



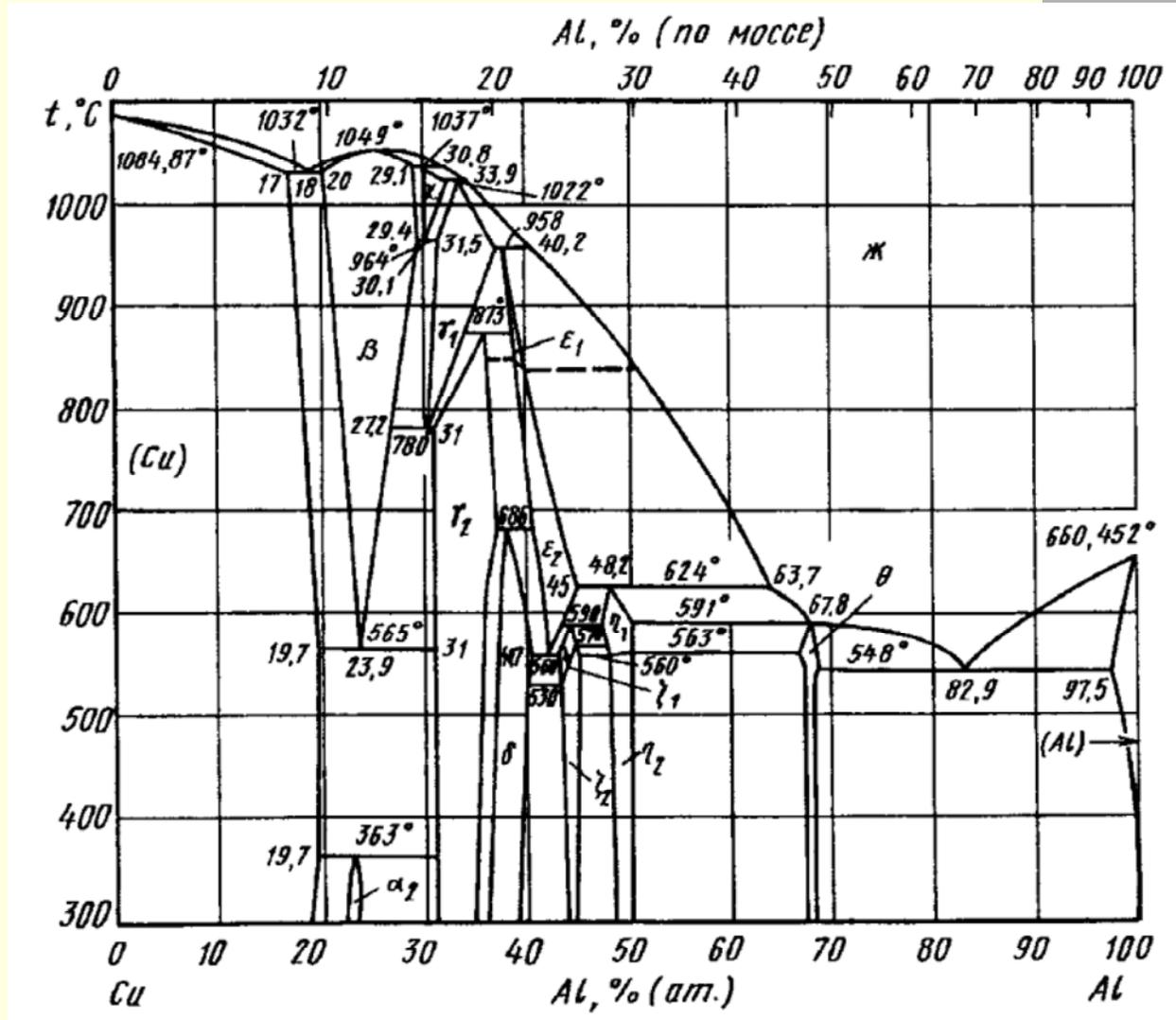
ВЯЗКОСТЬ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСПЛАВОВ АЛЮМИНИЙ-МЕДЬ

**МЕНЬШИКОВА С.Г.¹, ЛАДЬЯНОВ В.И.¹, СУСЛОВ А.А.¹, БЕЛЬТЮКОВ А.Л.¹
ШИРИНКИНА И.Г.², БРОДОВА И.Г.², АСТАФЬЕВ В.В.², ЯБЛОНСКИХ Т.И.²
МОКШИН А.В.³, ХУСНУТДИНОВ Р.М.³**

**¹ФТИ УрО РАН, г. ИЖЕВСК,
²ИФМ УрО РАН, г. ЕКАТЕРИНБУРГ,
³КФУ, г. КАЗАНЬ**

**XIV Конференция - школа молодых ученых
"Проблемы физики твердого тела и высоких давлений", сентябрь 2015**

ДИАГРАММА Al-Cu



ЦЕЛЬ:

исследование термических и концентрационных особенностей жидкой фазы бинарных расплавов Al-Si в области богатой алюминием и их влияния на структуру и свойства получаемых сплавов при затвердевании.

МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

В экспериментальной части использованы:

- **метод рентгеноструктурного анализа**
- **метод металлографического анализа**
- **метод просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии**
- **метод центробежного литья, спиннингования расплава**
- **метод вискозиметрии**
- **метод дифференциальной сканирующей калориметрии**

В теоретической части использованы:

- методы моделирования равновесной и неравновесной атомарной/молекулярной динамики**
- **методы структурного и кластерного анализа адаптированные к численному эксперименту**
 - **методы статистической обработки характеристик стохастических процессов**

МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

1. Для расплавов **Al-Cu**:

1.1. методом крутильных колебаний получены температурные (политермы) и временные зависимости кинематической вязкости (ν) расплавов в интервале от t_L до 1200°C . По политермам вязкости построена концентрационная зависимость значений ν .

1.2. На основании молекулярно-динамических расчётов с использованием модели потенциала "погружённого" атома получены концентрационные зависимости величины обратной диффузии ($1/D$), вязкости ν .

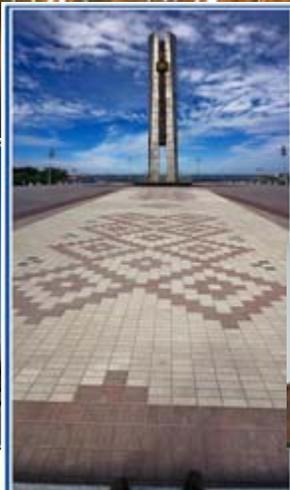
1.3. Проведено сравнение результатов моделирования и эксперимента.

2. Для расплава **Al-30ат.%Cu**:

Проведено сравнительное исследование влияния температуры на структурообразование сплава при различных скоростях охлаждения расплава ($\sim 2, 10^4, 10^6$ град/с).



г. ИЖЕВСК



ИФМ УрО РАН

*Электронно-микроскопические
исследования. ИФМ УрО РАН.*



г. ЕКАТЕРИНБУРГ

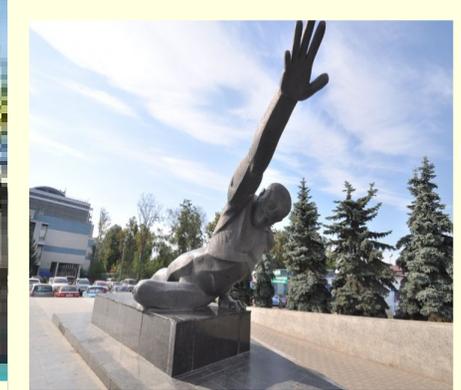


КФУ



Молекулярно-динамические расчёты.

г. КАЗАНЬ



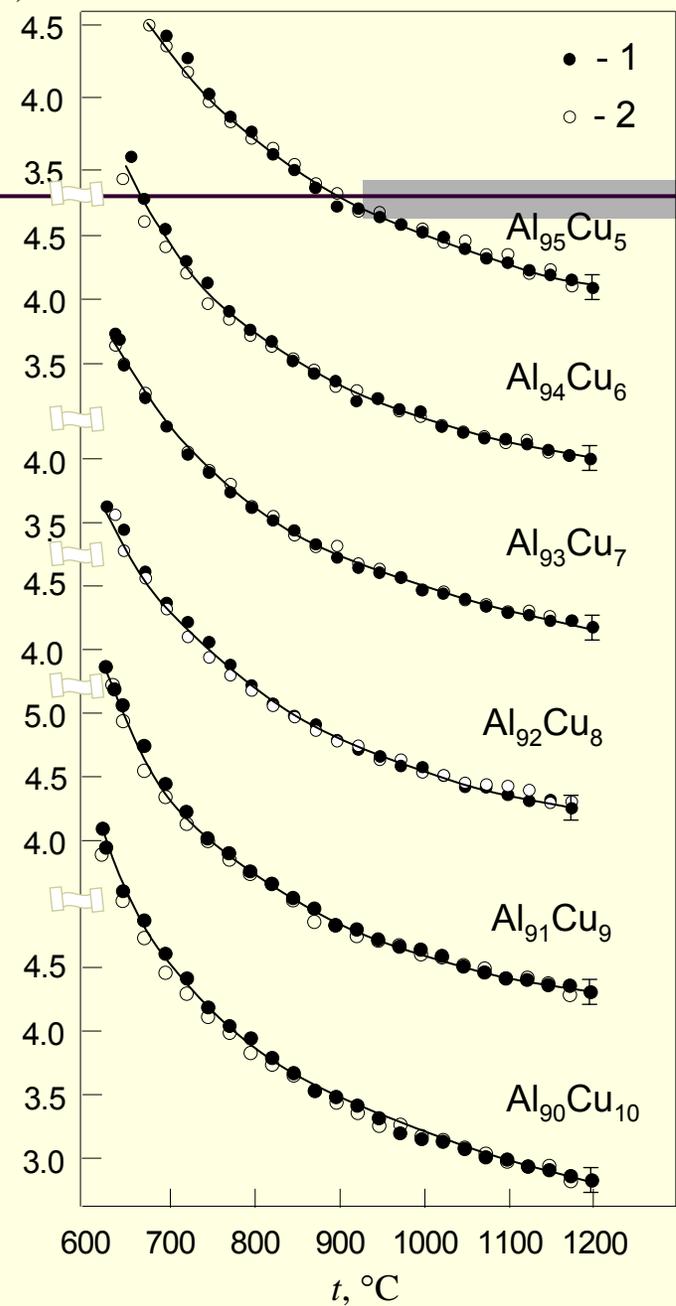
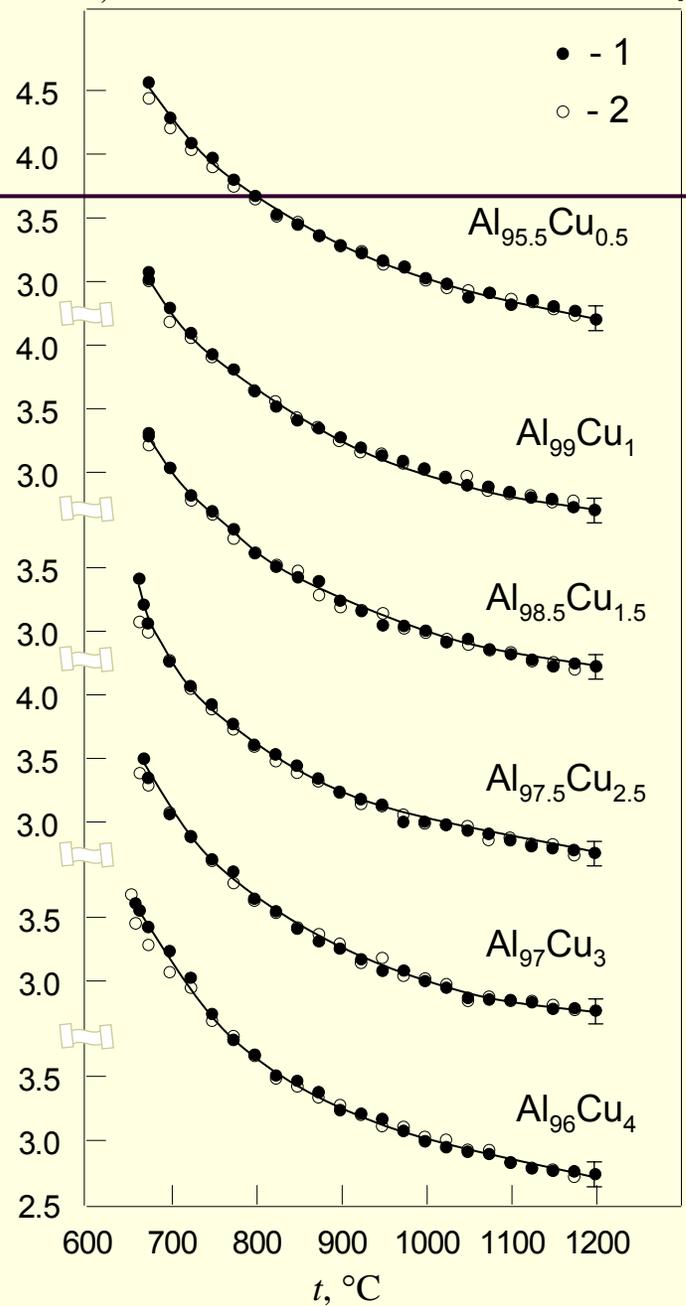
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ

