

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ.А.А.
БАЙКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ДЕДЯЕВА ЕЛЕНА ВАЛЕРЬЕВНА

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ДВОЙНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Al-Si
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук А.Г.Падалко

Москва 2017

Оглавление

Введение.....	6
Глава I. Исследование фазовых превращений в неорганических веществах и материалах при высоких давлениях и температурах.....	12
Раздел I.1. Фазовые превращения при высоких давлениях в однокомпонентных системах	12
Раздел I.2. Фазовые превращения в двойных сплавах при высоких давлениях и температурах.....	22
I.2.1. Фазовые превращения $T \rightarrow Ж \rightarrow T$ при высоких давлениях.....	22
I.2.2. Диффузионный метод построения фазовых бародиаграмм двойных систем.....	35
Раздел I.3. Исследование фазовых превращений при высоких давлениях в системах с числом компонентов $n \geq 3$	51
I.3.1. Сплавы на основе алюминия.....	51
I.3.2. Сплавы на основе никеля.....	56
I.3.3. Функциональные сплавы.....	60
Выводы.....	73
Глава II. Методики исследований фазовых превращений при высоких давлениях, состава, структуры и свойств бинарных сплавов системы Al-Si.....	75
Раздел II.1. Аппаратура и методика дифференциального баротермического анализа.....	75
II.1.1. Ячейка дифференциального термического анализа.....	75
II.1.2. Общая характеристика базовой для дифференциального	

баротермического анализа установки ГИП.....	76
II.1.3. Сосуд высокого давления.....	77
II.1.4. Нагревательные элементы.....	79
II.1.5. Система поддержания и изменения температуры.....	81
II.1.6. Поршневые компрессоры высокого давления.....	83
II.1.7. Вакуумная система.....	83
II.1.8. Система охлаждения.....	84
II.1.9. Система безопасности.....	84
II.1.10. Общее описание типичного цикла баротермического анализа.....	84
Раздел II.2. Методики исследования структуры и свойств двойных сплавов в системе Al-Si.....	86
II.2.1. Получение микрошлифов.....	86
II.2.2 Подготовка объектов для исследований сканирующей электронной микроскопией (СЭМ).....	86
Раздел II.3. Световая микроскопия.....	87
Раздел II.4. Сканирующая электронная микроскопия.....	88
Раздел II.5. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ.....	91
Раздел II.6. Методики исследования механических свойств.....	92
II.6.1 Испытания на растяжение.....	92

II.6.2. Измерение твердости по Виккерсу.....	96
II.6.3. Измерение коэффициентов термического расширения.....	97
Раздел II.7. Программное обеспечение обработки массивов данных и цифровых изображений.....	98
II.7.1. Программа обработки экспериментальных данных OriginPro.....	98
II.7.2. Программа количественной обработки цифровых изображений ImageJ.....	101
Выводы.....	104
Глава III. Дифференциальный баротермический анализ и микроструктура сплавов двойной системы Al-Si.....	106
Раздел III.1. Микроструктура исходных сплавов двойной системы Al-Si.	106
Раздел III.2. Дифференциальный баротермический анализ сплавов двойной системы Al-Si.....	114
Раздел III.3. Микроструктура двойных сплавов в системе Al-Si, закристаллизованных при высоком давлении.....	125
Раздел III.4. Пористость в двойных сплавах системы Al-Si после кристаллизации при высоком давлении.....	133
Раздел III.5. Рентгенофазовый анализ двойных сплавов системы Al-Si после дифференциального баротермического анализа.....	136
Выводы.....	141
Глава IV. Микроструктура баротермически обработанных сплавов двойной системы Al-Si.....	143
Раздел IV.1. Микроструктура баротермически обработанных двойных	

силуминов.....	143
IV.1.1. Влияние баротермической обработки на микроструктуру доэвтектического двойного сплава 10 ат.%Si-90 ат.% Al.....	144
IV.1.2. Формирование микроструктуры эвтектического сплава 12 ат.%Si-88 ат.% Al при баротермическом воздействии	152
IV.1.3. Твердофазное формирование микроструктуры заэвтектического сплава 16 ат.%Si-84 ат.% Al при баротермическом воздействии	157
IV.1.4. Влияние баротермической обработки на микроструктуру высококремнистого двойного сплава 20 ат.%Si-80 ат.% Al.....	167
Раздел IV.2. Рентгенофазовый анализ баротермически обработанных двойных сплавов системы Al-Si.....	173
Выводы.....	175
Глава V. Свойства двойных сплавов в системе Al-Si.....	177
Раздел V.1. Термическое расширение баротермически обработанных двойных сплавов Al-Si.....	177
Раздел V.2. Микротвердость двойных сплавов Al-Si.....	179
V.2.1. Микротвердость сплавов после превращений Т → Ж → Т при высоком давлении.....	179
V.2.2. Микротвердость сплавов после баротермической обработки	179
Раздел V.3. Механические свойства баротермически обработанных двойных силуминов.....	181
Выводы.....	185
Общие выводы.....	187
Список литературы.....	189

Введение

Химическую и физико-химическую основу современного неорганического материаловедения составляют двойные равновесные диаграммы состояния, на базе которых создают тройные и более сложные Т-Х фазовые диаграммы. Построение фазовых двойных диаграмм является результатом полиметодических исследований, включающих термоаналитические методы, оптическую, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию и рентгенофазовый анализ, позволяющие непосредственно или опосредованно получать информацию о температурах фазовых переходов, и идентифицировать фазовый состав веществ и материалов. В настоящее время построены многие из возможных двойных металлических равновесных диаграмм состояния [1-3], которые следует отнести к каноническим. Такие диаграммы получены, как правило, при исследовании материалов, находившихся при атмосферном давлении. Вместе с тем, известна методика горячего изостатического прессования [4], успешно используемая во многих направлениях неорганического материаловедения для получения повышенной, часто близкой к теоретической, плотности как металлических [5], так и керамических [6] материалов. Реализация такой методики требует детальной информации о барическом сдвиге характеристических температур материалов в диапазоне применяемых на практике давлений до 200, иногда до 300 МПа. Работы по построению фазовых диаграмм при высоких давлениях проводятся достаточно интенсивно [7], что позволило получить и систематизировать многие Р-Т диаграммы индивидуальных веществ и химических соединений. Для построения таких фазовых бародиаграмм давление порядка гигапаскалей часто генерируют с помощью механической системы наковален при незначительном объеме образцов. Полученные таким образом результаты, при несомненной их фундаментальной значимости, ввиду экстремально высокого диапазона давлений и незначительной массы изучаемых объектов, находятся вне обычно используемых в современной практике горячего

