

СТРУКТУРА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ЛЕНТ ПОСЛЕ ЕСТЕСТВЕННОГО СТАРЕНИЯ

*Докт. техн. наук КАЛИНИЧЕНКО А. С.¹⁾, докт. физ.-мат. наук КУКАРЕКО В. А.²⁾,
канд. техн. наук КАЛИНИЧЕНКО В. А.¹⁾*

¹⁾Белорусский национальный технический университет,

²⁾ОИМ НАН Беларуси

E-mail: akalinichenko@bntu.by

Затверждение сплавов при высоких скоростях охлаждения приводит к существенным изменениям их структуры и фазового состава. Появляются условия для значительного расширения области твердой растворимости, измельчения зерна, формирования метастабильных фаз или аморфного состояния. Как результат в быстро закаленных сплавах можно получить уникальные сочетания физико-механических и других свойств. Несомненный научный и практический интерес представляет собой применение процессов закалки из жидкого состояния для алюминиевых сплавов с целью повышения их физико-механических свойств.

Поскольку структура таких сплавов крайне нестабильна с термодинамической точки зрения, важным моментом является изучение временной стабильности микроструктуры и фазового состава быстро закаленных алюминиевых сплавов различного химического состава. Исследовано влияние различных легирующих элементов на структуру, фазовый состав и дуromетрические характеристики алюминиевых фольг, полученных путем разлики жидкого алюминиевого сплава на диск, вращающийся с различной скоростью. Для изучения структуры и фазового состава использовали оптическую и электронную микроскопию, а также рентгеноструктурный анализ. Показано, что легирование алюминия медью приводит к увеличению его микротвердости до 130–160 HV_{0,01}, хромом и цирконием – до 60–80 HV_{0,01}, а повышение количества легирующих составляющих в расплаве на основе алюминия (сплав системы Al–Cu) ведет к росту количества выделившихся частиц CuAl₂ и сопровождается увеличением микротвердости алюминиевых фольг. Повышение скорости охлаждения алюминиевого расплава системы Al–Cr–Zr сопровождается диспергированием структуры, что приводит к возрастанию микротвердости получаемых фольг. На основании полученных результатов выбраны оптимальное процентное содержание легирующих добавок и скорость вращения диска, обеспечивающие наиболее высокие дуromетрические свойства алюминиевых фольг.

Ключевые слова: алюминиевая фольга, легирующие элементы, вращающийся диск, фазовый состав, микротвердость.

Ил. 3. Табл. 2. Библиогр.: 10 назв.

STRUCTURE OF RAPIDLY QUENCHED RIBBONS AFTER NATURAL AGING

*KALINICHENKO A. S.¹⁾, KUKAREKO V. A.²⁾,
KALINICHENKO V. A.¹⁾*

¹⁾Belarusian National Technical University,

²⁾Joint Institute of Mechanical Engineering, National Academy of Sciences of Belarus

Alloy solidification at high cooling rates leads to significant changes in structure and phase composition. Conditions appear for a significant extension of solid solubility, grain refining, and formation of metastable phases or amorphous state. Due to this it is possible to obtain unique combinations of physical, mechanical and other properties in rapidly quenched alloys. Undoubted scientific and practical interest is an application of quenching processes from a liquid state for aluminum alloys with the purpose to improve their physical and mechanical properties.

As the structure of such alloys is extremely unstable from a thermodynamic point of view the important issue is to study temporal stability of the microstructure and phase composition of rapidly quenched aluminium alloys of various chemical composition. The paper has investigated an influence of various alloying elements on the structure, phase composition and durometric properties of aluminum foils obtained by liquid aluminum alloy melt-spinning on the disk rotating with various speed. Optical and electron microscopy has been used to study structure and phase composition as well as X-ray structural analysis. It has been shown that alloying of aluminium with copper leads to an increase in micro-hardness up to 130–160 HV_{0.01}, and alloying with chromium and zirconium provides micro-hardness up to 60–80 HV_{0.01}. It has been shown that increasing in amount of alloying additions in the aluminum melt (Al–Cu system alloy) rises the number of CuAl₂ precipitates and is accompanied with an increase in micro-hardness of aluminum foils. An increase in cooling rate of the aluminum melt (Al–Cr–Zr system) is accompanied with structure dispersion which increases micro-hardness of the casted foils. The obtained results have made it possible to establish the optimal percentage of alloying elements and the disk rotation speed providing the highest level of aluminium foils' durometric properties.

