений линий неравновесной растворимости компонентов на диаграмме состояния в зависимости от скорости кристаллизации сплавов: а — при отсутствии переохлаждения расплава; б — при наличии переохлаждения и обусловленного им сближения ликвидуса и солидуса

Можно предположить, что в пределе при каких-то экстремальных скоростях охлаждения температурный и концентрационный интервалы сузятся до слияния линий неравновесного ликвидуса и солидуса в одну метастабильную линию  $T_A T_0$ , соответствующую равенству термодинамических потенциалов жидкого и твердого растворов. При переохлаждении расплава ниже этой линии термодинамический потенциал жидкой фазы окажется выше, чем твердой фазы того же состава, кристаллизация произойдет бездиффузионно. Возможность бездиффузионной кристаллизации была теоретически описана в [7], экспериментально доказана в [2, 8] и др.

Очевидно, в реальных условиях быстрой кристаллизации скорость охлаждения находится в пределах, обеспечивающих концентрацию легирующего элемента в  $\alpha$ -твердом растворе от минимальной (при торможении диффузии только в твердой фазе) до максимальной, соответствующей исходному составу сплава при полном подавлении диффузии в жидкой фазе и разделительной на фронте кристаллизации. Превращение осуществляется по двум механизмам — диффузионному и бездиффузионному. В зависимости от преобладания того или иного процесса в каждой конкретной системе возникают свои структурные особенности — сверхпересыщенные твердые растворы, образование промежуточных и аморфных фаз и другие, не присущие равновесным состояниям сплавов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д о б а т к и н В.И. О метастабильных равновесиях при кристаллизации сплавов // Изв. АН СССР. Металлы. — 1982. — № 6.
2. М и р о ш н и ч е н к о И.С. Закалка из жидкого состояния. — М., 1982. — 268 с.
3. Б о ч в а р А.А. Металловедение. — М., 1956. — 356 с.
4. Б о ч в а р А.А., Ж а д а е в а О.С. Исследование структурных составляющих литых алюминиево-медных и алюминиево-кремниевых сплавов методом микротвердости // Изв. АН СССР. — 1945. — № 10, 11.
5. Н о в и к о в И.И., З о л о т а р е в с к и й В.С. Дендритная ликвация в сплавах. — М., 1966. — 155 с.
6. П а р х у т и к П.А., К у п р и я н о в а И.Ю. Влияние неравновесных условий кристаллизации на структурные особенности литых сплавов двухкомпонентных систем // Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. — 1983. — № 2.
7. А п т е к а р ь И.Л., К а м е н е ц к а я Д.С. О бездиффузионных превращениях в сплавах // Проблемы металловедения и физики металлов. — М., 1964. — С. 205—221.
8. С а л л и И.В. Кристаллизация при сверхбольших скоростях охлаждения. — Киев, 1972. — 136 с.

УДК 621.74.043:669.715

А.А. АНДРУШЕВИЧ, канд.техн.наук,  
И.Н. БУЛЫГА (НИИЛИТАвтопром),

П.А. ПАРХУТИК, канд.техн.наук (ФТИ АН БССР)

### ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ СИЛУМИНА АЛ4 ПОД ВЛИЯНИЕМ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ СТРОНЦИЕМ

Традиционные модификаторы литейных алюминиевых сплавов — металлический натрий и его соединения — имеют существенный недостаток — непродолжительное время сохранения эффекта модифицирования (0,5...0,8 ч), что в условиях массового и серийного производства литья из раздаточных печей