$\nu, 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$

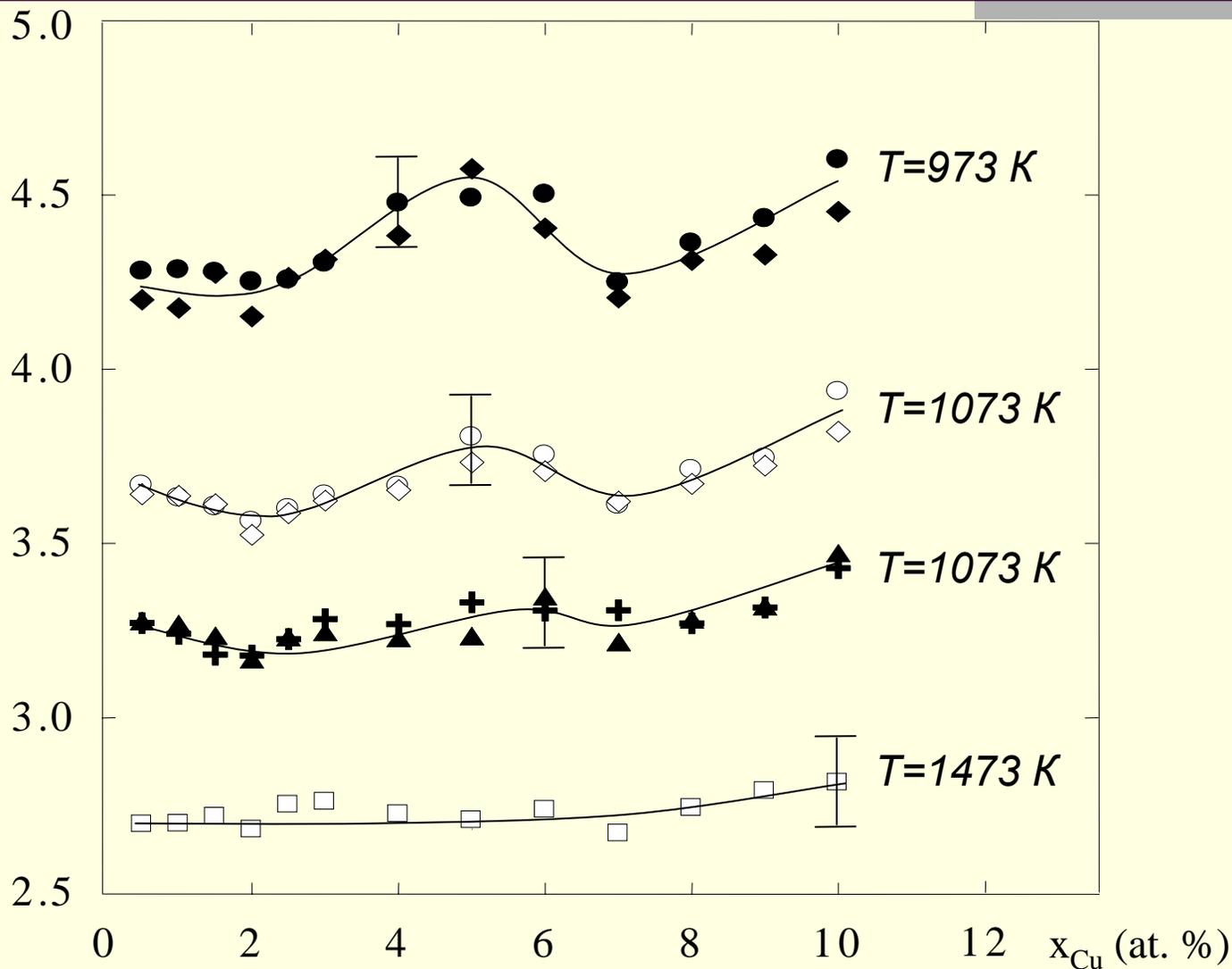
Эксперимент $\nu, 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$



КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ

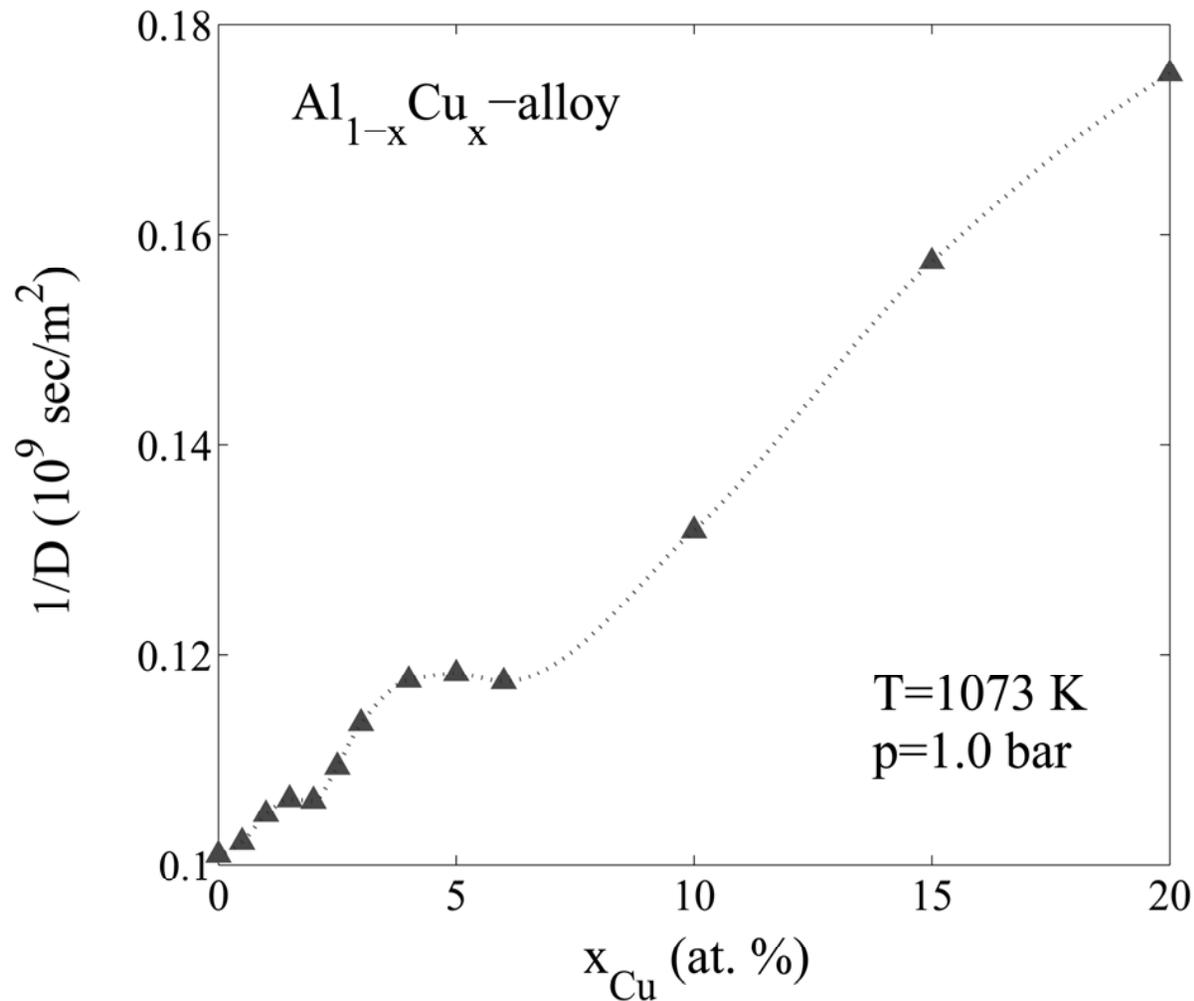
Эксперимент

ν (10^{-7} m²/sec)



КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЕЛИЧИНЫ, ОБРАТНОЙ ДИФФУЗИИ

Молекулярно-динамические расчёты



Связь между коэффициентом диффузии D и динамической вязкостью η задаётся уравнением **ЭЙНШТЕЙНА-СТОКСА:**