Keywords: aluminum foil, alloying elements, rotating disk, phase composition, micro-hardness.

Fig. 3. Tab. 2. Ref. 10 titles.

Введение. Скоростное затвердевание обеспечивает расширение области твердой растворимости легирующих компонентов, минимизацию сегрегации, сильное измельчение зерна, исключение сегрегационных фаз, формирование новых метастабильных и микрокристаллических фаз [1]. Применительно к алюминиевым сплавам были проведены исследования алюминиевых сплавов систем 2XXX и 7XXX, которые показали возможность применения быстрозакаленных сплавов для аэрокосмической и автомобильной отраслей [2]. Установлено, что благодаря измельченной структуре и незначительному огрублению частиц при высокой температуре отжига изделия из быстрозакаленного сплава Al–6Mn–3Mg могут быть использованы для применения при высокой температуре эксплуатации. Упрочнение не термообрабатываемого сплава Al–6Mn–3Mg возможно благодаря эффективному измельчению частиц Al₆Mn за счет применения скоростного затвердевания и последующего процесса консолидации быстрозатвердевших порошков [3]. Подтверждено значительное расширение области растворимости в твердом состоянии для переходных металлов в алюминии [4]. Показано, что структура и фазовый состав лент, полученных разливкой на быстровращающийся валок, зависят от химического состава и скорости охлаждения при затвердевании. У поверхности к валку микроструктура представляла собой алюминиевые зерна (размер зерна 165–294 нм), окруженные осажденными интерметаллидами (система Al–Cr–Ce–Fe). Отжиг при температуре 400 °C в течение 100 ч не вызвал изменения микроструктуры, но при 500 °C появились огрубление структуры и новые фазы. Микротвердость в литом состоянии была (116 ± 4) HV0,02. Фазовый состав быстрозакаленных алюминиевых частиц включал α-Al, Al₁₃Cr₂, интерметаллид Al₂₀CeCr₂ и квазикристаллическую фазу Al₈₀(Cr, Fe)₂₀ [5, 6]. Проведены исследования и других систем алюминиевых сплавов [7].

В перспективе развития современной техники прослеживается тенденция миниатюризации машин и приборов, где большую роль могут играть микролитые детали. Для получения таких отливок необходимо создание высоких

скоростей охлаждения, что на сегодняшний день уже не является неразрешимой задачей. Большинство известных в настоящее время сплавов можно получить закалкой соответствующих расплавов при достаточно высоких скоростях охлаждения. При этом метод охлаждения должен обеспечивать высокий коэффициент теплопередачи на границе раздела между расплавом и охлаждающей средой для отвода теплоты за короткий промежуток времени. Сплавы после закалки из жидкого состояния термодинамически нестабильны, так как высокая скорость охлаждения сопровождается резким уменьшением подвижности атомов. Вследствие малой подвижности атомы располагаются в пространстве таким образом, что не достигается локальный минимум энергии. Нагрев при термообработке увеличивает подвижность атомов, и они стремятся перейти в более энергетически выгодное состояние (структурная релаксация). Таким образом, структурная релаксация не является начальной стадией кристаллизации, а представляет собой процесс, приводящий к более стабильному состоянию закаленного сплава. В результате структурной релаксации увеличиваются плотность и микротвердость, уменьшаются электрическое сопротивление и внутреннее трение.

