

УДК 669.71:669.058:539.24'25

ВПЛИВ ШВИДКОСТІ ОХОЛОДЖЕННЯ НА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ СПЛАВУ СИСТЕМИ AL-MN

Танцюра І. В., к. ф.-м. н.

Запорізький національний університет,
вул. Жуковського, 66, м. Запоріжжя, 69600, Україна

taniv14@gmail.com

Досліджено структурно-фазовий стан сплаву $Al_{86}Mn_{14}$ в області існування квазікристалічної ікосаедричної фази. Встановлено, що різке зростання швидкості охолодження розплаву за рахунок охолодження в клиновидну відливку призводить до зсуву евтектичної точки в бік тугоплавкого компонента та до утворення квазіевтектичної структури скелетного типу. Припущено, що основною причиною формування квазікристалічної ψ -фази при високих швидкостях охолодження розплаву є зміна механізму кристалізації з перитектичного на механізм безпосередньої кристалізації з розплаву.

Ключові слова: квазікристалічна фаза, квазіевтектика, дендрит, перитектична реакція, заевтектичний сплав.

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Mn

Танцюра І. В., к. ф.-м. н.

Запорожский национальный университет,
ул. Жуковского, 66, г. Запорожье, 69600, Украина

taniv14@gmail.com

Исследовано структурно-фазовое состояние сплава $Al_{86}Mn_{14}$ в области существования квазикристаллической икосаэдрической фазы. Установлено, что резкое увеличение скорости охлаждения расплава за счет охлаждения в клиновидную форму приводит к смещению эвтектической точки в сторону тугоплавкого компонента и к формированию квазіевтектической структуры скелетного типа. Сделано предположение, что основной причиной формирования квазікристаллической ψ -фазы при высоких скоростях охлаждения расплава является изменение механизма кристаллизации с перитектического на механизм непосредственной кристаллизации из расплава.

Ключевые слова: квазикристаллическая фаза, квазіевтектика, дендрит, перитектическая реакция, заэвтектический сплав.

INFLUENCE OF COOLING RATE ON STRUCTURE FORMATION OF ALLOY SYSTEM Al-Mn

Tantsura I.V.

Zaporizhzhya National University,
Zhukovsky str.,66, Zaporozhzye, 69600, Ukraine

taniv14@gmail.com

Structurally-phase condition of alloy $Al_{86}Mn_{14}$ in the region of existence of quasi-crystalline icosahedral phase has been investigated. It is found that an abrupt increase in the cooling rate of the melt by cooling in a wedge shape leads to a shift of the eutectic point in the direction of the refractory component and the formation of the quasi-eutectic structure of the skeletal type. It is suggested that the main reason for the formation of quasi-crystalline ψ - phase it is high cooling rates of liquid is a change in the mechanism of crystallization on the mechanism of peritectic direct crystallization from the liquid. High cooling rates of liquid has the potential for substantial improvements of mechanical properties through extension of solid solubility limits, the refinement of microstructure, and dispersion of the secondary phases. Furthermore, by this method it is possible to produce metastable phases such as quasi-crystals, nanocrystals, and amorphous whose presence in an alloy leads to beneficial improvements in mechanical, magnetic, electrical, and other properties. Al-Mn is an important system in which the occurrence of a quasi-crystalline non-equilibrium phase. The icosahedral quasicrystal discovered by Shechtman in rapidly solidified Al-Mn alloys has a unique symmetry and striking morphology which is different from that of the crystal. In consequence this has stimulated considerable interest. However, a few studies centered on the formation of the unique morphology of icosahedral quasicrystal, especially on the relation between a cooling rate and morphology. Some facts are well established, e.g. the need for high cooling rates for the production of most icosahedral phases; the dendritic morphology of the

quasicrystals which often coexist with a supersaturated f.c.c. solid solution; the apparently random nucleation of the phase. Some other points are still in debate, in particular, the atomic structure of the icosahedral phase is unsolved.