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta r} \quad (1),$$

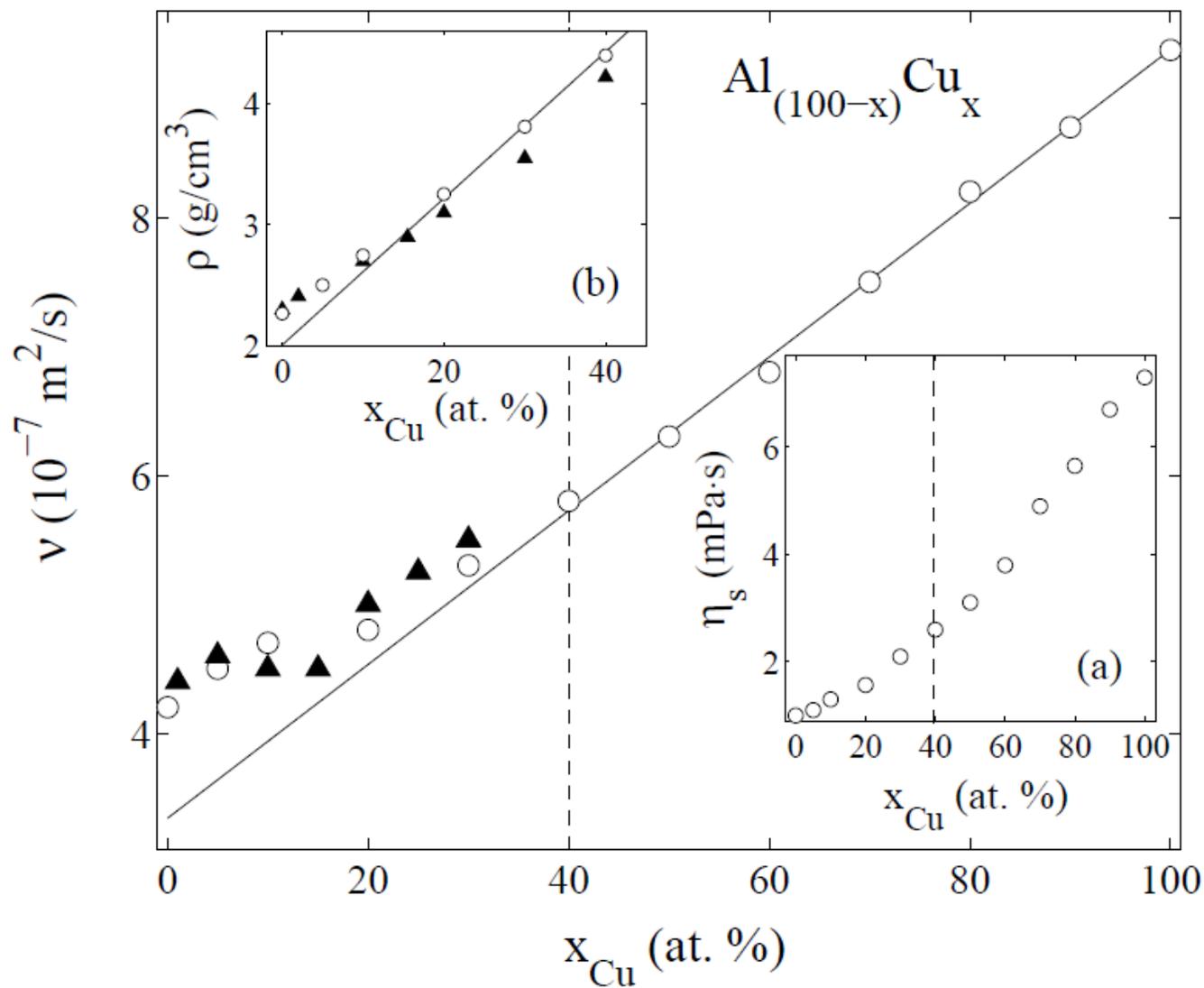
где k_B -постоянная Больцмана, T -абсолютная температура, r -эффективный гидродинамический размер частицы, определяемый из полной радиальной функции распределения частиц.

Связь между динамической η и кинематической вязкостью ν :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2),$$

где ρ - плотность расплава

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТА



$p=1 \text{ bar}$
 $T=973 \text{ K}$

ВЫВОДЫ 1.

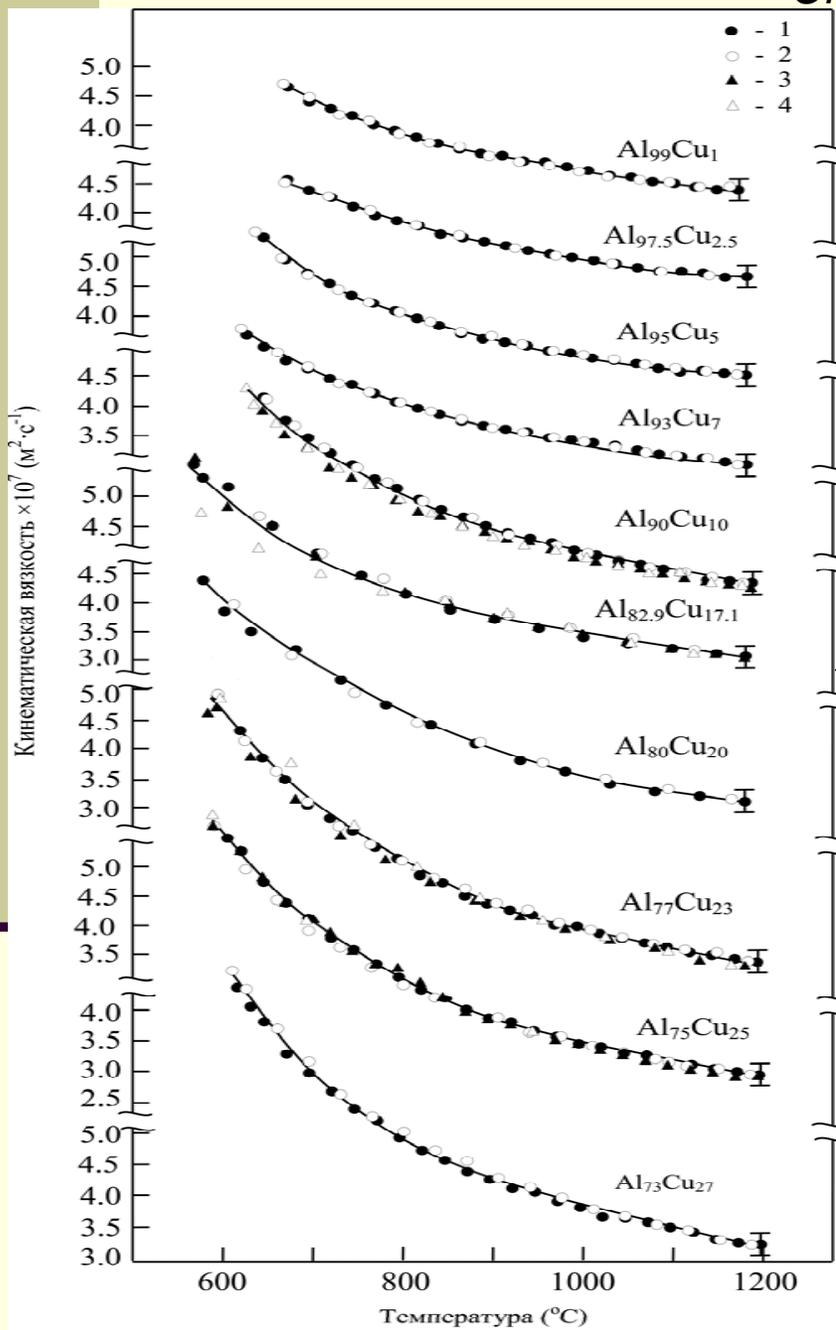
• Экспериментально и с использованием молекулярно-динамических расчетов получены концентрационные зависимости коэффициентов динамической (η) и кинематической вязкости (ν). С увеличением концентрации меди значение коэффициента ν увеличивается. В области концентраций меди $x=5-10$ ат.% наблюдается незначительное плечо в $\nu(x)$, более выраженное вблизи ликвидуса сплавов.

***РЕЗУЛЬТАТЫ
ИССЛЕДОВАНИЙ***

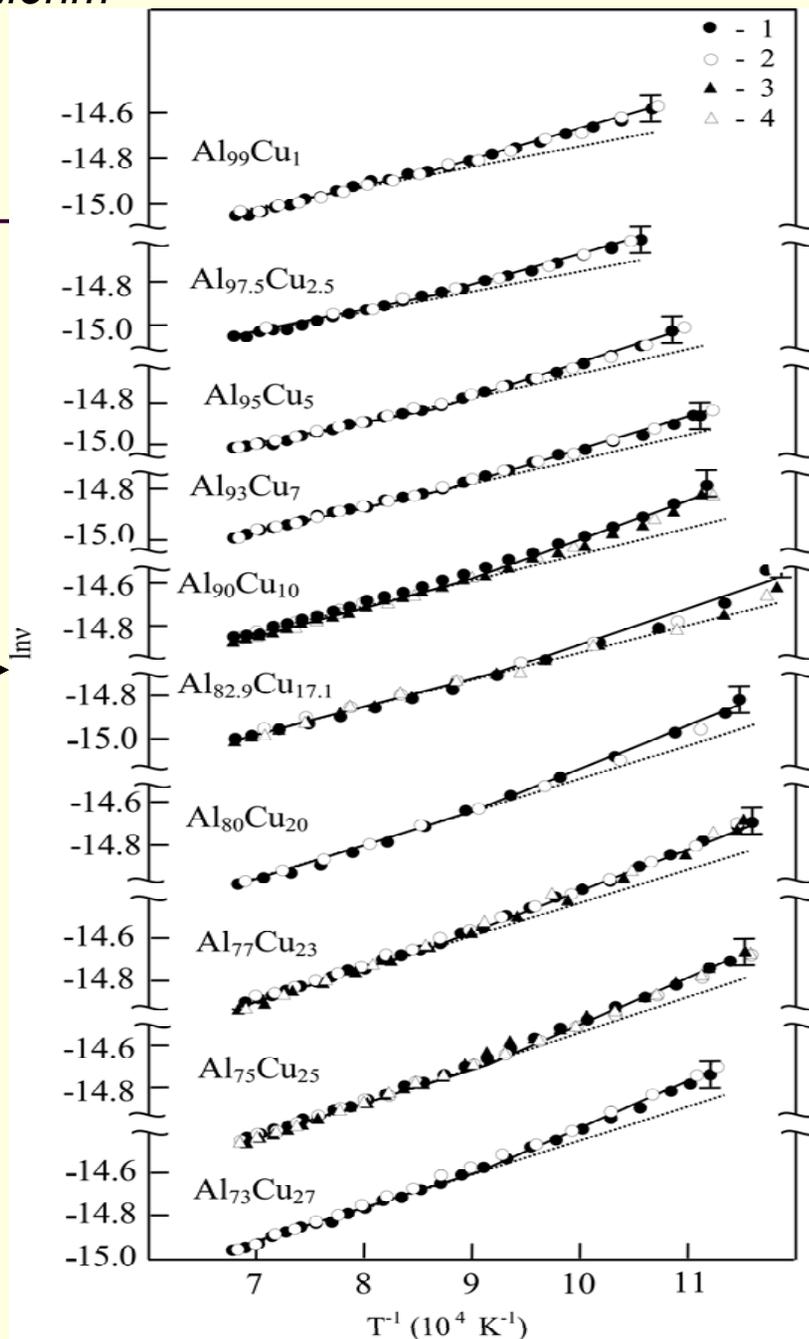
2.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ

Эксперимент

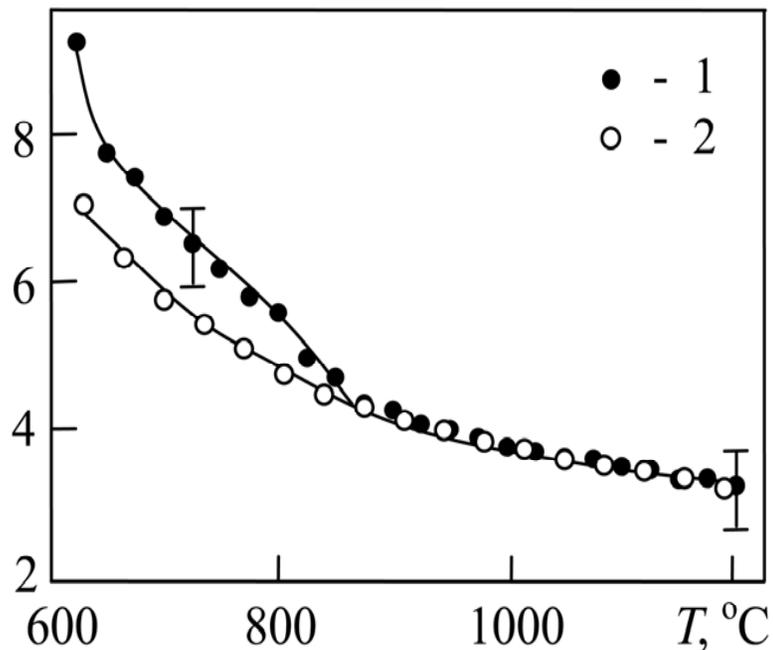


Уравнение Арениуса



ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВА Al-30ат.%Cu

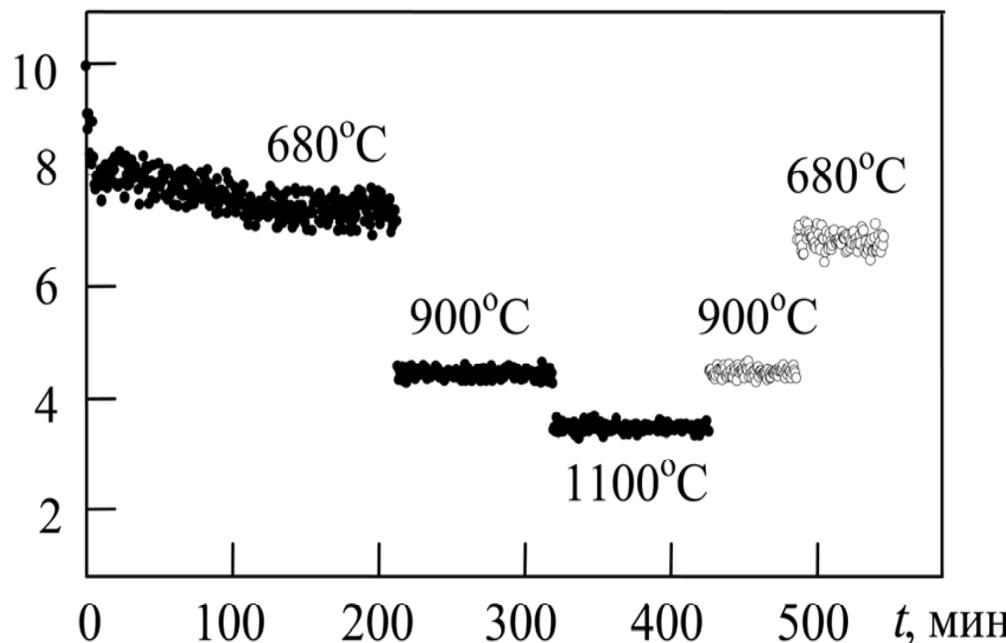
$\nu, 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$



ПОЛИТЕРМЫ

1-нагрев, 2-охлаждение

$\nu, 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$



ВРЕМЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ

**680, 900, 1100 $^{\circ}\text{C}$ -
температуры изотермических
выдержек**

[Константинова Н.Ю., Попель П.С., Ягодин Д.А.
Кинематическая вязкость жидких сплавов медь-
алюминий // ТВТ, 2009, Т.47, №3, С. 354- 359.]

сплав

AL67.8Cu32.2

ЛИТЕРАТУРА

Дифракционные исследования

1. S. Mudry, I. Shtablavyi, I. Shcherba, *Materials Science and Engineering*, 34, 1 14-18 (2008).
2. J. Brillo, A. Bytchkov, I. Egry, L. Hennet, G. Mathiak, I. Pozdnyakova, D.L. Price, D. Thiaudiere, D. Zanghi, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352** 4008–4012 (2006).
3. B. Xiufang, P. Xuemin, Q. Xubo, J. Minhua, *Science in China (Series E)*, 45, 2, 113-119 (2002).

Термодинамические исследования

Зайцев, А.И. Исследование термодинамических свойств и ассоциации в расплаве Al-Cu, их связи с условиями образования квазикристаллов / А.И. Зайцев, Р.Ю. Шимко, Н.А. Аратюнян, С.Ф. Дунаев // *Физическая Химия*. - 2007. - Т.414. - №3. - С.352-356.

**Микрогруппировки в расплаве $AlCu$, $AlCu_2$, Al_2Cu
(на уровне ближнего порядка)**

ЛИТЕРАТУРА

Моделирование

[R. Kumar, etc., JIMMA 30, 105; Met A 1.]

***В расплавах содержатся микрогруппировки
CuAl₂ диаметром 40-100 Å***

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

РЕЖИМЫ

800°С → охлаждение

1200°С → охлаждение

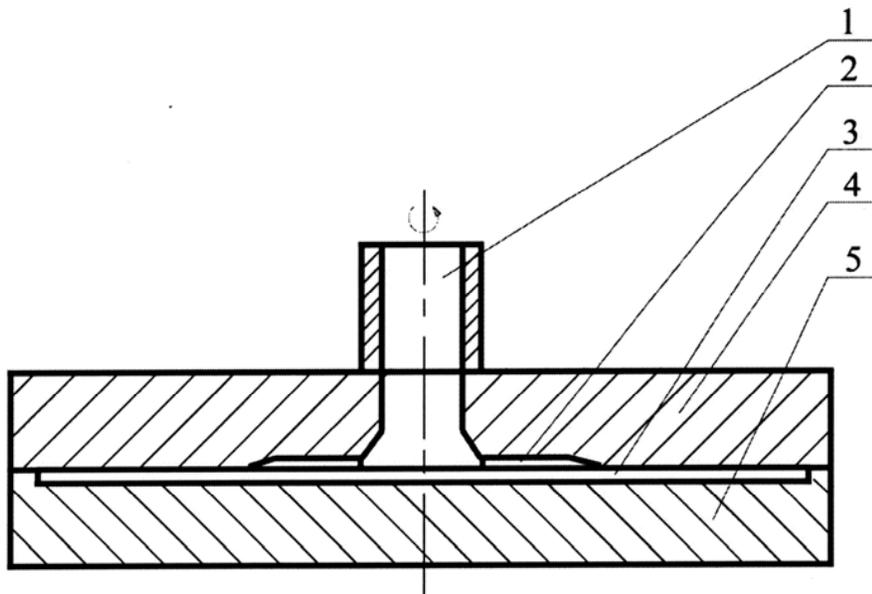
1200°С → 800°С → охлаждение

Скорость охлаждения ~ 2 град/с

Установка ВТА-983

Образцы: почти цилиндрические слитки $h \sim 6$ мм, $d \sim 5$ мм

Скорость охлаждения ~ 10^4 град/с



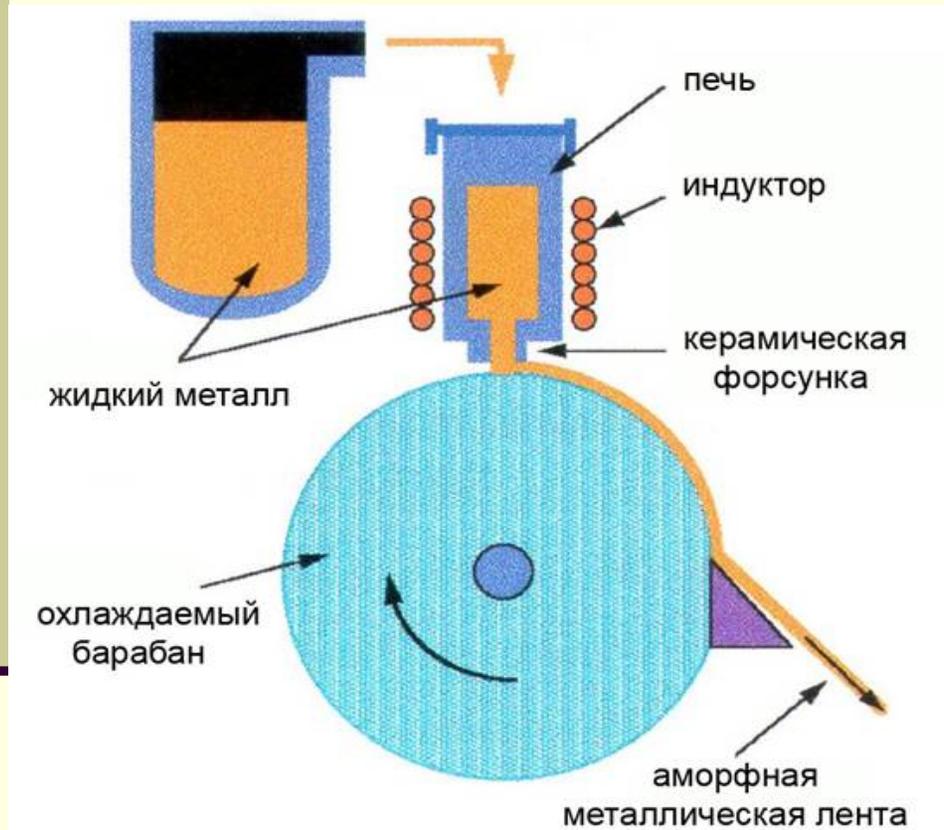
**Схема кокиля для
центробежного литья**

4, 5 – медные диски между которыми выставляется определенный, в зависимости от требуемой скорости охлаждения, зазор 3.

1-отверстие через которое подается металл. В результате действия на вращающийся расплав центробежной силы, он заливается в щель 3. Для облегчения пролива расплава в щель 3 сделаны специальные прибыли 2, которые осуществляют достижение необходимого давления и подпитку отливки расплавом.

Образцы: диски $d \sim 80$ мм, $h \sim 0.4$ мм

Скорость охлаждения $\sim 10^6$ град/с



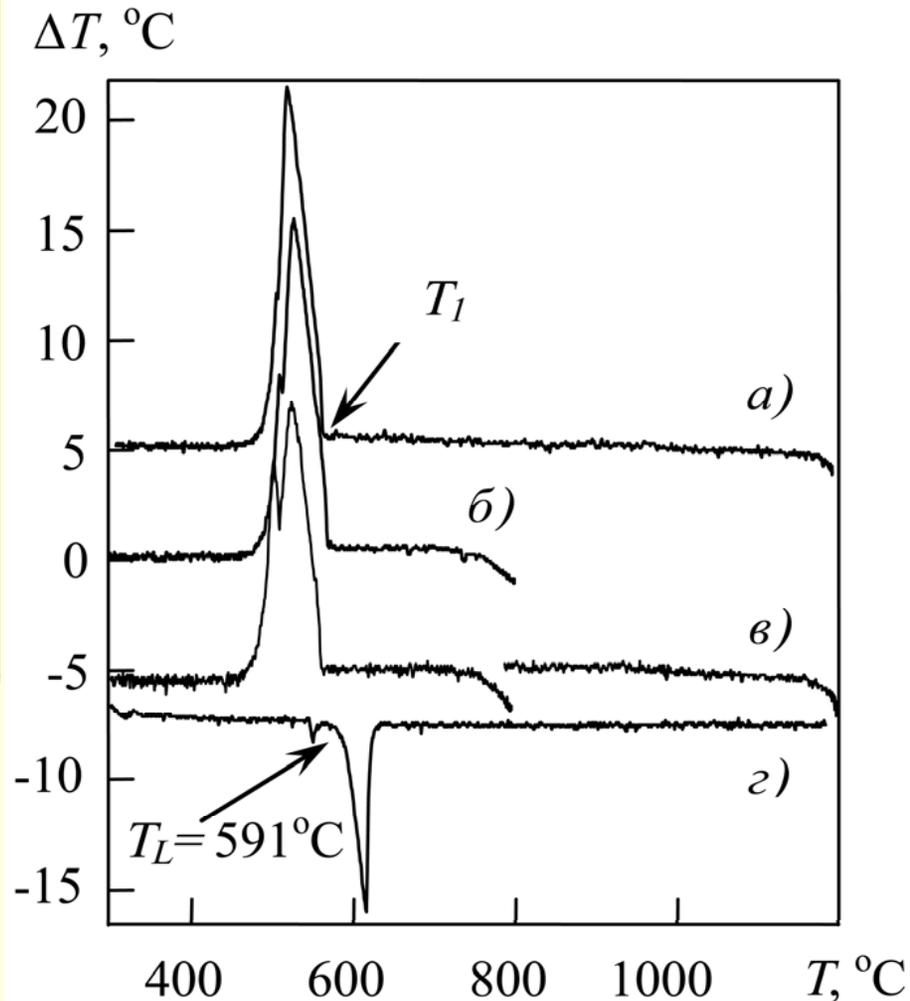
*Образцы:
ленты $\sim 50-100$ мкм толщиной*