изостатического прессования параметров баротермического воздействия, при массе обрабатываемого материала до $(2-3) \cdot 10^3$ кг. Эти обстоятельства существенно ограничивают применимость полученных при сверхвысоких давлениях результатов в материаловедении, в том числе металлов. Большой практической значимостью могут обладать экспериментальные работы в области исследований фазовых превращений в диапазоне более низких давлений до 100-200 МПа, с весьма высокой практической значимостью, направленные на исследование фазовых превращений в достаточно простых двухкомпонентных системах. В качестве основного метода, позволяющего получать прямые результаты о температурах фазовых переходов, предпочтительно использовать дифференциальный термический анализ при высоких давлениях с достаточно высокой чувствительностью при низком уровне шумов для регистрации возможных превращений в твердой фазе с малыми тепловыми эффектами. Это требование, с учетом расположения измерительной ячейки в зоне высоких давлений, не всегда удается выполнить. Для получения достоверной информации, дифференциальный термический анализ при высоких давлениях следует сочетать с оптической микроскопией, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопией, а также с рентгенофазовым анализом, что должно привести не только к установлению барических коэффициентов характеристических температур исследуемых сплавов, но и к получению данных о микроструктуре материалов, формируемой при высоком давлении. Информация о барических коэффициентах характеристических температур является основной при определении параметров баротермической обработки (горячего изостатического прессования) сплавов в системе Al-Si, ввиду чего исследование фазовых превращений в ней при высоких давлениях и температурах является актуальным.

При выборе объекта исследования исходили из того, что основная часть работ по исследованию фазовых превращений при высоких давлениях относится к изучению индивидуальных веществ и химических соединений, в

то время, как в реальных сплавах число химических элементов, входящих в их состав, не менее двух, и достигает 10-15 со многими структурными составляющими, как в случае жаропрочных никелевых сплавов [8]. С учетом этого обстоятельства, но и принимая во внимание необходимость упрощения экспериментов, в качестве объектов исследования выбрали сплавы эвтектической двойной системы Al-Si [1-3]. Система привлекательна для баротермических экспериментов в связи с простотой, в частности, с отсутствием химического взаимодействия между компонентами сплава во всем диапазоне концентраций. При этом диаграмма состояния характеризуется наличием достаточно протяженной области твердых растворов кремния в алюминии (Al) с предельной растворимостью 1,6 ат.% Si при эвтектической температуре 577 °С для 12,2 ат.% Si. Литейные алюминиевые сплавы [9] на основе базовой двойной системы Al-Si (силумины) представляют многочисленную группу материалов с содержанием кремния, в основном, в богатой алюминием доэвтектической области при концентрации кремния $7 \leq C_{Si} < 12$ ат.%, и несколько сплавов с эвтектическим и заэвтектическим содержанием кремния $12 \leq C_{Si} \leq 13$ ат.%, иногда до 40 ат.%. К числу дополнительных достоинств двойных сплавов системы Al-Si относят простоту их синтеза, невысокие температуры фазовых превращений, низкое давление насыщенного пара компонентов и отсутствие взаимодействия с обычными тигельными материалами, что позволяет использовать эти сплавы как модельные для исследования процессов баротермической обработки.

Обеспечение необходимого уровня механических свойств силуминов и эксплуатационных характеристик изделий на их основе достигается за счет варьирования химического состава для получения оптимизированной микроструктуры (так называемый металлургический подход), с последующей термической обработкой с целью уменьшения напряжений, возникающих при охлаждении литого сплава, и улучшения морфологии

кремниевой фазовой составляющей в виде неблагоприятной для механических свойств грубой игольчатой эвтектикой (α +Si)_Э [10-11].

Улучшение свойств сплавов происходит также при удалении микропористости различного происхождения с уплотнением материала до значений, близких к теоретическим, по механизму пластической деформации с последующей диффузионной сваркой сомкнувшихся внутренних поверхностей пор, и гомогенизации химического состава в процессе баротермической обработки (горячего изостатического прессования - ГИП).

Литые сплавы на основе системы Al-Si, как и многие другие, обладают усадочной пористостью, возникающей в результате изменения удельных объёмов жидкой и твердой фаз при кристаллизации. При необходимости применения силуминов в высоконагруженных деталях, пористость удаляют горячим изостатическим прессованием [12-14]. ГИП-уплотнение опирается с одной стороны на теоретическую базу, позволяющую моделировать процессы ГИП-уплотнения [15-16], а с другой - на экспериментальные работы [17-20] в этом направлении. Вместе с тем, гораздо менее изученными остаются явления, связанные с изменением морфологии структурных составляющих сплавов в процессе баротермической обработки (БТО). Следует отметить, что многие металлические материалы подвергаются воздействию высокого давления в температурном диапазоне, близком к температурам обычной термической обработки, итогом которой при обоснованном выборе температурного интервала и скорости охлаждения является повышение химической однородности сплавов и позитивное изменение морфологии структурных составляющих сплава по диффузионным механизмам. Аналогичных результатов следует ожидать и при баротермической обработке, однако в литературе по горячему изостатическому прессованию отмечается дефицит таких исследований.

Целью проведенных исследований являлось физико-химическое исследование фазовых превращений в бинарной системе Al-Si в диапазоне

давлений до 100 МПа и температур до 750 °С для сплавов с содержанием 10, 12, 16 и 20 ат.% Si.

Задачи в рамках поставленной цели исследований:

- Определение барического сдвига температур солидуса и ликвидуса сплавов при фазовых превращениях первого рода плавления и кристаллизации при давлении 100 МПа;
- Установление возможности и особенностей протекания твердофазных реакций растворения/выделения частиц кремния при высоком давлении;
- Исследование микроструктуры сплавов в системе Al-Si, закристаллизованных при высоком давлении;
- Изучение влияния процессов твердофазной баротермической обработки на микроструктуру исследуемых двойных сплавов;
- Определение коррелятивных связей микроструктуры двойных сплавов с некоторыми механическими свойствами.