Inspection of the Al-Mn phase diagram which has been recently redetermined and critically reinterpreted, shows that many intermetallic compounds are involved in the solidification of aluminium-rich alloys. For example, in equilibrium conditions the first solid to form from the liquid at the $Al_{86}Mn_{14}$ composition is the μ -phase at 1191 K, followed by the peritectic formation of Al_6Mn at 978 K. It is well established that in this case the phase competing with the formation of quasicrystals during rapid solidification is Al_6Mn . Though this is expected because it has the same composition as the alloy, its peritectic formation occurs 200 K below the liquidus where both λ - Al_4Mn and should have a substantial driving force for nucleation. In $Al_{80}Mn_{20}$ a metastable decagonal phase (T-phase) is competing. However, considering the metastable extrapolation of the Al_6Mn -liquid and Al_4Mn -liquid phase boundaries, congruent melting points close to each other were derived for Al_6Mn at 1113 K and for Al_4Mn at 1153 K. At these temperatures the free energy of the compounds equals that of the liquid and a possibility for their nucleation exists just below these points. Under these circumstances it is easy to understand that the partitionless solidification of Al_6Mn from the undercooled liquid should be favored with respect to the segregation of the liquid giving $2-Al_4Mn$. The solidification pattern in Al-Mn is therefore the result of the competition among various phases of similar free energy. The icosahedral phase must be inserted among these and, although a higher free energy should be expected for it, it should not be too different in stability from the equilibrium phases.

The nominal composition of $Al_{86}Mn_{14}$ alloy was prepared by melting. High purity elements of Al and Mn were used. The structure and phase composition of the alloy was studied by X-ray diffraction (DRON-3M, Cu-K α -radiation) and metallography (Axio Imager A1m/M1m). The microhardness distribution was determined using a PMT-3 device.

Keywords: quasi-crystal phase, quasi-eutectic, dendrite, peritectic reaction, hypereutectic alloy.

ВСТУП

Сучасний етап розвитку виробництва вимагає створення нових матеріалів з поліпшеними фізико-механічними властивостями. У цьому аспекті відкриті нещодавно металеві сплави, названі квазікристалами (QC) [1, 2], які характеризуються незвичайними для металевих сплавів властивостями, викликають значну зацікавленість не лише дослідників, а й інженерів та технологів.

Особливістю будови QC є нетрадиційний тип кристалічної ґратки, який ґрунтується на квазіперіодичній симетрії та має заборонені з точки зору класичної кристалографії ротаційні осі симетрії 5-го, 8-го, 10-го і 12-го порядків. Така будова послужила причиною зміни властивостей цих матеріалів порівняно з кристалічними аналогами.

Перша QC-фаза була відкрита у 1984 році Шехтманом при швидкому гартуванні сплавів системи Al-Mn в інтервалі концентрацій марганцю від 25 до 9 ат. % [3]. Симетрія цієї фази виявилася ікосаедричною. У науковій літературі вона часто позначається, як ψ -фаза [4]. Окрім ікосаедричної фази в AlMn-сплавах було виявлено також існування декагональної фази (D-фази) з віссю симетрії 10-го порядку [4].

Діаграма фазових рівноваг системи Al-Mn не містить QC-фаз [5]. Це означає, що їх формування пов'язано зі значними швидкостями охолодження розплаву, тобто може відбуватися лише у високонерівноважних умовах. Питання ж щодо кінетики фазоутворення в означеній системі вивчені ще недостатньо. Тому метою даної роботи було дослідження процесів фазоутворення у класичному алюміній-марганцевому сплаві, який за певних умов кристалізації може містити ψ -фазу, при різних швидкостях охолодження розплаву.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

За об'єкт дослідження було обрано алюмінієвий сплав $Al_{86}Mn_{14}$, який виплавлявся у плавильній печі у відкритій атмосфері. Сплав виготовлявся з алюмінію та марганцю технічної чистоти у відповідному співвідношенні між компонентами. Хімічний елементів шихти наведено в таблиці 1.

Для захисту від окислення під час плавлення застосували рафінування, яке полягало в обробленні розплаву алюмінію сіллю хлористого марганцю $MnCl_2$. Просушену сіль вводили у розплав тигля у кількості 0,02...0,05% при температурі 973...1003 K. Після рафінування у розплав алюмінію додавали порошок марганцю шляхом занурення його через трубку в середину розплаву. Після досягнення розплавом температури 1473 K виконувалася витримка

близько 30 хвилин (до повного розчину компонентів). Готовий розплав виливався у сталний кокіль з подальшим охолодженням в атмосфері повітря. Для детального дослідження сплаву отриманий зливочок був порізаний за схемою, наведеною на рис. 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад шихти

