Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Н ФРИДЛЯНДЕР

К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА В АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ ПУТЕМ ЗАКАЛКИ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

(Представлено академиком А. А. Бочваром 14 IV 1955)

По вопросу о возможности закалки металлических сплавов из жидкого состояния существуют различные точки зрения. А. А. Бочвар (1) отмечает, что большие скорости охлаждения не позволяют пройти первичной диффузии, которая и создает разницу состава между твердым и жидким раствором. Он указывает также (2), что в сплавах Sn со Sb (кристаллизующихся по перитектической реакции) путем закалки прямо из жидкого состояния удается получить вместо смеси двух видов кристаллов, α и β, только пересыщенные Sb кристаллы α. Фалькенхаген и Гофман (3) на основании изучения параметров решеток предполагают, что возможно значительное пересыщение против максимальной равновесной растворимости у сплавов Al — Mn, Al — Cr, Al — Ti и др. По мнению Д. А. Петрова (4), вычерчивание на диаграммах состояния «неравновесных солидусов», придавая им тот же смысл, что и истинной линии солидус, не является правильным.

Исследуя формы роста кристаллов, я пришел к выводу (5), что при больших скоростях охлаждения возможно образование пересыщенных из жидкого состояния твердых растворов, причем солидус будет сдвинут вправо (в сторону бóльших концентраций второго компонента).

Дополнительный материал по обсуждаемому вопросу дают исследования быстро кристаллизовавшихся сплавов Al — Mn и некоторых других алюминиевых сплавов. Как показали данные автора и Н. С. Суворовой и И. Л. Рогельберга и др. (6), быстрая кристаллизация сплавов Al — Mn приводит к резким аномалиям в электрических свойствах: сплавы приобретают исключительно большое электросопротивление ρ и низкий температурный коэффициент α. Такие же аномалии получены нами и для быстро кристаллизовавшихся сплавов Al — Cr и Al — Ti, причем минимум на кривых температурного коэффициента и перегиб на кривых электросопротивления этих сплавов отвечает 1,85% Cr и 0,40% Ti, т. е. находится далеко за пределами максимальной растворимости обоих элементов в Al.

Закалка быстро кристаллизовавшихся сплавов Al — Mn в твердой фазе с температуры, вплотную подходящей к точке солидуса, в отличие от обычного эффекта закалки, привела к существенному понижению величины ρ и увеличению α. При этом оказалось, что чем выше температура закалки, тем меньше ρ и больше α (рис. 1).

Определение параметров решеток быстро кристаллизовавшихся, а затем дополнительно закаленных сплавов показало (рис. 2), что в литых образцах содержание Mn в твердом растворе достигает 3% (весовых), т. е. значительно превосходит максимальную равновесную растворимость. Концентрация твердого раствора не увеличивается в наших условиях отливки при увеличении общего содержания Mn в сплаве до 9%.

Для сплавов исследованных составов, закаленных в твердой фазе с температуры, близкой к точке плавления, сохраняется один и тот же параметр, соответствующий ~ 1,4% Mn в твердом растворе, что свидетельствует о распаде пересыщенного из жидкого состояния твердого раствора в процессе нагрева под закалку. Измерение параметров проводилось В. А. Константиновым по рентгенограммам, снятым методом обратной

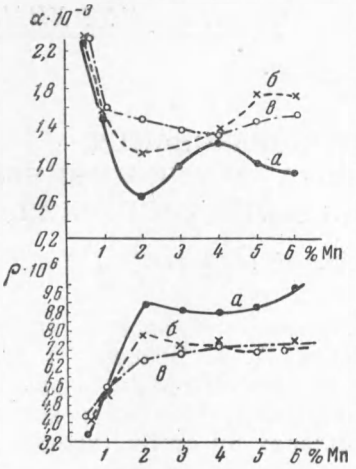


Рис. 1

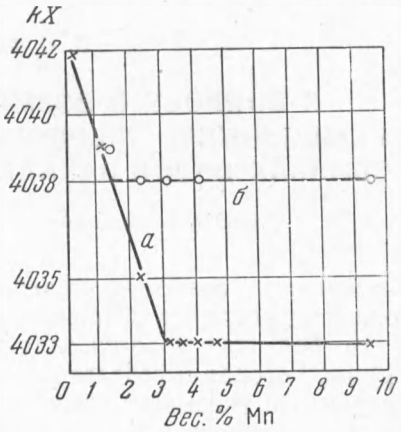


Рис. 2

Рис. 1. Влияние концентрации и термической обработки на удельное электросопротивление ρ и его температурный коэффициент α сплавов системы Al — Mn. *а* — литое состояние, *б* — закалка с 460°, выдержка 16 час. *в* — закалка с 625°, выдержка 16 час.

Рис. 2. Изменение параметров кристаллической решетки сплавов после различных видов термической обработки. *а* — литое состояние, *б* — закалка в воду с температуры 650°

съемки в медном K_α-излучении с применением серебряного эталона. Точность измерения составляла 0,0004 kX.

Дальнейшие исследования показали существенное смещение критических точек на диаграмме состояния сплавов Al — Mn при быстрой кристаллизации (рис. 3). Положение точек изучалось путем снятия кривых охлаждения на струнном гальванометре. Скорость охлаждения в период кристаллизация составляла 60—80°/сек. Для доэвтектических сплавов смещение точек ликвидус небольшое, с повышением же содержания Mn оно увеличивается, достигая 50° при 9% Mn. Линия перитектики смещается более энергично, чем линия эвтектики (соответственно 36 и 7°) Понижением температуры кристаллизации приводит к увеличению вязкости и должно затормаживать первичную диффузию.