Новизна полученных результатов заключается в исследовании фазовых превращений в сплавах системы Al-Si в практически важном диапазоне давлений до 200 МПа. Новыми являются результаты по определению барического сдвига температур солидуса и ликвидуса при фазовых превращениях первого рода плавления и кристаллизации при давлении 100 МПа; установлению возможности и особенностей протекания твердофазных реакций растворения/выделения частиц кремния при высоком давлении; исследованию микроструктуры сплавов в системе Al-Si, закристаллизованных при высоком давлении; изучению влияния процессов твердофазной баротермической обработки на микроструктуру исследуемых двойных сплавов; определению коррелятивных связей микроструктуры двойных сплавов с некоторыми механическими свойствами.

Полученные в ходе исследований результаты обладают высокой практической значимостью для определения параметров баротермической обработки (горячего изостатического прессования) многих силуминов, базирующихся на двойной системе Al-Si с целью получения полностью плотных материалов с высокими механическими свойствами.

Глава I. Исследование фазовых превращений в веществах и материалах при высоких давлениях.

Исследования фазовых превращений первого рода при обычных условиях проводят с использованием различных методик физико-химического анализа – дифференциального термического анализа (ДТА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), дилатометрии, металлографии (с применением световой, электронной сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии), рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, измерений микротвердости и др. Среди перечисленных методик к числу прямых, и по этой причине, основных методов определения температур фазовых превращений для дальнейшего построения Т-Х диаграмм состояния относятся термические методы анализа – ДТА и ДСК. При необходимости получения информации о фазовых превращениях при высоких давлениях эти положения, касающиеся термографии фазовых превращений при высоких давлениях, также применимы в полной мере. По этой причине установление современного состояния исследований фазовых превращений при высоких давлениях с использованием методик ДТА и ДСК необходимо для обсуждения полученных результатов о фазовых переходах в двойных сплавах в системе Al-Si.

Раздел I.1. Фазовые превращения при высоких давлениях в однокомпонентных системах

Изучение фазовых превращений в однокомпонентных системах относится к наименее методически сложным исследованиям, которые проводят при разработке аппаратуры и определения ее применимости в случае более сложных систем.

В работе методической направленности [21] приводится описание установки дифференциального термического анализа (ДТА) для регистрации тепловых эффектов фазовых превращений при давлениях до 500 МПа.

Необходимое давление в ячейке ДТА генерировали компрессией диметилсилоконового масла с использованием ручного компрессора и усилителя давления. Ячейку ДТА с двумя термопарами (хромель-алюмель) располагали в массивном корпусе сосуда высокого давления диаметром ~ 80 мм. Термопары, эталон и образец фиксировали высокотемпературной эпоксидной смолой (рис. 1).

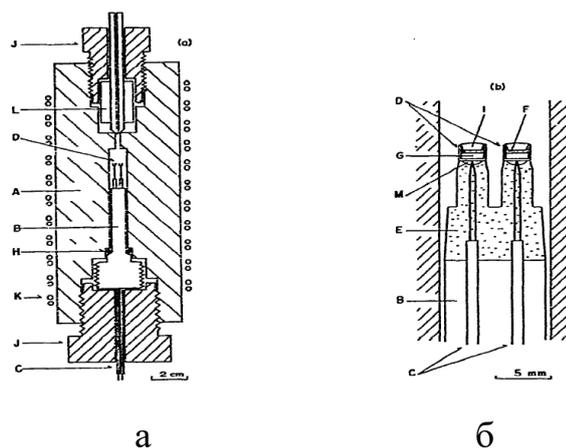


Рис.1. а – Схематическое изображение ячейки ДТА для измерений при высоких давлениях. б – Устройство ячейки: А – сосуд высокого давления; В – термопарный корпус; С – изоляция термопар; D – платиновые тигли образца и эталона; Е – термостойкая эпоксидная смола; F – быстротвердеющая эпоксидная смола; G – вещества образца и эталона; H – кольцевые уплотнения; I – силиконовая резина; J – резьбовая втулка; K – нагреватели; L – втулка и трубка высокого давления; M – припой для улучшения теплового контакта) [21]

В экспериментах вначале создавали стартовое давление силиконового масла, затем приводили в действие нагреватель, и в процессе нагрева давление в ячейке повышалось линейно с температурой.

Экспериментальные пики количественного ДТА должны удовлетворять двум условиям, во-первых:

$$\Delta H \cdot m = K \cdot A \quad (1)$$

где ΔH – теплота превращения на единицу массы, K – коэффициент пропорциональности. Во-вторых, коэффициент K не должен зависеть от теплофизических характеристик образца. В рассматриваемом случае:

$$K = 2\pi \cdot l \cdot \lambda \cdot \ln\left(\frac{R_i}{R_o}\right) \quad (2)$$

где λ – теплопроводность термического барьера между тиглем, образцом и термопарой; l – длина тигля образца; R_i – радиус тигля и R_0 – внешний радиус тигля образца. Указывается на необходимость эмпирического уточнения соотношения (2). На созданном оборудовании провели термографию процесса плавления висмута при 500 МПа. В эксперименте удалось получить гладкую кривую эндотермического пика плавления V_i (рис. 2), с амплитудой ~ 1.25 К.

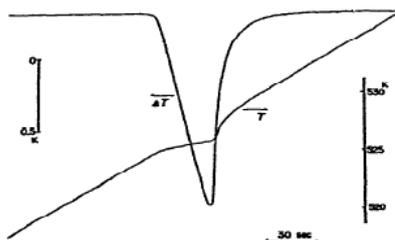


Рис.2. ДТА кривая плавления V_i , полученная при давлении 500 МПа и скорости нагрева $4 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ [21]