Установка для спиннингования расплава



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Скорость охлаждения ~ 2 град/с



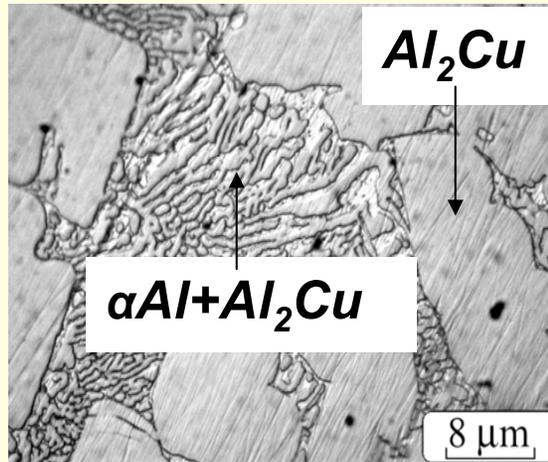
ТЕРМОГРАММЫ ДТА

а) $1200^\circ\text{C} \rightarrow$ охлаждение

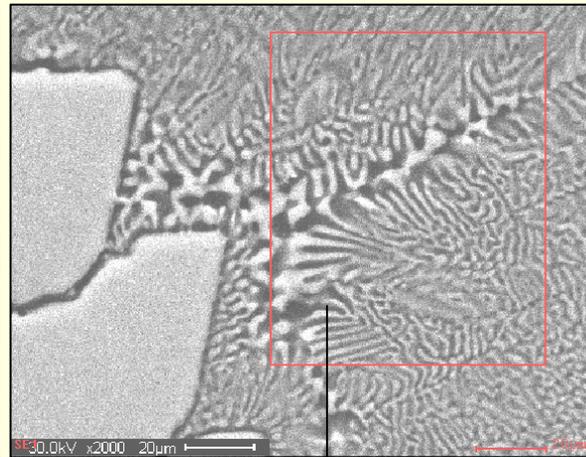
б) $800^\circ\text{C} \rightarrow$ охлаждение

в) $1200^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C} \rightarrow$
охлаждение

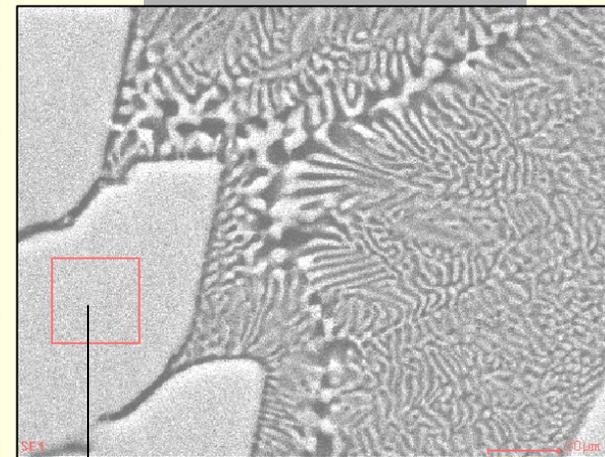
Скорость охлаждения ~2 град/с



**Структура сплава
Al-30ат.%Cu. 700°C
(оптика)**



**16.5 ат.% Cu
83.5 ат.% Al**

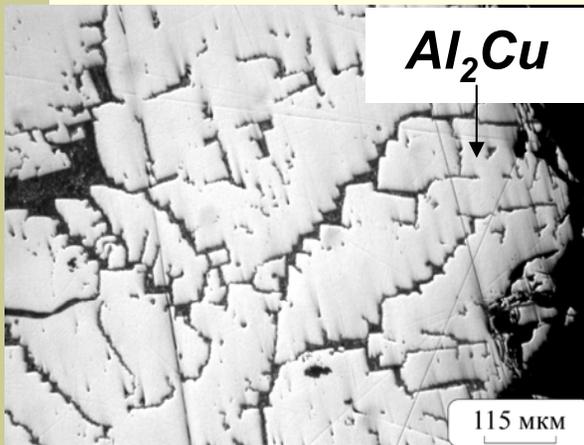


**65.6 ат.% Al
34.4 ат.% Cu**

Элементный состав области эвтектики и первичных кристаллов в сплаве (T=800°C) (СЭМ)

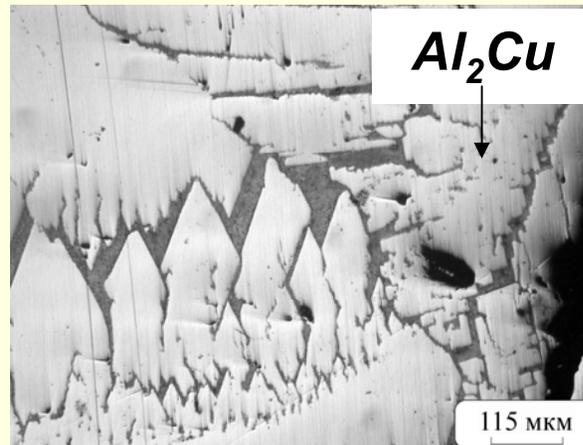
Скорость охлаждения ~ 2 град/с

$800^{\circ}\text{C} \rightarrow$ охлаждение



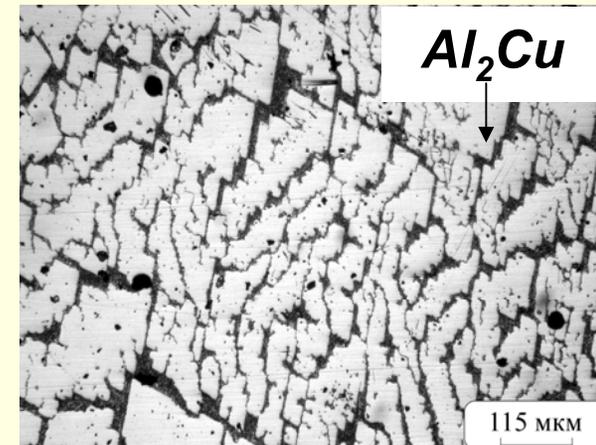
$H_v = 3800 \pm 200 \text{ МПа}$

$1200^{\circ}\text{C} \rightarrow$ охлаждение



$H_v = 3400 \pm 204 \text{ МПа}$

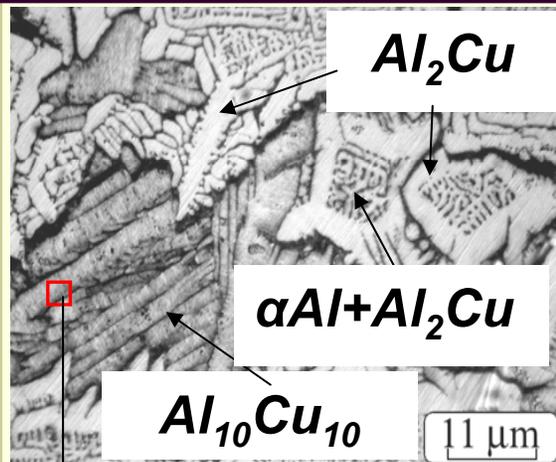
$1200^{\circ}\text{C} \rightarrow 800^{\circ}\text{C} \rightarrow$
охлаждение



$H_v = 2400 \pm 160 \text{ МПа}$

Первичные кристаллы алюминида меди (оптика)

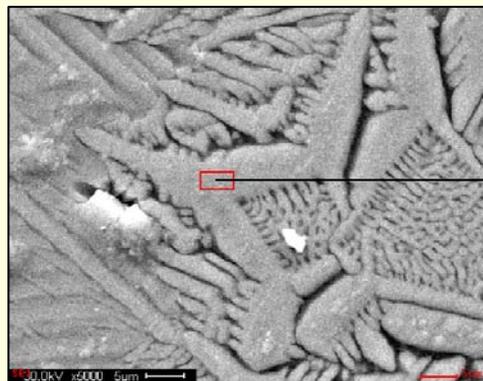
Скорость охлаждения $\sim 2 \cdot 10^4$ град/с



Структура литого сплава Al-30at.%Cu.
800°C (оптика)

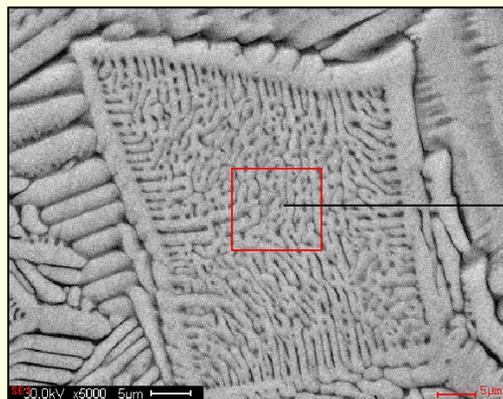
50.1 at.% Al
49.9 at.% Cu

η -фаза ($Al_{10}Cu_{10}$) и её
элементный состав



63.2 at.% Al
36.8 at.% Cu

Первичные кристаллы Al_2Cu и их
элементный состав (800°C) (СЭМ)



57.5 at.% Al
42.5 at.% Cu

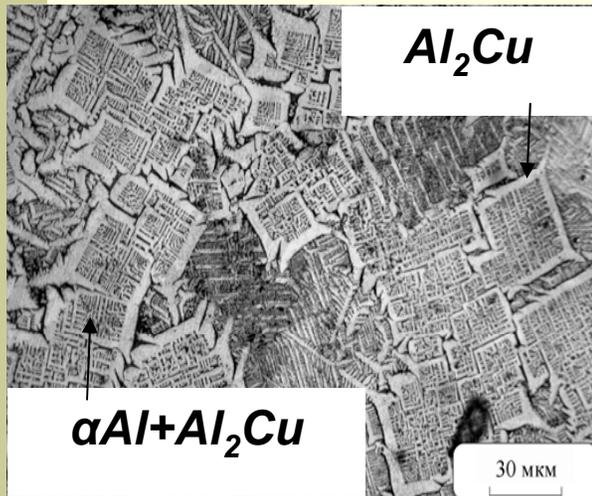
Область эвтектики и её
элементный состав (800°C) (СЭМ)