Елемент	Кількість, не менше, ат. %	Сума домішок, не більше, ат. %	Нормативний документ
Технічний алюміній А85	99,85	0,15	ГОСТ 11069-74
Електролітичний порошок Mn	99,7	$C \leq 0.04, S \leq 0.05, Fe \leq 0.05, P \leq 0.004, Se \leq 0.08, Si \leq 0.0035$	No CAS: 7439-96-5

Дослідні зразки вирізалися з верхньої, середньої та нижньої областей зливу і мали розміри $20 \times 15 \times 10$ мм (верхня та середня частини зливку), і $2 \times 15 \times 10$ мм (нижня частина зливку) (рис. 1).

Структурно-фазовий склад зразків досліджувався методами рентгеноструктурного (ДРОН-3, $Cu-K_{\alpha}$ -випромінювання) та металографічного (ЕРІQUANT) аналізів. Значення мікротвердості визначалися за допомогою мікротвердоміру ПМТ-3.

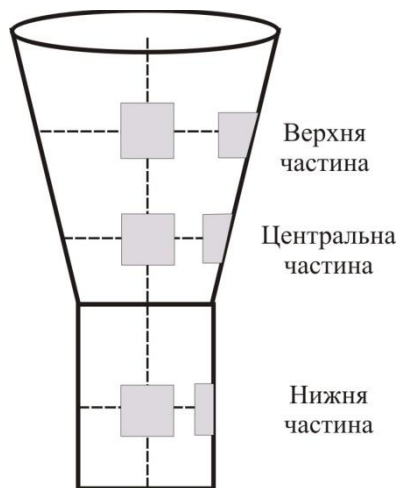


Рис. 1. Схема виготовлення зразків для досліджень з кокилю

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У рівноважному стані структура заевтектичного сплаву $Al_{86}Mn_{14}$ при кімнатній температурі складається з евтектики (α -фаза + Al_6Mn) та первинних кристалів фази Al_6Mn [5].

Різна швидкість відводу тепла за поперечним перетином клиновидної виливки призвела до формування структур різного типу в різних її частинах.

Структура верхньої центральної частини виливки – це евтектика $Al + Al_6Mn$ та первинні кристали Al_6Mn , морфологія яких змінювалася від шестигранної форми до пластинчастої (рис. 2).

При цьому значення мікротвердості евтектичної складової не перевищували ~ 510 МПа, а первинних кристалів Al_6Mn – 3,5 ГПа. Необхідно зазначити, що первинні кристали фази Al_6Mn формою росту у вигляді шестигранника мали «оболонкову будову» (рис. 2, а), тобто внутрішня частина шестигранника

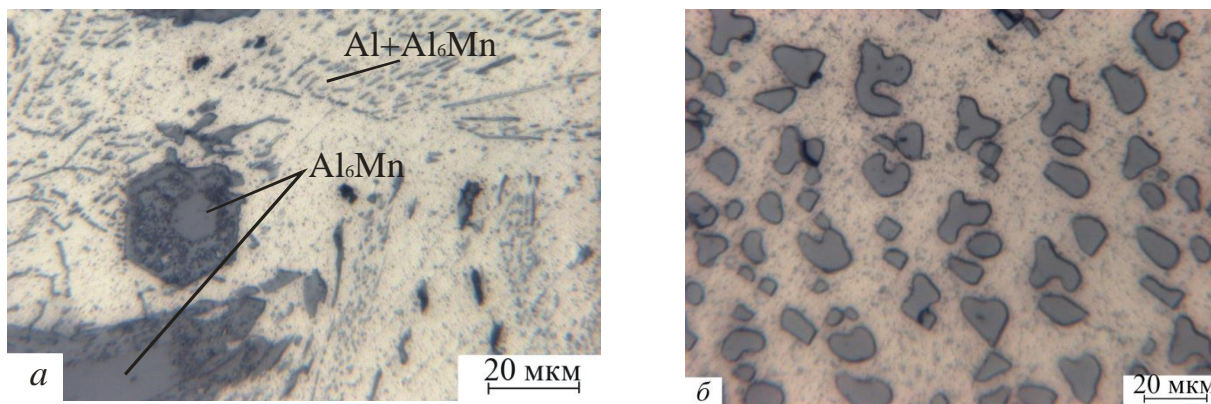


Рис. 2. Структура верхньої центральної (а) та крайової (б) частини відливки сплаву $Al_{86}Mn_{14}$