При использованных хромель-алюмелевых сенсорах, и при массе образца ~ 4.1 мг, чувствительность созданной методики достигает 12 мВ/г , что позволяло регистрировать весьма малые тепловые эффекты на уровне единиц Дж/г. В экспериментах установили, что площадь пика превращения уменьшается с увеличением давления, что может быть связано с уменьшением энтальпии плавления. Аналогичные исследования проводили для индия и $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$. Созданная методика обладала высокой чувствительностью, низким уровнем шумов, однако верхний предел работоспособности ограничивался $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Аналогичное оборудование, но уже дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), обеспечивало проведение экспериментов в диапазоне температур от 20 до $300 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлений от $0,1$ МПа до 500 МПа [22]. Давление создавали компрессией силиконового масла со скоростями нагрева и охлаждения в диапазоне от $0,5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ до $20 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$. С целью калибровки изучали зависимости температуры плавления и энтальпии от давления для индия и олова. Все калибровочные измерения производили на образцах массой 18 мг. Полученные данные сопоставляли с данными,

опубликованными ранее для олова. При калибровке тепловых эффектов был определен безразмерный поправочный коэффициент энтальпии $R_{\text{корр}}(p)$, который может быть использован для корректировки измеренных значений энтальпии во всем диапазоне температур и давлений. Также был построен калибровочный график для температуры во всем диапазоне давлений до 500 МПа, что позволило определить откорректированную температуру для теплового эффекта при любом давлении. На рис. 3 показаны результаты сканирования индия, которое проводили в диапа-

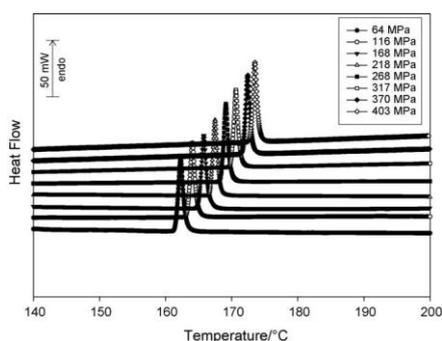


Рис.3. Результаты ДСК процесса плавления индия для различных давлений [22].

зоне температур от 35 °С до 220 °С и давлений от 50 МПа до 400 МПа. Температура плавления повышается с ростом давления, тогда как теплота плавления (площадь пика) гораздо меньше зависит от давления. Измеренная теплота плавления (рис. 3) показана на рис.4 как функция давления, в сравнении с

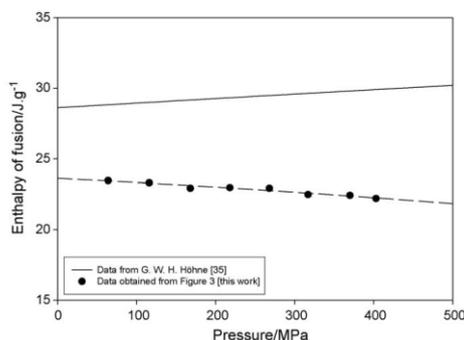


Рис.4. Зависимость энтальпии индия от давления. Пунктиром показаны данные [22].

результатами, полученными ранее. После калибровки установки ДСК в диапазоне давлений от 50 МПа до 500 МПа установили, что температура

плавления индия и олова растет с ростом давления, тогда как энтальпия снижается.

Обращение авторов [23] к элементарному индию в качестве объекта исследований опиралось на использование этого элемента в качестве широко используемого эталонного материала для исследований в области высоких давлений. Барическую зависимость температуры плавления и изменение удельного объема при этом фазовом превращении получали с использованием системы высокого давления типа «цилиндр-поршень», с диапазоном достигаемых давлений до 400 МПа. В качестве среды, передающей давление, применяли силиконовое масло. В такой установке одновременно регистрировали изменение объема и получали кривые дифференциального термического анализа. Из полученных dilatометрических данных по уравнению Клапейрона-Клаузиуса рассчитывали энтальпию плавления. Следует отметить высокую точность определения генерируемых давлений (0,5%), исследуемого объема ($\pm 0,15\%$), и температуры ($\pm 1-2$ К). Из кривых $T_{пл}=f(P)$ и $\Delta V_{пл}=f(P)$ получили аналитические зависимости этих свойств индия от давления:

$$T_{пл} = T_0 + (0,04929 \pm 0,0088)p - (3,9 \pm 2)10^{-6}p^2 \quad (3)$$

$$\Delta V_{пл} = \Delta V_{пл0} - (6,6 \pm 1,7)10^{-7}p + (5,3 \pm 3,8)10^{-10}p^2 \quad (4)$$

где p – давление [МПа], $T_0 = 429,75$ К, $\Delta V_0 = 3,28 \cdot 10^{-3}$ см³ (значение $\Delta H_{0пл} = 28,62$ Дж/г получено по уравнению Клапейрона-Клаузиуса). Как установили в цитируемой работе, энтропия плавления оставалась неизменной при увеличении давления до ~ 400 МПа, в то время, как теплота плавления несколько увеличивалась с ростом давления. Это возрастание находилось в пределах 1,2 % на 100 МПа, а экспериментальная барическая зависимость температуры плавления индия с достаточной точностью аппроксимировалась прямой линией.

Изменение температуры плавления лития в расширенном до 15 ГПа диапазоне давлений получили, применяя методику ДТА в аппаратуре с наковальнями [24]. Литий загружали в цилиндрическую капсулу из никеля

диаметром 5 мм и высотой 5 мм в атмосфере аргона. Капсулу механически герметизировали для предотвращения взаимодействия с окружающей средой. При проведении экспериментов в установке создавали необходимое давление при комнатной температуре, затем образец нагревали до 310 °С со скоростью 2.5 °С/мин, выдерживали при этой температуре в течение 15 мин, после чего охлаждали до комнатной температуры со скоростью 2.5 °С/мин. Эксперименты проводили при 5, 8, 9, 12, и 15 ГПа, причем образец нагревали и охлаждали дважды при каждом давлении. Температуры плавления и кристаллизации определяли с помощью ДТА. При использованной методике дифференциальный сигнал оказался незначительным, с высоким уровнем шумов из-за малого размера образца и необходимости его изолирования для предотвращения взаимодействия образца с термопарой (рис.5). Небольшие перегибы на диффе-

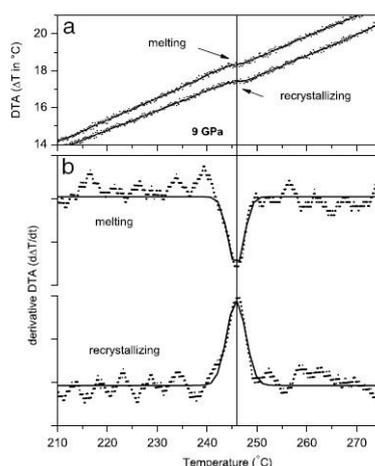


Рис.5. ДТА сигналы (а) и производная ДТА сигналов (б) лития при 9 ГПа [24].