Скорость охлаждения $\sim 2 \cdot 10^4$ град/с

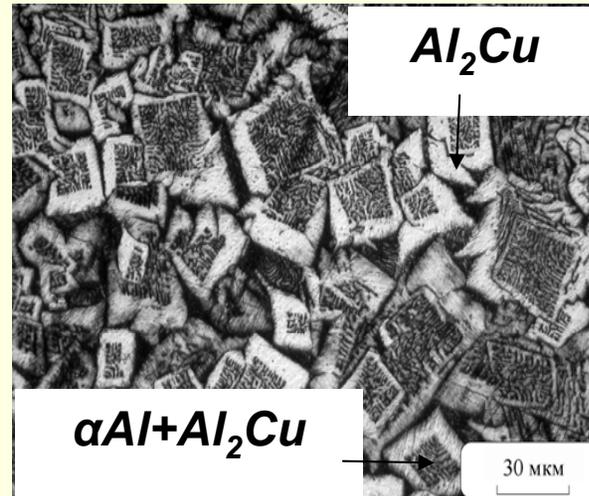
800°C → охлаждение

1200°C → охлаждение

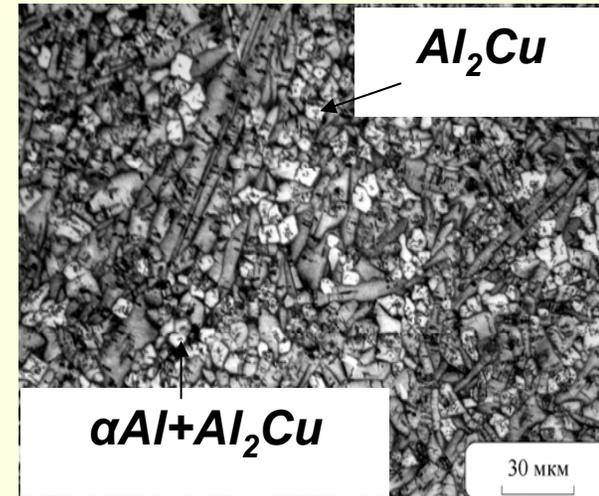
1200°C → 800°C
→ охлаждение



$Hv = 2800 \pm 200$ МПа



$Hv = 3000 \pm 180$ МПа

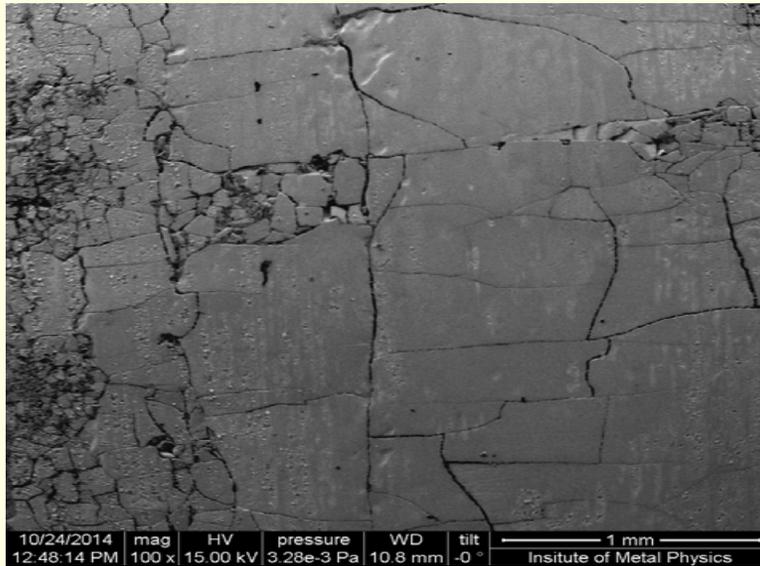


$Hv = 2600 \pm 185$ МПа

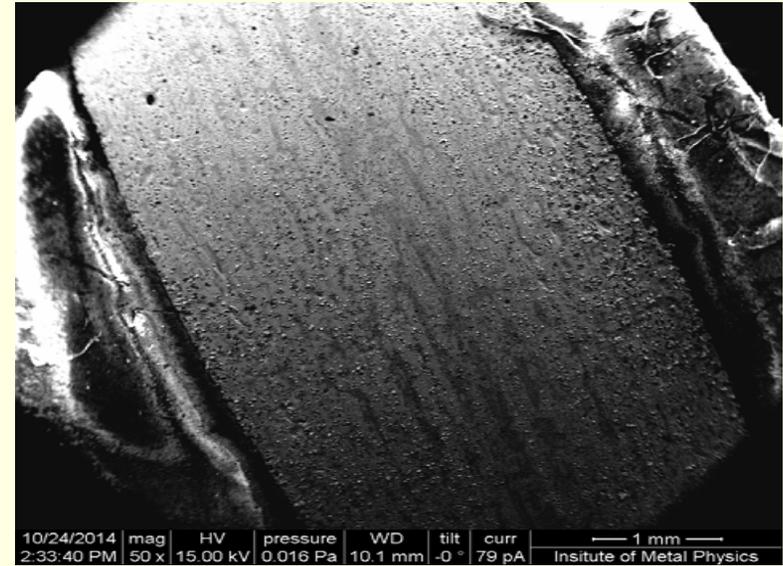
Структура сплава Al-30ат.%Cu после различных температур перегрева расплава (оптика)

Скорость охлаждения $\sim 10^6$ град/с

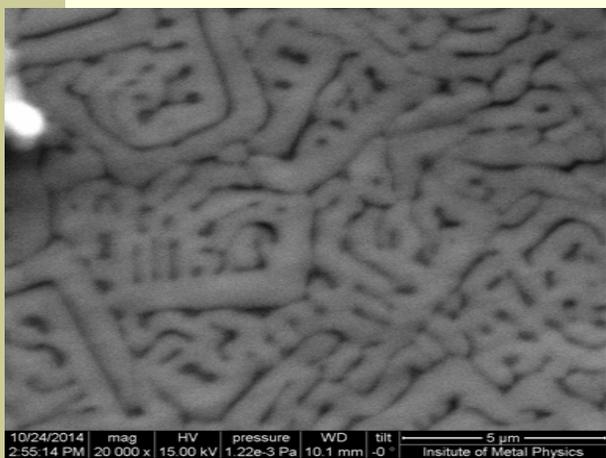
а) 700°C



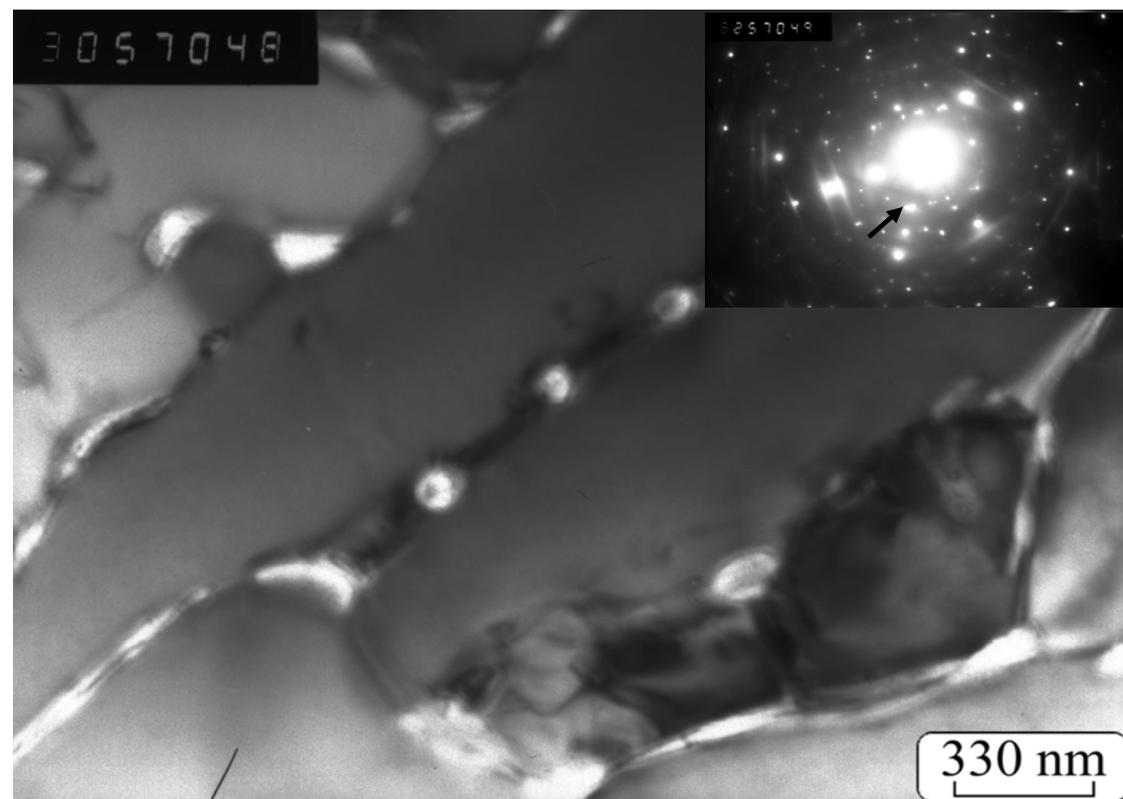
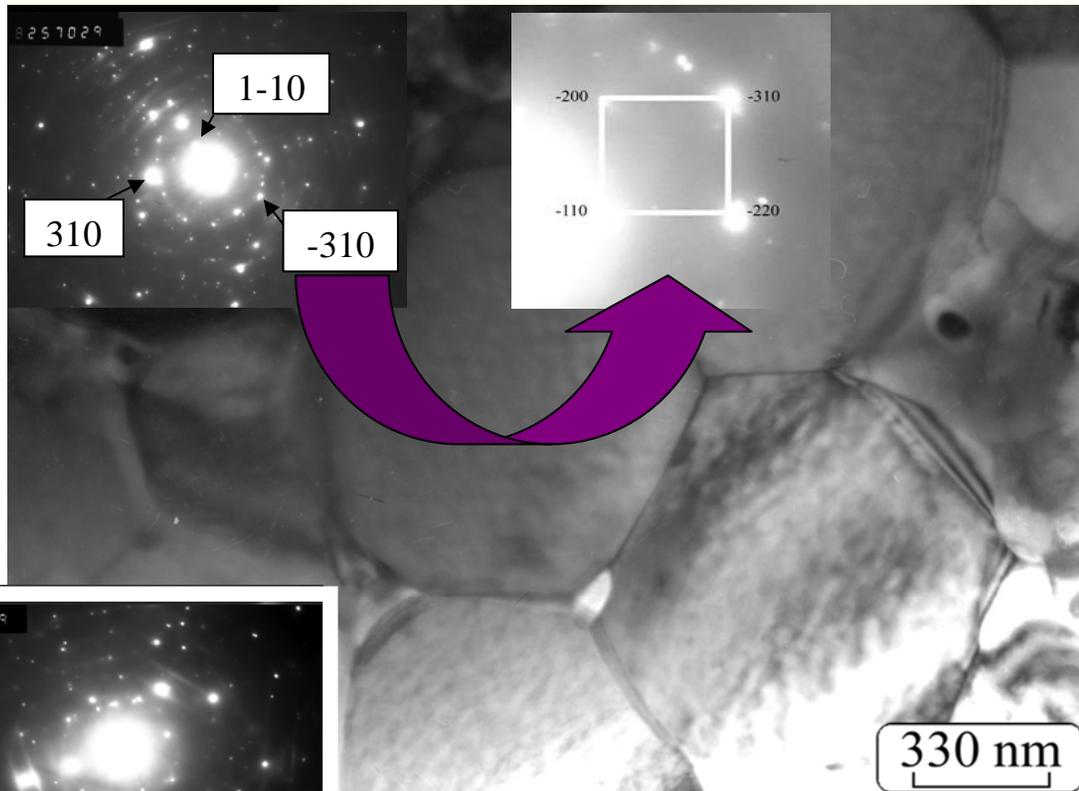
б) 1200°C