була оточена другою фазою, яка витравлювалася іншим кольором. Формування подібної структури можна пояснити, якщо враховувати, що в системі $Al-Mn$ квазікристалічна фаза формується за перитектичним механізмом за участю саме кристалічної фази Al_6Mn . При тих

швидкостях охолодження розплаву, які досягалися у верхній середній частині зливку, перитектична реакція відбувалася не до кінця. Тому на мікроструктурах фіксувалися дві фази – інтерметалева та квазікристалічна ψ -фаза. Проте стверджувати однозначно щодо фазового складу кристалів шестигранної форми росту досить складно, оскільки дифракційні максимуми від ґраток цих фаз практично співпадали (рис. 3, а).

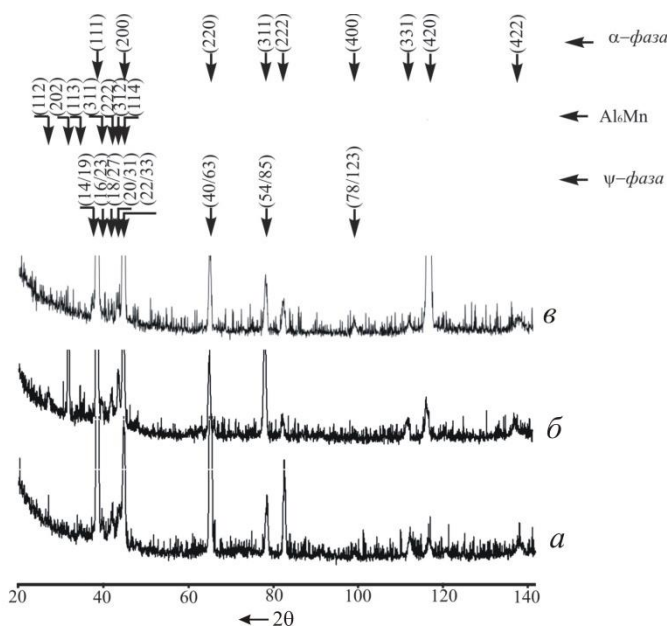


Рис. 3. Дифрактограми від поверхневих шарів сплаву $Al_{86}Mn_{14}$: верхня (а), центральна (б), нижня (в) частина кокілю

Периферійні ділянки верхньої частини відливки характеризувалися рівномірним розподілом первинних кристалів фази Al_6Mn (рис. 2, б) в евтектиці та практичною відсутністю як кристалів шестигранної форми росту, так і оболонкової структури, що пов'язано зі зростанням швидкості охолодження розплаву. Оскільки швидкість охолодження у відливці є максимальною на границі розплаву з формою виливки, то можна припустити, що евтектика, яка формується у цій зоні, є виродженою. Центральна частина виливки (рис. 4) була подібною за структурою до верхньої частини. Проте, зважаючи на те, що швидкості охолодження розплаву у цих ділянках, порівняно з розглянутими вище, зросли на порядок, структури все ж дещо відрізнялися: по-перше, змінилася

морфологія первинних кристалів фази Al_6Mn (вони мали більш грубу, неправильну форму росту); по-друге, пригнічувалося формування оболонкової структури у тих небагатьох кристалах, форма росту яких залишилася близькою до шестигранної (рис. 4, б). У периферійній же області цієї частини відливки, де швидкість охолодження була ще більшою, кристали інтерметаліду Al_6Mn мали прямокутну форму, а їхня форма росту нагадувала дендритну (рис. 4, в). При цьому явних ознак формування квазікристалічної фази не фіксувалося, що було підтверджено також рентгенографічно (рис. 3, б).



Рис. 4. Структура центральної частини виливки: центр зони (а), мікроструктура первинних кристалів (б), крайова частина зони (в)

Різка підвищення швидкості охолодження розплаву (до $\sim 10^5$ K/c) у нижній частині відливки призвело до суттєвих змін структури. Нижню ділянку кокілю умовно було також поділено на дві частини – центральну та периферійну.