ренциальных кривых идентифицировали дифференцированием сглаженного дифференциального сигнала, что позволило получить четкие пики, соответствующие максимальной скорости изменения разности температуры. Экспериментальные данные в координатах давление/температура (P-T), приведены на рис. 6.

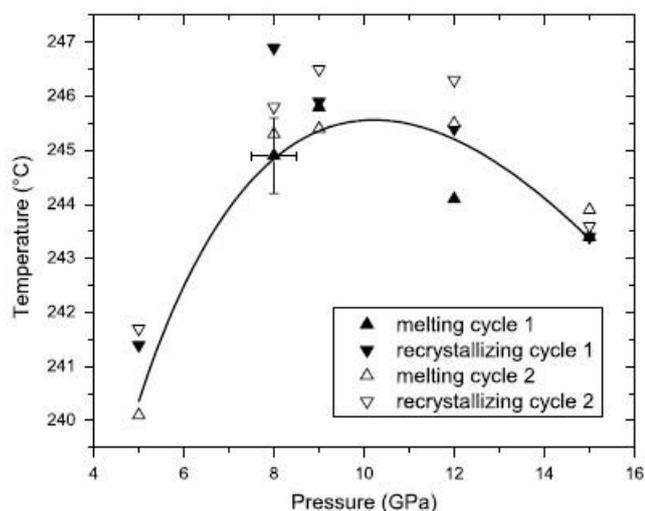


Рис.6. Экспериментальные ДТА производные температур плавления и рекристаллизации лития, полученные в ходе двух термических циклов, согласованные с данными точек плавления. Погрешности значений давления (0.5 ГПа) и температуры (0.7 °С) показаны для одной точки [24].

Полученные результаты в сравнении с предыдущими и теоретическими предположениями о фазовой диаграмме, показаны на рис. 7.

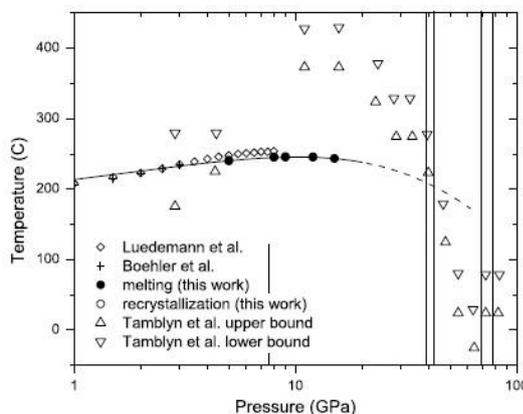


Рис.7. Экспериментальные данные плавления лития и известные экспериментальными результаты и теоретические расчеты [24].

Данные о барическом сдвиге температуры плавления, полученные в данной работе, ниже на 8 градусов ранее опубликованных, что связывали [24] с температурными градиентами вблизи камеры образца. Выделения тепла, связанного с фазовым переходом ОЦК-ГЦК первого рода не наблюдали на ДТА сигнале в использованном диапазоне давлений или температур, что может быть связано с незначительным тепловым эффектом этого фазового превращения.

Отсутствие отклонений при 7,5 ГПа (низкотемпературный фазовый переход твердое-твердое) в измеренных кривых плавления указывает на то, что ОЦК-ГЦК фазовая граница лития может быть сдвинута в область более высоких давлений при высоких температурах. Максимум температуры плавления лития наблюдали вблизи области существования ОЦК фазы, аналогично натрию.

При изучении фазовых превращений в сурьме при высоких давлениях использовали тороидальную механическую схему генерации давления [25]. В экспериментах применяли две модификации методики, с исследуемым объемом 0.7 см^3 и давлением до 9 ГПа, и объемом 2 см^3 и давлением до 6 ГПа. При реализации методики ДТА при высоком давлении использовали образцы с размерами $2 \times 2 \times 1.5 \text{ мм}^3$ в танталовой фольге. Для регистрации температуры хромель-алюмелевую термопару приваривали к танталовой фольге. Измерения проводили со скоростями нагрева/охлаждения $0.5\text{-}1 \text{ К/с}$ в температурном интервале до $620 \text{ }^\circ\text{C}$. Исследования показали снижение температуры плавления Sb, практически линейное, в диапазоне давлений от 3 до 5 ГПа, с минимальным значением $612 \text{ }^\circ\text{C}$ при 3 ГПа, и максимальным до $\sim 560 \text{ }^\circ\text{C}$ при 5 ГПа, откуда следует барический коэффициент температуры плавления сурьмы $dT_{\text{пл}}/dP = -0.026 \text{ К/МПа}$. В рамках проведенного исследования по результатам определения температур фазовых превращений методом измерения термоЭДС, электрического сопротивления и дифференциального термического анализа, построена P-T диаграмма Sb, и определены координаты тройной точки существования фаз Sb I – Sb III – жидкость при $\sim 590 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $\sim 5.4 \text{ ГПа}$.

Последовательность химических реакций при нагреве при высоком давлении, и их влияния на hBN-cBN (гексагональный BN-кубический BN) фазовый переход в BN-Mg₃N₂ изучали, используя методику ДТА и РФА в диапазоне давлений от 3,0 до 8,0 ГПа и температуре до 1900 К [26]. В ходе работ установили, что последовательность образования промежуточных соединений Mg₃BN₃ (фаза высокого давления) и Mg₃B₂N₄ зависит от

мольных соотношений гексагонального нитрида бора (hBN) и Mg_3N_2 , и от значений P-T. На рис. 8 показаны результаты ДТА экспериментов. В области образования кубиче-

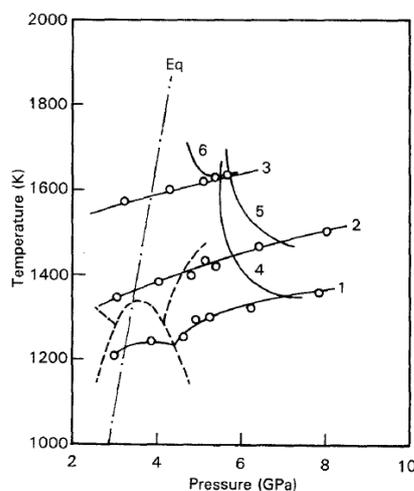


Рис.8. P-T диаграмма двойной системы BN- Mg_3N_2 . Линии 1, 2 и 3 относятся к Mg_3N_2 -hBN, Mg_3BN_3 -hBN и $Mg_3B_2N_4$ -hBN эвтектикам, соответственно. Линии 4, 5 и 6 показывают нижние температурные пределы образования cBN, по более ранним работам. Пунктирные линии относятся к фазовой диаграмме Mg_3N_2 . Eq - линия равновесия между hBN и cBN [26].