На основании приведенных данных и в соответствии с [3] и с литературными данными по сплавам Sn — Sb можно предполагать, что алюминиевые сплавы с крайне узким интервалом кристаллизации вблизи точки Al или кристаллизующиеся по перитектической реакции склонны к закалке из жидкого состояния. Именно для таких алюминиевых сплавов характерны аномалии электрических свойств, а также некоторые другие особенности, например давать пресс-эффект.

Пока еще нет достаточных данных для распространения вывода о вероятности закалки из жидкого состояния на алюминиевые сплавы эвтектического типа, имеющие большой интервал кристаллизации и менее пологий ход кривых ликвидуса и солидуса вблизи точки Al, чем сплавы Al — Mn. Некоторым указанием на возможность затормаживания процессов первичной диффузии может служить смещение линии ликвидус у

сплавов Al — Cu и Al — Mg (рис. 4), обнаруженное путем снятия кривых охлаждения на струнном гальванометре.

Это смещение, правда, значительно меньшее, чем для сплавов Al — Mn, достигает максимума для наибольшего интервала кристаллизации, где разразнивающая диффузия, вероятно, более затруднена.

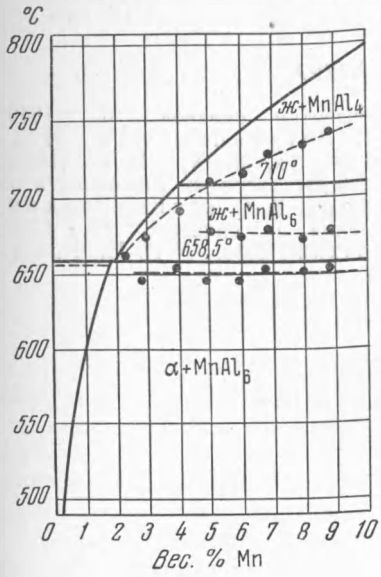
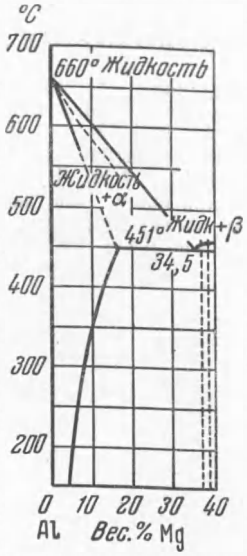


Рис. 3



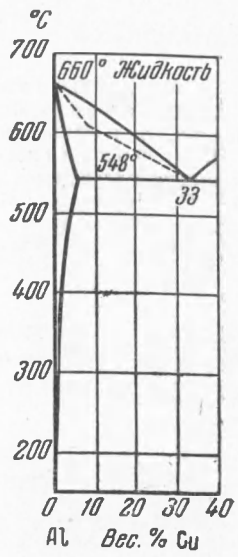


Рис. 4

Рис. 3. Смещение линий ликвидус, эвтектики и перитектики в сплавах Al — Mn, кристаллизовавшихся с большой скоростью охлаждения

Рис. 4. Смещение линии ликвидус в сплавах Al — Mg и Al — Cu

Переходя к возможному механизму затормаживания первичной диффузии (закалки из жидкого состояния), необходимо прежде всего рассмотреть особенности первичной диффузии, которая собственно и создает разницу состава между твердым и жидким раствором.

Первичная диффузия в процессе кристаллизации растворов, в отличие от обычной диффузии, ведет не к выравниванию, а к разразниванию состава. Это нарушение среднего состава раствора вызывается не тепловым движением атомов, а перемещающимся силовым полем кристаллизующейся решетки. Скорость этой специфической диффузии обусловливается прежде всего линейной скоростью кристаллизации, в соответствии с изменением которой и скорость первичной диффузии может меняться в очень широких пределах. Учитывая особенности первичной диффузии, нам кажется правильным называть ее кристаллизационной диффузией.

Силой, непосредственно вызывающей эту диффузию, может являться кристаллизационное давление растущих кристаллов, величина которого определена А. В. Шубниковым (7). Автор и Н. А. Высоцкая (8), проводя исследование зависимости величины сдвига взвешенного шарика растущими кристаллами салола, установили, что сдвиг уменьшается по мере увеличения скорости охлаждения и становится равным нулю при весьма большой скорости охлаждения.

Можно предположить, что кристаллизационное давление до каких-то предельных скоростей кристаллизации приводит к полному оттеснению из кристаллизующейся области избыточных атомов или их скоплений в соответствии с разновесной диаграммой состояния. При еще бо́льших ско-

ростях охлаждения полного оттеснения избыточных атомов не происходит, особенно в сплавах, кристаллизующихся по перитектической реакции. В этом случае избыточные атомы остаются включенными в решетку твердого раствора, вызывая искажение ее и появление новых свойств или неравновесных модификаций.

Поступило
1 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Бочвар, Основы термической обработки сплавов, М., 1940. [2] А. А. Бочвар, Металловедение, М., 1945. [3] G. Falkenhagen, W. Hofmann, Z. f. Metallkunde, **43**, 3 (1952). [4] Д. А. Петров, ЖФХ, **21**, 12 (1947). [5] И. Н. Фридляндер, Исследование форм роста кристаллов в зависимости от скорости охлаждения, М., 1948. [6] И. Л. Рогельберг, Е. С. Шпичинецкий, В. В. Чутко, Металловедение цветных металлов и сплавов, 12, 1950. [7] А. В. Шубников, Как растут кристаллы, Изд. АН СССР, 1938. [8] И. Н. Фридляндер, Н. А. Высоцкая, ДАН, **62**, № 1 (1948).