Общий вид лент. а – трещины, б – трещины отсутствуют

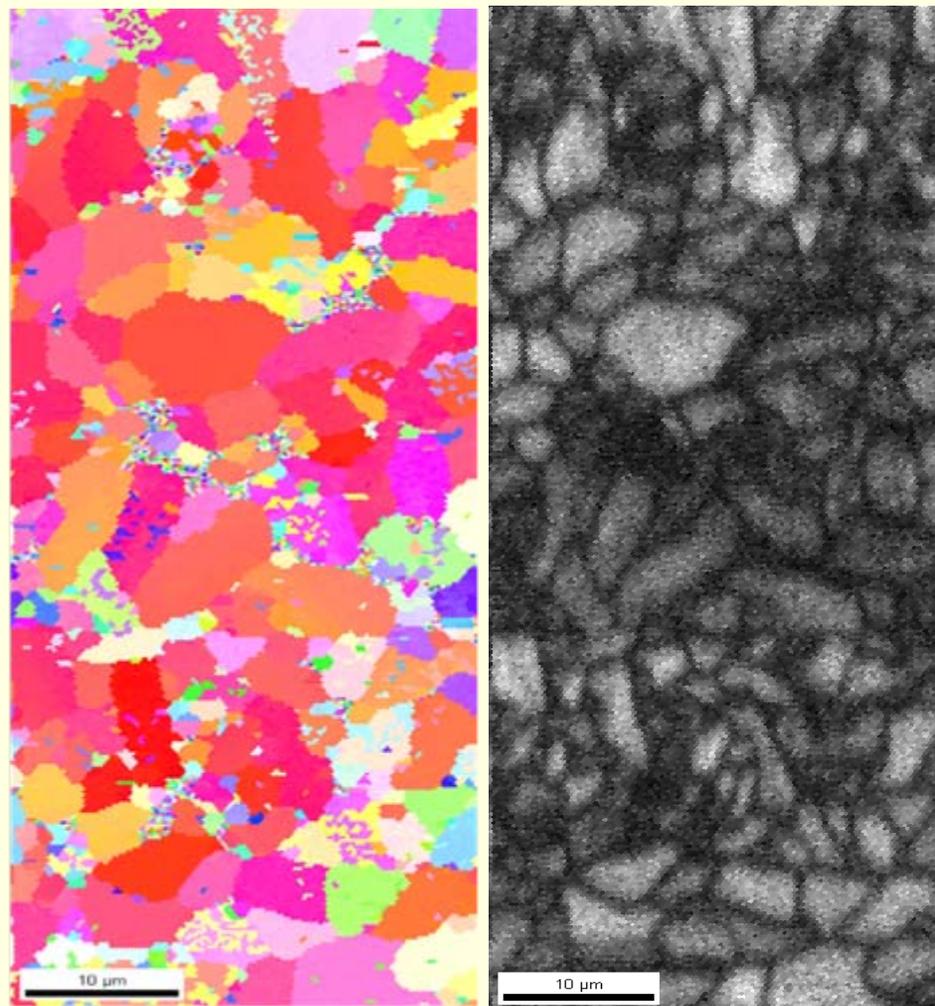


Морфология фазы Al_2Si ,
(800°C, СЭМ)

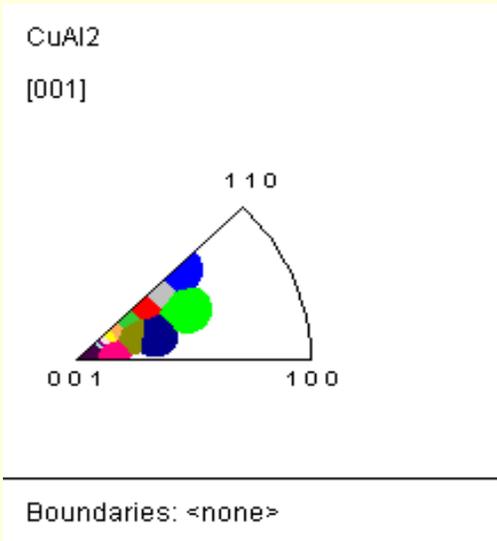
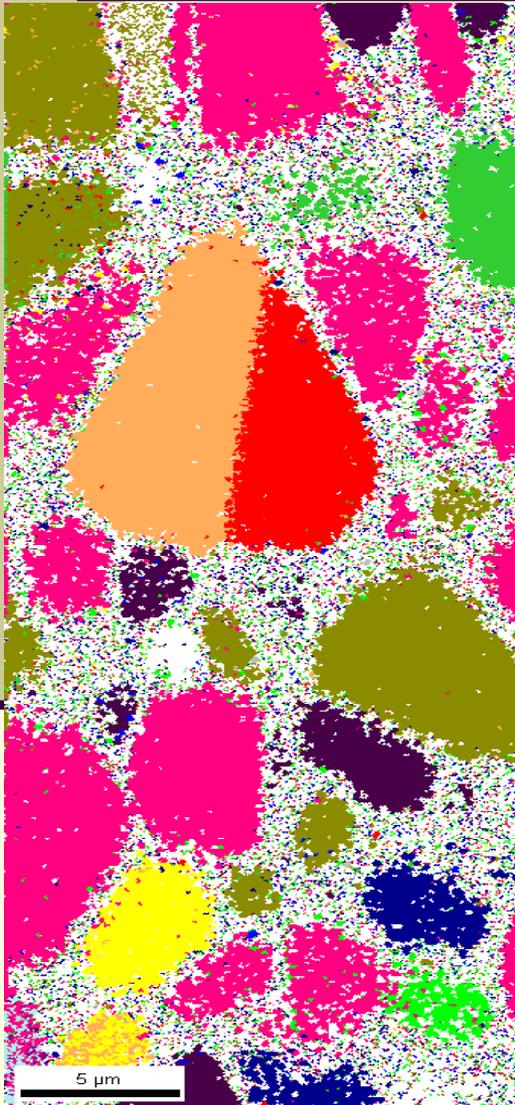


Микрозёрна Al_2Si в виде
равноосных шестигранников и
в виде волокон
(ПЭМ).

Карта зёрненной структуры ленты (800°C)

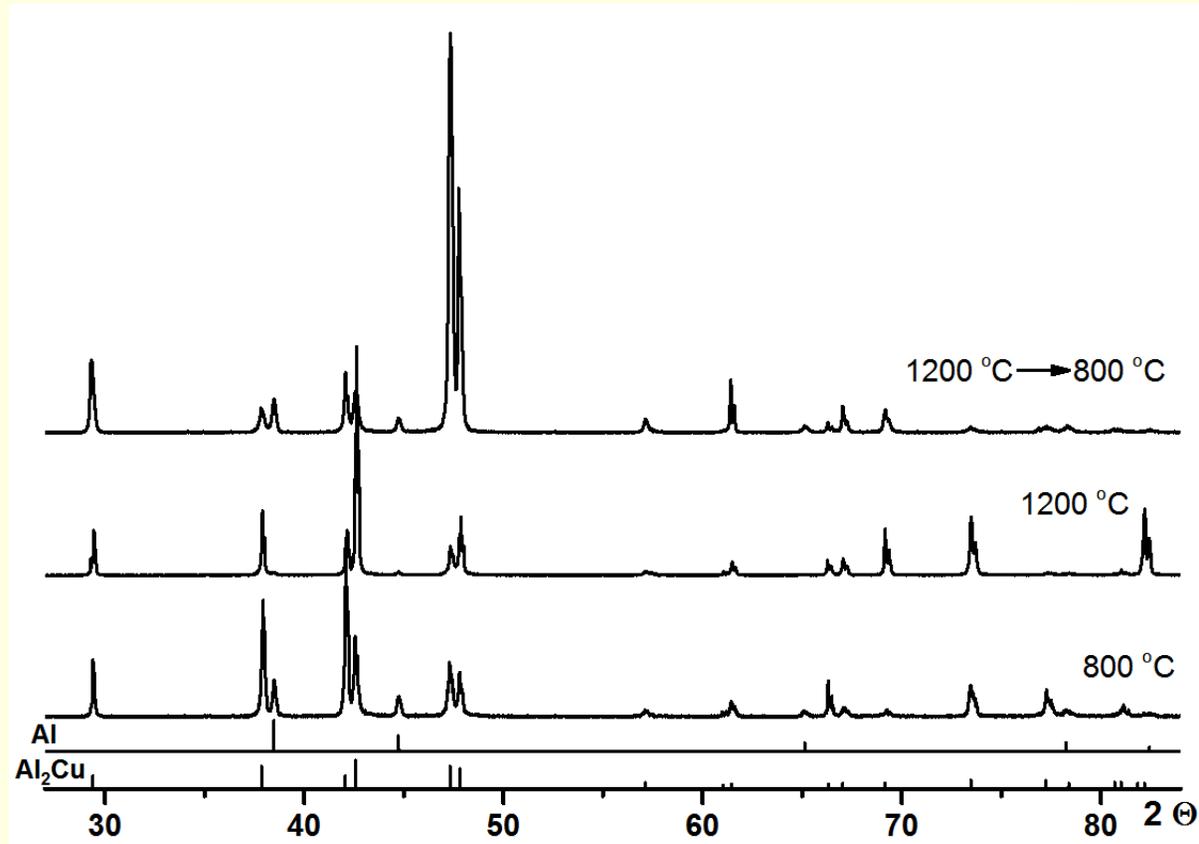


Фрагмент карты зёрненной структуры ленты (800°C)