ского нитрида бора (cBN), в системе установлено три метастабильные эвтектики, в частности Mg_3N_2 -hBN, Mg_3BN_3 -hBN и $Mg_3B_2N_4$ -hBN, при этом температуры эвтектик не зависели от давления. Разница в температурах начала образования cBN определяется кристаллизацией кубического нитрида бора из различных эвтектических расплавов. Исследования показали, что физико-химические процессы в двойной системе BN- Mg_3N_2 при высоком давлении и температуре включают: образование промежуточных соединений Mg_3BN_3 и $Mg_3B_2N_4$, взаимодействие соединений друг с другом и с hBN, а также полиморфные переходы, в том числе взаимодействия с cBN. Наличие этих превращений создает трудности в интерпретации тепловых эффектов, наблюдаемых с помощью ДТА. Ввиду этого, процессы образования веществ, происходящие в системе при нагревании под давлением, характеризовались авторами [26] в основном по результатам экспериментов по изучению структуры образовавшихся веществ после закалки.

Для определения температурного интервала образования кубического нитрида бора (сBN), использовали синхротронный рентгенофазовый анализ при высоких (до 5,3 ГПа) давлениях и температурах [27]. Синтез проводили из смесей гексагонального нитрида бора (hBN) и нитрида лития Li_3N . Для исследований готовой смеси hBN и Li_3N , образцы размещали в установке высокого давления с наковальнями. Процесс исследования состоял в ступенчатом нагреве образца при давлении 5,3-6,3 ГПа с шагом 50 К, выдержкой при этих температурах в течение 2-5 мин, во время которых проводили рентгеновские измерения. В ходе этих экспериментов установили появление фазы высокого давления Li_3BN_2 . Это соединение при температуре перитектики 1620 К плавилось по эвтектической реакции $\text{Li}_3\text{N} + \text{Li}_3\text{BN}_2(\text{O}) \rightleftharpoons \text{L}$. В этих экспериментах установили также температуру образования кубического нитрида бора при 1670 ± 50 К и давлении 5,3-6,3 ГПа при кристаллизации из пересыщенного расплава. Полученные результаты, вообще говоря, являются одной из разновидностей термического анализа, в котором регистрацию момента образования фазы кBN проводили с помощью рентгенофазового анализа.

Основной целью работы [28] являлось получение данных ДТА ВД уплотненного порошка интерметаллида MgB_2 , обладающего переходом в сверхпроводящее состояние при 39 К. При выращивании кристаллов в качестве среды, создающей давление, использовали аргон с 4 об.% гидразина. В качестве материалов тигля использовали SiC и BN. Эксперимент проводили при давлении 0.8 ГПа и температуре 1460 °С в течение 4 ч с последующим охлаждением со скоростью 20 °С/сек. По результатам рентгеноструктурного анализа материала выяснили, что расплавленный MgB_2 и его пары взаимодействуют с поверхностью SiC тигля, в результате чего получали фазы Mg_2Si , MgB_2 , Mg_2SiO_4 , MgO, SiC и другие схожие соединения. Микрочастицы MgB_2 и MgB_4 растворялись в расплаве. Кристаллы, полученные в BN тигле, были намного крупнее, чем полученные

в SiC. Наблюдали отдельные крупные кристаллы MgV_2 и сравнимые по размерам кристаллы MgV_4 .

ДТА ВД проводили при давлении 0.6 ГПа, со скоростью нагрева 33 °С/мин и выдержкой 0.5 часа. Применяли три термопары: T1 погружали в уплотненный MgV , а эталонные термопары T2 и T3 регистрировали температуру Al_2O_3 . Результаты ДТА представлены на рис. 9. Температура плавления

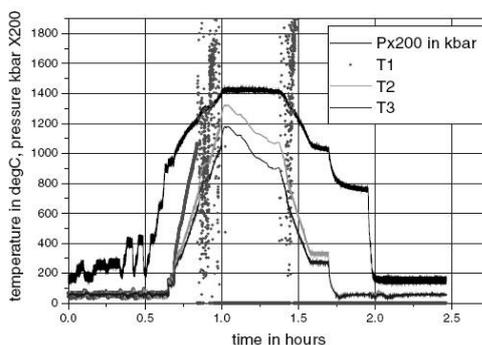


Рис.9. ДТА кривые, полученные при анализе порошка MgV_2 при высоком газовом давлении [28].

MgV_2 по данным [28] составляла 1080 °С. В этот момент наблюдали дополнительный рост давления на 5-6 МПа, что связывали с распадом MgV_2 с выделением паров Mg. Далее происходила стабилизация давления, указывающая на образование MgV_4 фазы, стабильной в этих условиях. Практически симметрично обратное явление наблюдалось при охлаждении. Рассматривая эти результаты, следует отметить невысокое качество ДТА эксперимента при высоком давлении аргона. Высокий уровень шумов резко осложняет получение достоверных данных о температурах превращений MgV_2 и MgV_4 при высоких давлениях и температурах.

Раздел I.2. Фазовые превращения в двойных сплавах при высоких давлениях и температурах.