Відомо [6], що при збільшенні переохолодження розплаву за рахунок зростання швидкості його охолодження в сплавах неевтектичного складу швидкість росту евтектичної складової є вищою, ніж швидкість росту окремих первинних фаз. У зв'язку з цим, в залежності від значень швидкості охолодження, заевтектичний сплав може ставати або квазіевтектичним, або навіть квазідоевтектичним. При цьому твердий розчин на основі алюмінію може містити у собі більш високу концентрацію марганцю, ніж при рівноважних умовах кристалізації. Виходячи з цього та аналізуючи мікроструктуру заевтектичного (при рівноважних умовах

кристалізації) сплаву системи Al–Mn в центральній частині виливки, можна вважати, що він, при досягненні швидкості охолодження розплаву $\sim 10^5$ К/с, стає квазіевтектичним (рис. 5). Сформована квазіевтектика була дисперсною з вираженою скелетною будовою.

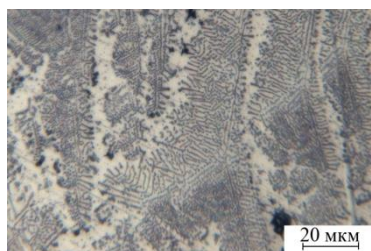


Рис. 5. Мікроструктура нижньої центральної частини виливки.

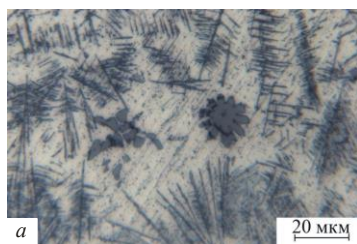
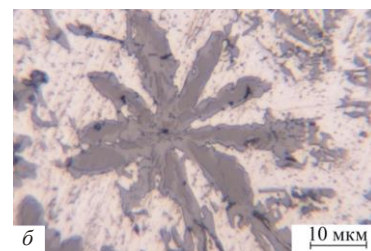


Рис. 6. Структура нижньої частини виливки: крайова зона (а), квазікристалічна «квіткоподібна» фаза (б)



У периферійній частині відливки фіксувалися структури, які були подібними до структур швидко загартованих сплавів систем Al–Mn (рис. 6, а). При цьому однією зі складових структури були кристали, які мали квіткоподібну форму росту (рис. 6, б), описану в [7]. Аналізуючи дані металографічного аналізу верхньої та центральної частини виливки, можна дійти висновку, що структура є трифазною, оскільки три структурні складові після травлення мають різний колір. Можна припустити, що фаза з квіткоподібною формою росту є квазікристалічною, виходячи з таких міркувань. Вище було показано, що зі зростанням швидкості охолодження розплаву кількість квазікристалічної фази зменшується, що пов'язано з досить тривалим у часі перитектичним перетворенням типу $L + Al_6Mn \rightarrow \psi$ -фаза. Дещо парадоксальне формування квазікристалічної фази при зростанні швидкості охолодження розплаву до $\sim 10^5$ К/с може бути пояснено можливістю фіксації при кімнатній температурі більш високотемпературного фазового складу. А за таких умов ψ -фаза могла формуватися вже не за перитектичним механізмом, а безпосередньо з розплаву.

Стверджувати однозначно про формування квазікристалічної фази ψ -фаза за даними рентгенівського фазового аналізу було дуже складно внаслідок описаної вище причини – дифракційні максимуми від ґраток інтерметаліду Al_6Mn та ψ -фази практично співпадали (рис. 3, в). Для повної відповіді щодо існування ψ -фази необхідне використання більш тонких структурних методів дослідження, зокрема трансмісійної електронної мікроскопії.

ВИСНОВКИ

Високі швидкості охолодження розплаву системи Al–Mn призводять до зсуву евтектичної точки у бік тугоплавкого компоненту та до утворення квазіевтектичної структури скелетного типу.

Формування квазікристалічної ψ -фази при високих швидкостях охолодження заевтектичного Al–Mn-сплаву пов'язано зі зміною механізму кристалізації з перитектичного на механізм безпосередньої кристалізації з розплаву.