В случае алюминиевых сплавов структурная релаксация в зависимости от химического состава может протекать и при комнатной температуре. Несмотря на множество работ по изучению различных сплавов, полученных закалкой из жидкого состояния [8, 9], отсутствуют систематизированные данные о влиянии химического состава и скорости вращения диска на структурно-фазовое состояние и дюрометрические характеристики алюминиевых сплавов. В связи с этим задачей авторов было исследование влияния легирования алюминия добавками меди, хрома и циркония, а также скорости охлаждения из жидкого состояния на структуру, фазовый состав и дюрометрические характеристики после естественного старения.

Методика проведения исследований. Исследовали фольги, изготовленные из алюминиевых сплавов с различным химическим составом, полученные разливкой на вращающийся с различной скоростью металлический диск

(мелт-спиннинг), что обеспечивало различную скорость охлаждения алюминиевого расплава. Химический состав исследуемых фольг приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав образцов
и скорость вращения диска

Номер образца	Химический состав образцов, скорость вращения диска
1	Al – 5 % Cu
2	Al – 8 % Cu
3	Al – 15 % Cu
4	Al – 25 % Cu
5	Al – 2,5 % Cr – 2,5 % Zr, $\omega = 30$ м/с
6	Al – 2,37 % Cr – 2,35 % Zr, $\omega = 40$ м/с
7	Al – 2,37 % Cr – 2,35 % Zr, $\omega = 50$ м/с

Рентгеновскую съемку образцов из быстро-закаленных алюминиевых лент (фольг) проводили на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном CoK_α -излучении. Запись линий осуществляли в режиме сканирования. Шаг сканирования – $0,1^\circ$, время набора импульсов в точке – 10 с. Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе АЛЪТАМИ МЕТ-1МТ. Травление образцов осуществляли в реактиве: 11 мл HF + 100 мл H_2O . Измерения микротвердости по Виккерсу выполняли на твердомере DuraScan 20 при нагрузке на индентор $P = 10$ г (0,1 Н).

Результаты исследований и их обсуждение. Микроструктуры полученных фольг из алюминиевых сплавов представлены на рис. 1. Из данных металлографии можно видеть, что легирование алюминиевых сплавов медью, хромом и цирконием приводит к выделению дисперсных фаз в быстрозакаленных сплавах.

Из данных рентгеноструктурного анализа (табл. 2, рис. 2а–г), следует, что в случае легирования расплава алюминия медью и его последующего быстрого охлаждения из жидкого состояния в фазовом составе закристаллизовавшихся фольг регистрируются фазы Al и CuAl_2 . При этом с увеличением процентного содержания меди от 5 до 25 мас. % в алюминиевом расплаве повышается количество содержащейся в фольге фазы CuAl_2 .