I.2.1. Фазовые превращения T→Ж→T при высоких давлениях

Применяя методику механической генерации высокого давления с помощью наковален, в [29] получены результаты исследования фазовых

равновесий в бинарных сплавах Al-Si с содержанием кремния 1.1; 2.5; 3.7; 7.0; 11.4 и 14.9 ат. %. Регистрацию фазовых переходов первого рода проводили, измеряя электрическое сопротивление образцов. В ходе экспериментов давление в образце поддерживали постоянным, равным 2,8 ГПа, и проводили запись электрического сопротивления в зависимости от температуры. На типичной кривой $R=f(T)|_p$ достаточно отчетливо регистрировали линейное возрастание сопротивления от комнатной температуры до температуры начала твердофазного растворения кремния в алюминии. Этот процесс отражался на кривой переходом от практически линейного роста сопротивления к его постоянному значению. При этом перегиб кривой при переходе от линейного роста к постоянному значению принимали за начало процесса растворения Si в (Al). При дальнейшем росте температуры регистрировали переход от близкого к постоянному значению сопротивления к его резкому возрастанию, и этот перегиб связывали с началом процесса плавления сплава. После завершения участка резкого возрастания, кривая $R=f(T)|_p$ резко изменяла наклон, переходя в область незначительного роста с температурой. Этот перегиб связывали [29] с достижением температуры ликвидуса. Таким образом, были исследованы все шесть бинарных сплавов Al-Si, и построен фрагмент фазовой диаграммы Al-Si в богатой алюминием области (рис. 10).

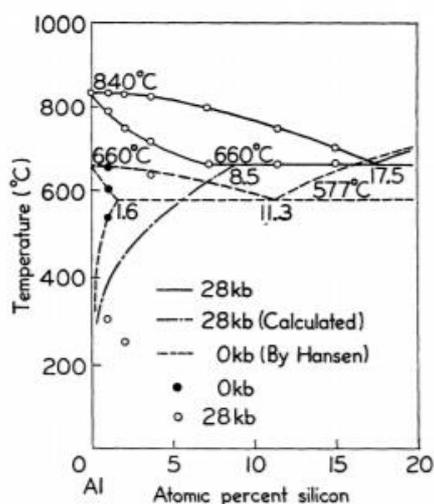


Рис.10. Фазовая диаграмма системы Al-Si и расчетная растворимость при 28 кбар [29].

Отметим, что использованная методика позволила достаточно надежно установить температуру солидуса и ликвидуса, однако экспериментальные данные о твердофазной растворимости при высоком давлении оказались с повышенным разбросом. По этой причине авторы проводили термодинамический расчет кривой солвус, совмещенной с экспериментальными данными. Из полученных результатов следует, что ликвидус системы при 2,8 ГПа повышается на ~ 220 °С, а температура эвтектики возрастает на ~ 83 °С, что приводит к барическим коэффициентам температур ликвидуса и солидуса $dT_L/dP = 0,064$ К/МПа и $dT_S/dP = 0,03$ К/МПа. Расчетные данные температуры солвус в области малых концентраций кремния показали существенное снижение этой температуры с давлением. Растворимость кремния по экспериментальным и расчетным данным, возрастает до 8,5 ат.% при 660 °С и 2,8 ГПа. Состав эвтектики также существенно возрастает до 17,5 ат.% Si.

В [30] изучали сплавы системы Al–Si с концентрацией Si до 15 ат.% при высоком давлении 54 кбар, которое создавали в установке с кубическими наковальнями. Ликвидус, солидус и солвус сплавов определяли 4-зондовым методом. Установили, что предел растворимости Si в Al увеличился до 15 ат.% при 54 кбар по сравнению с 1,59 ат.% при 0,1 МПа. По результатам РСА, кремний был полностью растворен в алюминии в твердом состоянии. При этом удельное сопротивление сплава увеличивалось. Сплав, обработанный высоким давлением, обладал более высокими прочностными свойствами при 0,1 МПа по сравнению с обычными двухфазными сплавами.

Для исследования микроструктуры сплава Al-26,6 вес.% Si использовали механическую систему с шестью наковальнями для генерации давлений до 5,5 ГПа [31]. Исходный сплав синтезировали сплавлением высокочистых Al (99,999 %) и Si (99,999 %). Образцы помещали в рабочую ячейку установки высокого давления DC-29C, в которой средой для передачи давлений служил пирофиллит. Вначале создавали давление в 3 ГПа для

уплотнения пирофиллита, и затем поднимали давление до 5,5 ГПа, а температуру до 1200 °С для достижения температуры плавления сплава данного состава. В работе достаточно подробно изучена микроструктура исходного сплава, и проведен анализ наблюдаемых изменений для сплава, затвердевшего при 5,5 ГПа. Авторы установили, что в микроструктуре сплава присутствуют дендриты первичного алюминия, несмотря на заэвтектический состав. Одновременно с первичными дендритами α -фазы, в объеме находились также кристаллы первичного кремния (β -фазы), которые не наблюдаются при кристаллизации двойных силуминов при атмосферном давлении. Анализируется процесс образования зародышей критического размера в расплаве с учетом поверхностной энергии. Окончательный вид выражения для энергии образования ГЦК зародыша критического размера с учетом барического фактора имеет вид [31]:

$$\Delta G^* = 32\sigma^3 \left[\frac{dT}{\rho \Delta T (V_2 - V_1) dP} \right]^2 \quad (5)$$

где σ – поверхностное натяжение, ρ – плотность расплава, V_2 – плотность кристалла, V_1 – плотность расплава, T – температура, P – давление.

Авторы [31] приводят фазовые диаграммы для системы Al-Si при давлениях $1 \cdot 10^{-4}$ ГПа (атмосферное), 1, 2.5 и 5 ГПа. Из этих диаграмм следует, что с давлением эвтектическая точка в системе далеко сдвигается в сторону кремния, и при 5,5 ГПа содержание кремния в сплаве достигает 30 вес.% (12,2 вес.% при атмосферном давлении). В связи с этим исходный заэвтектический сплав при высоком давлении кристаллизуется как доэвтектический, чем, по-видимому, можно объяснить наличие первичных кристаллов кремния в микроструктуре. Проведенный анализ содержания кремния в твердом растворе на основе алюминия показал его содержание ~22,4 вес.%, что согласуется с другими результатами исследований системы Al-Si при высоких давлениях [31]. Однако, приведенное авторами

содержание алюминия в кремнии (37,6 вес.%), по-видимому, требует уточнения, так как на приведенной в работе микроструктуре анализируемые кремнийсодержащие области состоят из ультрадисперсных частиц с включениями α -фазы.