ЛІТЕРАТУРА

1. Адеєва Л. І. Квазікристалічні сплави як новий перспективний матеріал для захисних покриттів / Л. І. Адеєва, А. Л. Борисова // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т.3, № 3. – С. 454-465.
2. Борисов Ю. С. Газотермічні покриття, що містять квазікристалічну фазу, властивості і застосування (огляд) / Ю. С. Борисов, А. Л. Борисова, Л. І. Адеєва, А. Ю. Туник, М. Т. Панько // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т. 6, № 1. – С. 124-136.
3. Karel Saksl. Quasicrystal–crystal structural transformation in Al–5 wt. % Mn alloy / Karel Saksl, Dalibor Vojteřch, Hermann Franz // J Mater Sci. – 2007. – № 42. – P. 7198-7201.
4. Steurer W. Single-crystal X-ray study of the decagonal phase of the system Al–Mn / W. Steurer, J. Mayert // Acta Cryst. – 1989. – Vol. B45. – P. 355-359.
5. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем : в 2т. / Н. П. Лякишев. – М. : Машиностроение, 1996. – 1024 с. – Т.1.

6. Спиридонова І. М. Особливості квазіевтектичної кристалізації / І. М. Спиридонова, О. Ю. Береза, О. П. Ващенко // *Металлофізика і новітні технології*. – 2005. – Т. 27, № 4. – С. 447-455.
7. Шульга А. В. Метастабильные равновесия и образование выделений квазикристаллической фазы в быстрозакаленных сплавах системы Al-Mn [Электронный ресурс] / А. В. Шульга. – 2010. – Режим доступа : <http://litterref.ru/bewmerqasrnaotrna.html/>.

REFERENCE

1. Adeeva, L.I. and Borisova, A.L. (2002), “Quasicrystal alloys as a new perspective material to protection covers”, *Fizyka i khimiya tverdoho tila*, vol. 3, no. 3, pp. 454-465.
2. Borisov, Y.S., Borisov, A.L., Adeeva, L.I., Tunik, A.Y. and Panko, M.T. (2002), “Thermal coatings containing quasicrystalline phase, properties and application (review)”, *Fizyka i khimiya tverdoho tila*, vol. 6, no. 1, pp. 124-136.
3. Karel Saksl, Dalibor Vojtečh and Hermann Franz (2007), “Quasicrystal–crystal structural transformation in Al–5 wt.% Mn alloy”, *J Mater Sci.*, no. 42, pp. 7198-7201.
4. Steurer, W. and Mayert, J. (1989), “Single-crystal X-ray study of the decagonal phase of the system Al–Mn”, *Acta Cryst.*, vol. B45, pp. 355-359.
5. Liakishev, N.P (1996), *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih system: v 2 t.* [The phase diagrams of binary metallic systems: in 2 vol.], vol, 2, Mashinostroenie, Moscow.
6. Spiridonov, I.O., Bereza, O.Y. and Vashchenko, O.P. (2005), “Features quasi eutectic crystallization”, *Metalofizyka i novitni tekhnolohiyi*, vol. 27, no. 4, pp. 447-455.
7. Shulga, A.B. (2010), “Metastable equilibrium and the formation of precipitates quasicrystalline phase in rapidly quenched alloys of the Al-Mn”, available at: <http://litterref.ru/bewmerqasrnaotrna.html/>.

УДК 539.3

ВПЛИВ ПЕРІОДИЧНОГО ЗОВНІШНЬОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА КОЛИВАННЯ ФГМ ПОЛОГИХ ОБОЛОНКОВИХ КОНСТРУКЦІЙ ЗІ ЗМІННОЮ ЗА ЧАСОМ ТОВЩИНОЮ

Фатеєва Ю. О.

*Запорізький національний університет,
вул. Жуковського, 66, м. Запоріжжя, 69600, Україна*

fateevajulia@gmail.com

У роботі розглядається наближений аналітичний розв'язок задачі динаміки пологої оболонки із функціонально-градієнтного матеріалу (ФГМ) і змінною за часом товщиною при наявності періодичного зовнішнього навантаження. Рух конструкції описується на основі класичної теорії оболонок. До цього напрямку досліджень можна віднести публікації [1-3]. Особлива увага в роботі приділяється дослідженню впливу характеру зміни товщини оболонки за часом на динамічну поведінку при заданих початкових умовах. Основні залежності «деформації – переміщення» базуються на теорії Кармана. Проблема зводиться до сингулярного нелінійного диференціального рівняння другого порядку зі змінною за часом правою частиною. Проведено порівняння здобутого аналітичного розв'язку для деяких параметрів конструкції з прямим чисельним інтегруванням початкового рівняння задачі.

Ключові слова: тонкостінні оболонки з ФГМ, нелінійні коливання, теорія Кармана, метод ВКБ.