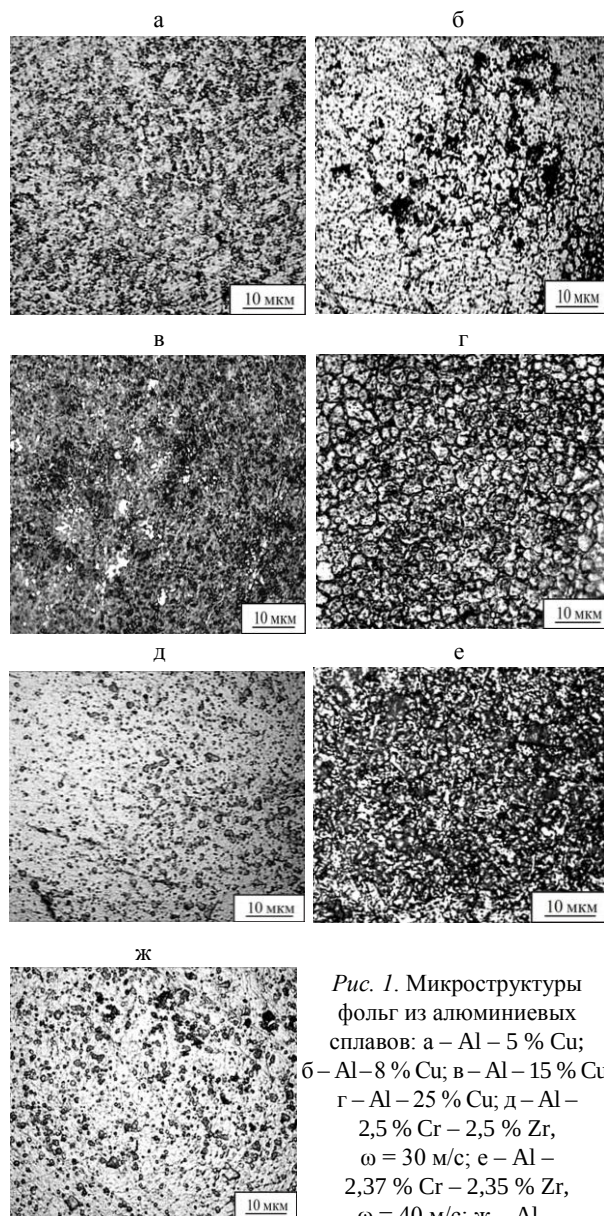


Рис. 1. Микроструктуры фольг из алюминиевых сплавов: а – Al – 5 % Cu; б – Al – 8 % Cu; в – Al – 15 % Cu; г – Al – 25 % Cu; д – Al – 2,5 % Cr – 2,5 % Zr, $\omega = 30$ м/с; е – Al – 2,37 % Cr – 2,35 % Zr, $\omega = 40$ м/с; ж – Al – 2,37 % Cr – 2,35 % Zr, $\omega = 50$ м/с

Таблица 2

Фазовый состав и микротвердость
алюминиевых фольг

Номер образца	Микротвердость кг/мм^2 , HV0,01	Фазовый состав
1	130	Al, CuAl_2
2	140	Al, CuAl_2
3	150	Al, CuAl_2
4	160	Al, CuAl_2
5	60	Al, $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$
6	65	Al, $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$
7	80	Al, $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$