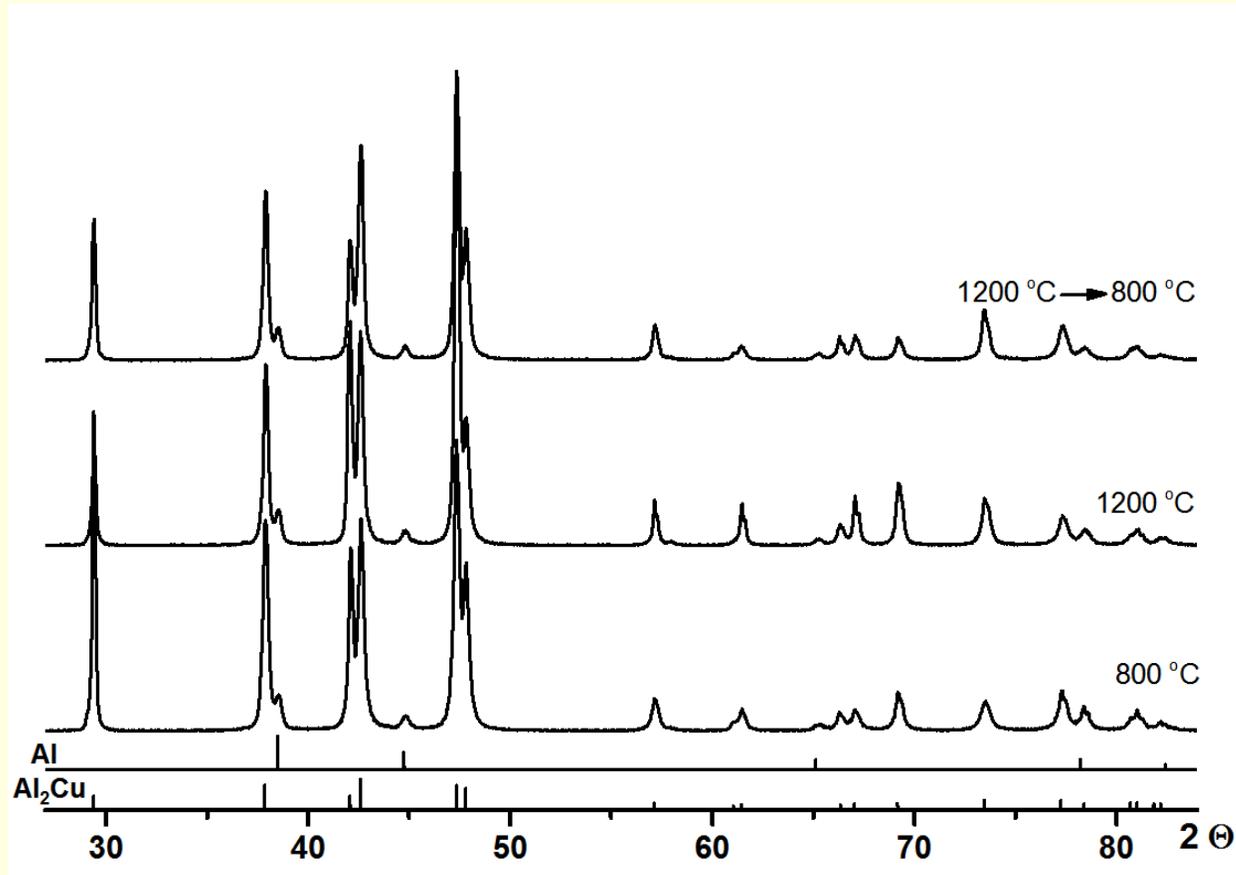
Одинаково ориентированные относительно поверхности ленты зёрна окрашены определённым цветом. Согласно стереографическому треугольнику, большинство зёрен имеют ориентировку вблизи полюса $\langle 001 \rangle$ с углом рассеяния около 25° . Следовательно, в лентах наблюдается текстура кристаллизации, свидетельствующая о том, что одна из главных кристаллографических осей каждого зерна ориентирована в кристаллографическом направлении $\langle 001 \rangle$.

Типичные рентгенограммы образцов



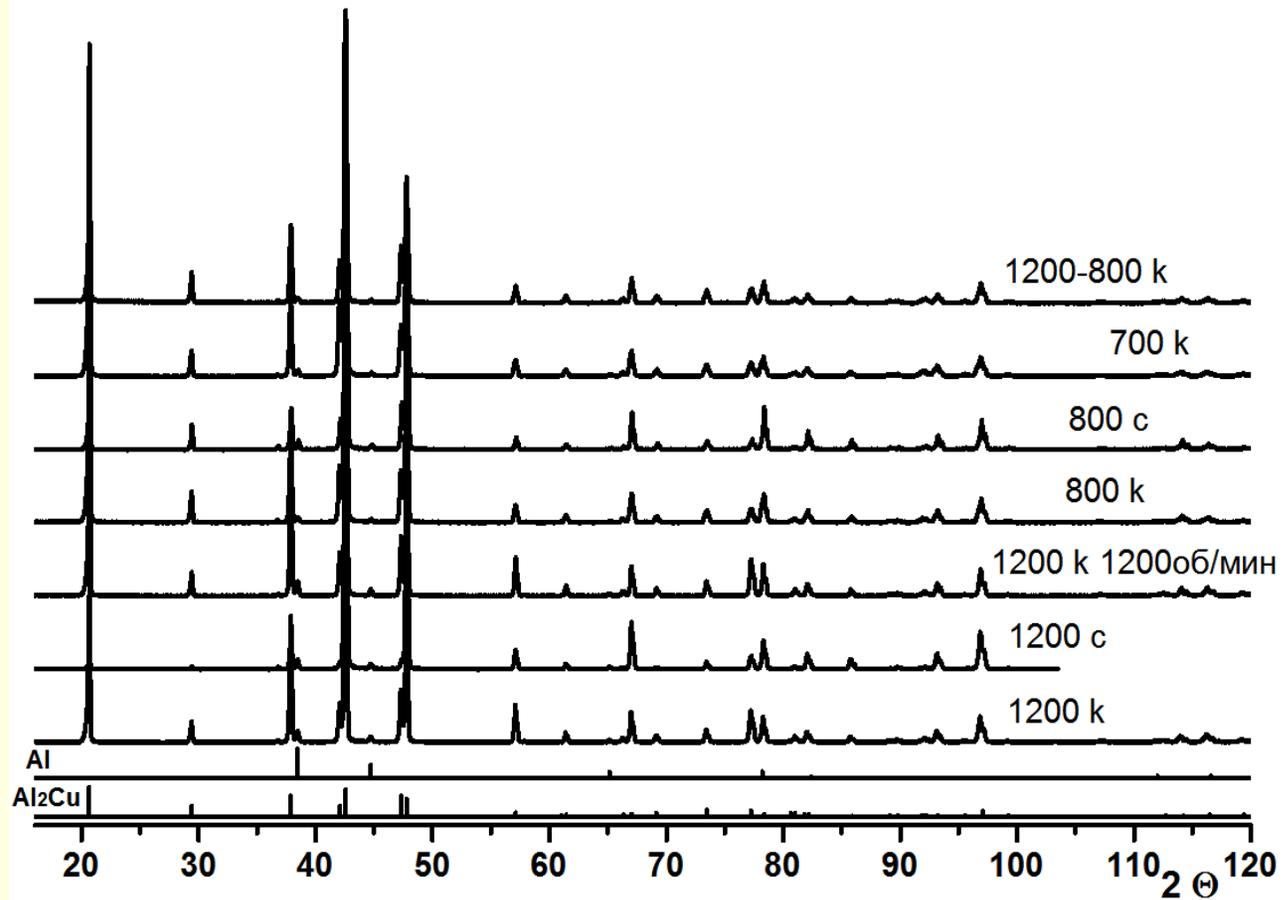
СКОРОСТЬ ОХЛАЖДЕНИЯ $V \sim 2^\circ\text{C}/\text{c}$

Типичные рентгенограммы образцов



СКОРОСТЬ ОХЛАЖДЕНИЯ $V \sim 10^4$ °C/c

Типичные рентгенограммы образцов



СКОРОСТЬ ОХЛАЖДЕНИЯ $V \sim 10^6$ °C/c

Параметры решёток α -Al и Al_2Cu

РЕЖИМЫ	ФАЗА	$V \sim 2^\circ C/c$	$V \sim 10^4 \circ C/c$
$800^\circ C \rightarrow$ охлаждение	αAl	$a = 0.40473 \pm 0.00036$	$a = 0.40420 \pm 0.00020$
	Al_2Cu	$a = 0.60647 \pm 0.00020$ $c = 0.48779 \pm 0.00030$	$a = 0.60663 \pm 0.00020$ $c = 0.48766 \pm 0.00032$
$1200^\circ C \rightarrow$ охлаждение	αAl	$a = 0.40489 \pm 0.00064$	$a = 0.40430 \pm 0.00022$
	Al_2Cu	$a = 0.60656 \pm 0.00032$ $c = 0.48734 \pm 0.00020$	$a = 0.60657 \pm 0.00020$ $c = 0.48767 \pm 0.00020$
$1200^\circ C \rightarrow 800^\circ \rightarrow$ охлаждение	αAl	$a = 0.40482 \pm 0.00038$	$a = 0.40429 \pm 0.00024$
	Al_2Cu	$a = 0.60686 \pm 0.00020$ $c = 0.48784 \pm 0.00030$	$a = 0.60665 \pm 0.00020$ $c = 0.48771 \pm 0.00022$

$$a_{Al} = 0.4049 \text{ нм} \quad a_{Al_2Cu} = 0.6067 \text{ нм}, \quad b_{Al_2Cu} = 0.4877 \text{ нм}$$

При растворении меди в алюминии параметр уменьшается линейно до 4.038 \AA (5.7 м.%Cu) и до 3.99 \AA при сверхбольших скоростях (35 м.% Cu, находящейся в растворе)

37

[Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979. 640 с.]

ВЫВОДЫ 2.

•Варьируя температуру перегрева и скорость охлаждения расплава Al-30ат.%Cu перед кристаллизацией, можно регулировать морфологию структурных составляющих сплава. При охлаждении со скоростью $\sim 2^\circ\text{C}/\text{с}$ в процессе кристаллизации формируется структура в соответствии с диаграммой фазовых равновесий (первичные кристаллы Al_2Cu и эвтектика $\alpha\text{Al}+\text{Al}_2\text{Cu}$). Перегрев расплава выше температуры гистерезиса его вязкости, $\sim 870^\circ\text{C}$, влияет на кинетику кристаллизации первичных алюминидов Al_2Cu , приводит к их измельчению. При повышении скорости охлаждения от ~ 2 до 10^4 град/с увеличивается доля эвтектической составляющей, а перегрев расплава от 800 до 1200°C приводит к уменьшению размера эвтектических колоний. Перегрев до 1200°C и последующая остановка перед кристаллизацией на 800°C в обоих случаях приводят к дополнительному измельчению структуры сплава.

•При увеличении скорости охлаждения от ~ 2 до 10^4 град/с изменяется средний элементный состав эвтектики в сторону большего содержания Cu, что связано с образованием пересыщенного твёрдого раствора $\text{Al}(\text{Cu})$, а также происходит формирование неравновесной фазы, предположительно $(\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10})$.

• При всех исследованных режимах кристаллизации расплава в лентах формируется зёрнистая структура, основная структурная составляющая - фаза Al_2Si . Перегрев расплава выше температуры $\sim 870^\circ C$ влияет на качество и структурные характеристики получаемых лент. Во всех лентах, кроме закалённой от температуры $1200^\circ C$, присутствуют трещины. Ленты, закалённые от $700, 800^\circ C$ более хрупкие, чем от температуры $1200^\circ C$.

ГРАНТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-02-06288_а, и программы интеграционных фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 15-17-2-9.

***СПАСИБО
ЗА ВНИМАНИЕ
И понимание!***

I. Сканирующий электронный микроскоп QUANTA 200 с системой Pegasus для элементного и текстурного анализа, 2005г. выпуска, фирма FEI, Нидерланды. Технические характеристики: разрешение 5нм. Ускоряющее напряжение до 300 кВ. Разрешение EDAX спектрометра 160 эВ.

II. Просвечивающие электронные микроскопы

- **JEM-200CX** 1984г. выпуска, фирма JEOL Ltd, Япония. Технические характеристики: увеличение 650 тыс. раз, разрешение 0,3нм. Ускоряющее напряжение до 200 кВ;
- **Tecnaï G2 30 Twin** 2005г. выпуска, фирма FEI, Нидерланды с системой сканирования, системами GATAN картирования изображений, спектроскопии потерь энергии электронов EELS и энергодисперсионного спектрометра EDAX для элементного анализа. Технические характеристики: увеличение до 1 млн. раз, разрешение 0,2нм. Ускоряющее напряжение до 300 кВ. Разрешение EDAX спектрометра 160 эВ;
- **CM-30 SuperTwin** 1989г. выпуска, модернизированный в 2004 г., фирма FEI, Нидерланды с системой сканирования и энергодисперсионного спектрометра EDAX. Технические характеристики: увеличение до 750 тыс. раз, разрешение 0,2нм. Ускоряющее напряжение до 300 кВ. Разрешение EDAX спектрометра 160 эВ.



JEM 200CX



CM 30



Tecnai G²30



Quanta200