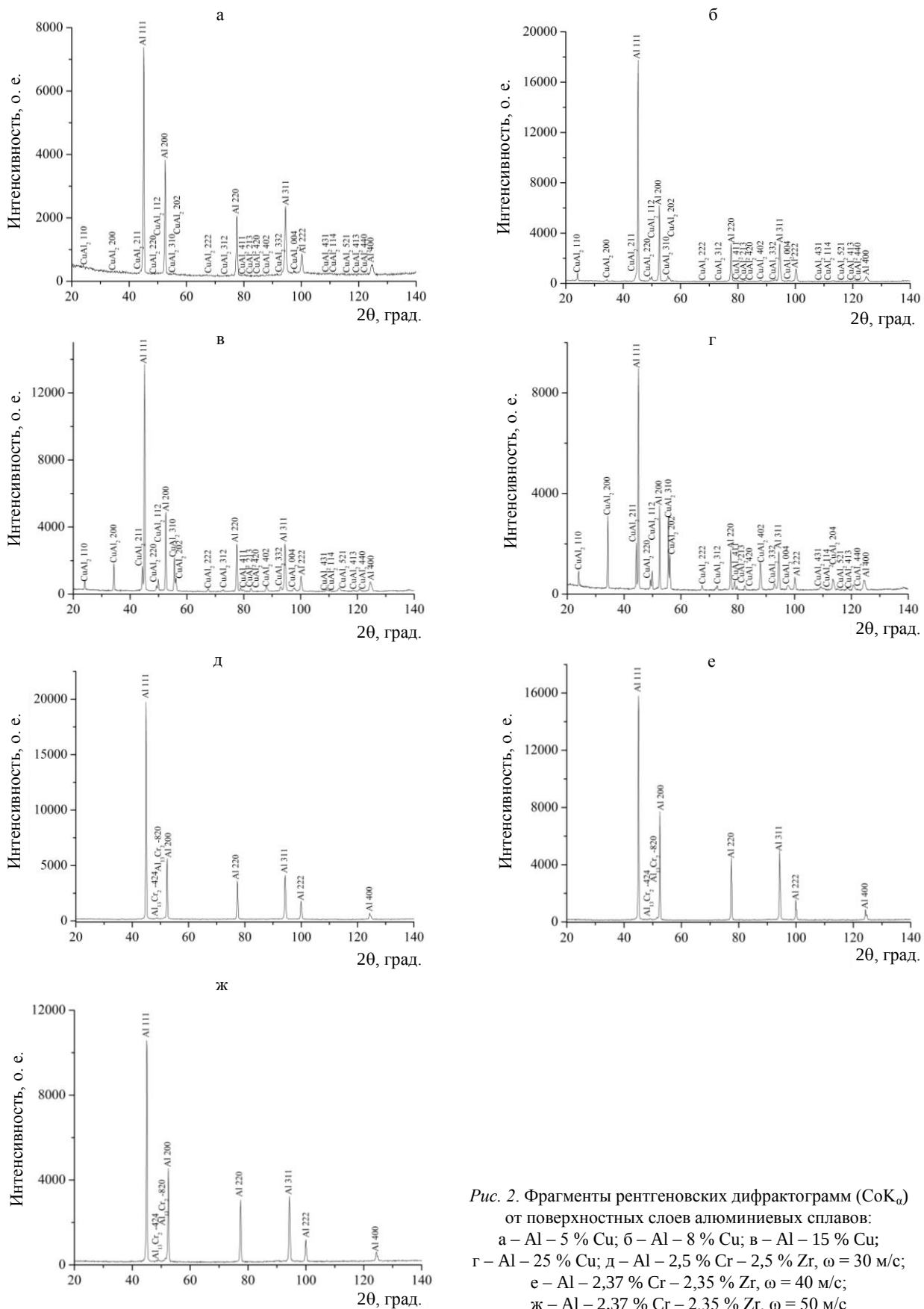


Рис. 2. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм (CoK_α) от поверхностных слоев алюминиевых сплавов:
а – Al – 5 % Cu; б – Al – 8 % Cu; в – Al – 15 % Cu;
г – Al – 25 % Cu; д – Al – 2,5 % Cr – 2,5 % Zr, $\omega = 30$ м/с;
е – Al – 2,37 % Cr – 2,35 % Zr, $\omega = 40$ м/с;
ж – Al – 2,37 % Cr – 2,35 % Zr, $\omega = 50$ м/с

Следует отметить, что возрастание количества фазы CuAl_2 в алюминиевой матрице приводит к увеличению микротвердости алюминиевого сплава. Так, при легировании алюминия 5 мас. % меди микротвердость полученной быстрозакристаллизованной фольги составляет 130 HV0,01 (табл. 2). Увеличение содержания меди до 8 мас. % ведет к росту значения микротвердости до 140 HV0,01 (табл. 2). При введении в расплав алюминия 15 мас. % меди микротвердость полученной фольги увеличивается до значения 150 HV0,01 (табл. 2). Для алюминиевой фольги с содержанием меди 25 мас. %, регистрируется максимальное значение микротвердости – 160 HV0,01 (табл. 2). Сравнительный анализ показывает, что в системе Al–Cu наблюдается изменение фазового состава быстрозакаленных фольг при естественном старении по сравнению с литым состоянием [10].

В случае сплавов на алюминиевой основе, легированных хромом и цирконием, содержание легирующих элементов остается приблизительно одинаковым, а варьируется скорость вращения (охлаждения) диска. При быстром охлаждении сплава Al–Cr–Zr в полученных фольгах, наряду с алюминием, регистрируется интерметаллидная фаза $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$.

В случае кристаллизации расплава алюминия, легированного хромом и цирконием на диске, скорость вращения которого равна 30 м/с, получаемая фольга имеет микротвердость 60 HV0,01. Увеличение скорости вращения диска до 40 м/с позволяет получать алюминиевую фольгу с микротвердостью 65 HV0,01. При максимальной скорости вращения диска $\omega = 50$ м/с микротвердость фольг составляет 80 HV0,01 (табл. 2).

Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что при повышенных скоростях охлаждения регистрируется увеличение значений физического уширения дифракционных линий матричной фазы (рис. 3). Поскольку величина физического уширения дифракционных линий от матричной фазы (β_{111}) связана с углом рассеяния рентгеновских лучей (θ) зависимостью $\beta_{111} \sim \sec\theta$, можно заключить, что регистрируемое увеличение β_{111} при возраста-

нии ω обусловлено более высокой дисперсностью кристаллической структуры (зерен, субзерен) при более быстром охлаждении расплава. В связи с этим можно полагать, что увеличение микротвердости быстрозакристаллизованных фольг Al–Cr–Zr по мере увеличения ω обусловлено измельчением структуры фольг.

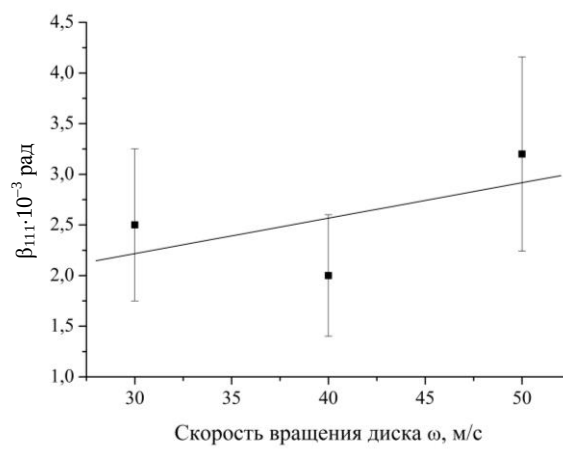


Рис. 3. Зависимость физического уширения дифракционных линий (β_{111}) матричной фазы (Al) от скорости вращения металлического диска

ВЫВОД

Исследовано влияние содержания легирующих элементов на структуру, фазовый состав и дюрометрические характеристики быстрозакристаллизованных алюминиевых фольг, полученных путем нанесения расплава на вращающийся диск. Показано, что увеличение количества легирующей примеси в расплаве на основе алюминия (сплав Al–Cu) приводит к росту количества выделившихся частиц CuAl_2 и сопровождается повышением микротвердости алюминиевых фольг. Увеличение скорости охлаждения алюминиевого расплава Al–Cr–Zr сопровождается диспергированием структуры, что приводит к возрастанию микротвердости получаемых фольг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калиниченко, А. С. Управляемое направленное за твердевание и лазерная обработка: теория и практика / А. С. Калиниченко, Г. В. Бергманн. – Минск: Технопринт, 2001. – 362 с.

2. **Rapidly Solidified Aluminum Alloys** [Electronic Resource]. – Режим доступа: <http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=133>. – Дата доступа 06.11.2014.

3. **Effect of Rapid Solidification on Structure and Mechanical Properties of Al–6Mn–3Mg Alloy** / P. Lobry [et al.] // *Archives of Material Science and Engineering*. – 2011. – Vol. 49, Iss. 2. – P. 97–102.

4. **Krainikov, A. V.** Rapidly Solidified High-Temperature Aluminum Alloys. 1. Structure / A. V. Krainikov, O. D. Neikov // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2012. – Vol. 51, No 7–8. – P. 399–403.

5. **Structure of Rapidly Solidified Al–Fe–Cr–Ce Alloy** / A. Michalkova [et al.] // *Key Engineering Materials*. – 2011. – Vol. 465. – P. 199–202.

6. **Structure of Rapidly Solidified Aluminium-Based Alloy** [Electronic resource] / A. Michalkova [et al.] // *Metal 2010, Proceedings of the 19th International Conference on Metallurgy and Materials, Roznov pod Radhostem, Ceska Republika*, 18.-20.05. 2010. – Режим доступа: www.metal2014.com/files/proceedings/metal_10/lists/papers/80.pdf. – Дата доступа: 06.11.2014.

7. **Калиниченко, А. С.** Применение неравновесных процессов затвердевания для получения материалов с улучшенными свойствами / А. С. Калиниченко // *Литье и металлургия*. – 2010. – № 4. – С. 49–54.

8. **Филонов, М. Р.** Аморфные и нанокристаллические материалы, полученные закалкой из расплавов: учеб.-метод. комплекс дисциплины / М. Р. Филонов, Ю. В. Коныхов. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2010. – 184 с.

9. **Вьюгов, П. Н.** Металлические стекла / П. Н. Вьюгов, А. Е. Дмитренко // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*. – 2004. – № 6 (14). – С. 185–191.

10. **Структура и фазовый состав быстроохлажденных сплавов** / П. А. Пархутик [и др.] // *Физика металлов и сплавов*. – 1990. – № 8. – С. 162–168.

2. **Rapidly Solidified Aluminum Alloys**. Available at: <http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=133> (Accessed 6 November 2014).

3. **Lobry, P.,** Błaż, L., Sugamata, M., & Kula, A. (2011) Effect of Rapid Solidification on Structure and Mechanical Properties of Al–6Mn–3Mg Alloy. *Archives of Material Science and Engineering*, 49 (2), 97–102.

4. **Krainikov, A. V.,** & Neikov, O. D. (2012) Rapidly Solidified High-Temperature Aluminum Alloys. 1. Structure. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 51 (7–8), 399–403. doi: 10.1007/s11106-012-9448-8.

5. **Michalkova, A.,** Vojtěch, D., Novák, P., Procházka, I., Čížek, J., Drahokoupil, J., Wienerová, K., Saksl, K., Rokicki, P., & Spatz, Z. (2011) Structure of Rapidly Solidified Al–Fe–Cr–Ce Alloy. *Key Engineering Materials*, 465, 199–202. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.465.199.

6. **Michalkova, A.,** Vojtěch, D., Novák, P., Bezdička, P., Klementová, M., Drahokoupil, J., Saksl, K., Spatz, Z., Rokicki, P., & Siemers, C. (2010) Structure of Rapidly Solidified Aluminium-Based Alloy. *Metal 2010, Proceedings of the 19th International Conference on Metallurgy and Materials, Roznov pod Radhostem, Ceska Republika*, 18.20.05. 2010. Available at: www.metal2014.com/files/proceedings/metal_10/lists/papers/80.pdf (Accessed 6 November 2014).

7. **Kalinichenko, A. S.** (2010) Application of Solidification Non-Equilibrium Processes for Obtaining Materials with Improved Properties. *Litio i Metallurgia* [Foundry and Metallurgy], 4, 49–54 (in Russian).

8. **Filonov, M. R.,** & Koniukhov, Yu. V. (2010) *Amorphous and Nanocrystalline Materials Obtained with the Help of Melt Quenching*. Moscow, MISIS Publishing House. 184 p. (in Russian).

9. **Vyugov, P. N.,** & Dmitrenko, A. E. (2004) Metallic Glasses. *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki. Seriya: Vakuvm, Chistye Materialy, Sverkhprovodniki* [Issues on Atomic Science and Technology. Series: Vacuum, Pure Materials, Superconductors], 6 (14), 185–191 (in Russian).

10. **Parkhutik, P. A.,** Kalinichenko, A. S., Kuprianova, I. Iu., Chebot'ko, I. S., Antonevich, M. A., & Savitskaia, E. V. (1990) Structure and Phase Composition of Quick-Cooled Alloys. *Fizika Metallov i Splavov* [Physics of Metals and Alloys], 8, 162–168 (in Russian).

REFERENCES

1. **Kalinichenko, A. S.,** & Bergmann, G. V. (2001) *Controlled Directional Solidification and Laser Treatment: Theory and Practice*. Minsk, Tekhnoprint. 362 p. (in Russian).

Поступила 05.01.2015