Исследовали влияние баротермической обработки на фазовые превращения и механические свойства двухфазного сплава Mg–7% масс. Li в диапазоне температур от 450 до 1150⁰С, после чего из него изготавливали образцы диаметром 10 мм и высотой 8 мм [32]. Образцы заворачивали в фольгу из тантала и устанавливали в тигель из нитрида бора. Давление (4 ГПа) прикладывали до нагревания образцов, а затем образцы нагревали до различных температур от 450 до 1150 °С и выдерживали при этих температурах в течение 120 мин. Охлаждение проводили в режиме закаливания до комнатной температуры перед снятием давления. После проведения БТО проводили термическую обработку при 200 °С в течение 5 мин для устранения остаточных напряжений. Твердость и предел прочности при растяжении сплава были значительно улучшены. По данным металлографического анализа, БТО приводит к фазовым превращениям из ОЦК-Li₃Mg₇ в ГПУ фазу, и ГПУ-Li₃Mg₁₇ в ГПУ-Li_{0,92}Mg_{4,08}. Установленное повышение механических свойств в основном связано с уменьшением содержания ОЦК-фазы Li₃Mg₇ и формированием двойников, индуцированных давлением, в ГПУ- Li_{0,92}Mg_{4,08} фазе. Кривые HV и RH резко возрастают, а затем уменьшаются с ростом температуры обработки, при максимальных значениях твердости для температуры БТО 700 °С, при этом твердость возрастает почти в два раза по сравнению с необработанными

образцами. В соответствии с кривыми напряжение–деформация (рис. 11), по

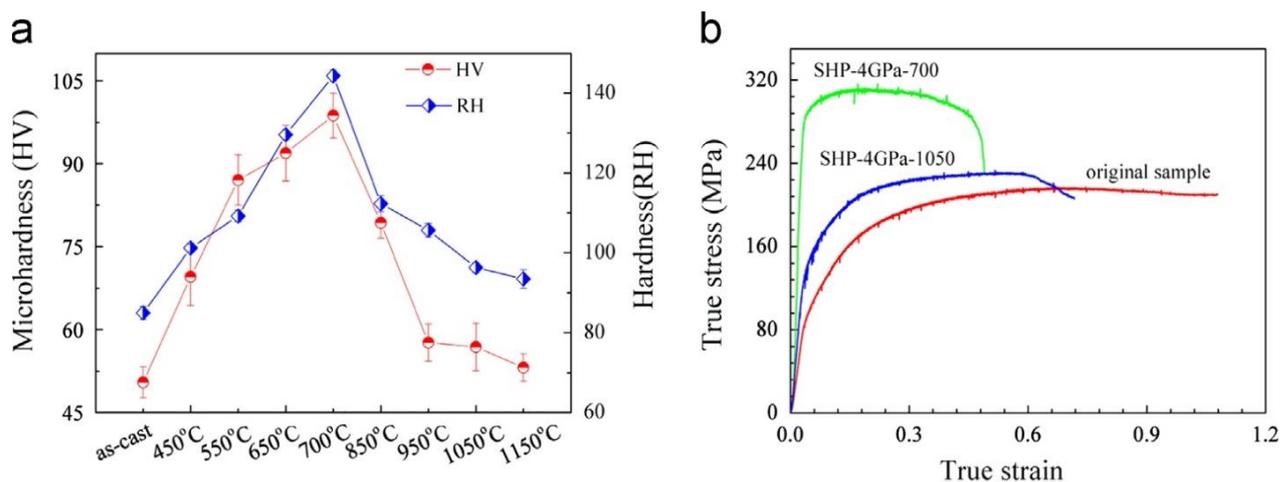


Рис.11. (а) Влияние сверхвысокого давления на микротвердость и твердость по Роквеллу сплава Mg–7% масс. Li; (б) кривые деформации на сжатие необработанных, и обработанных при 4 ГПа–700 и 4 ГПа–1050 образцов Mg–7% масс. Li при комнатной температуре [32].

сравнению с исходными образцами необработанных сплавов Mg–7Li установлен низкий предел текучести при высокой равномерной деформации. После БТО при 700 °С, предел текучести и предел прочности на сжатие были заметно улучшены до значений 286 МПа и 311 МПа, соответственно. При увеличении температуры обработки до 1050 °С, деформация при разрыве была восстановлена на 70 %, и сплав показал твердость, аналогичную литому сплаву. Из полученных результатов следует, что обработка сверхвысокими давлениями является эффективным подходом для улучшения механических свойств исходных двухфазных Mg–Li сплавов, состоящих преимущественно из α и β фаз.

Дифференциальный баротермический анализ в среде сжатого аргона применяли для изучения фазовых превращений в доэвтектическом двойном сплаве Al-1 ат.% Ni [33]. В ходе исследований определяли микроструктуру сплава в исходном после синтеза состоянии, во время которого установили высокую степень микропористости сплава, связанную с условиями неравновесной кристаллизации. При баротермографии сплава в диапазоне температур до 750 °С и давлений до 100 МПа получили баротермограммы нагрева и охлаждения при скоростях нагрева/охлаждения 10 град./мин.

Приведенные в [33] термограммы характеризовались достаточно высоким уровнем шумов, однако температуры солидуса и ликвидуса при высоком давлении удавалось определить. В частности температура солидуса двойного сплава Al-1 ат.%Ni повышалась до 645 °С (+5°С по сравнению с данными при атмосферном давлении), а температура ликвидуса возрастала до 666 °С по кривой нагрева, что выше значения при атмосферном давлении на 14 °С ($t_L^{\text{атм}}=652$ °С). По данным баротермического анализа, в двойном сплаве при высоком давлении ~ 100 МПа происходило растворение никеля в алюминиевой матрице, с началом твердофазной реакции при 620 °С (по кривой нагрева). По незначительному перегибу на дифференциальной кривой охлаждения определяли температуру начала распада твердого раствора на основе алюминия с образованием частиц интерметаллида NiAl₃. Металлографическим анализом установили [33], что микроструктура сплава существенно огрубляется при кристаллизации в ячейке ДБА при давлении 100 МПа. Это обстоятельство, однако, в основном определяется не приложенным давлением, а условиями зародышеобразования в расплаве, небольшой скоростью охлаждения кристаллизуемого образца, и минимальным градиентом температуры в кристаллизуемом минислитке. Микротвердость по Виккерсу твердого раствора (Al) в закристаллизованном при высоком давлении двойного сплава образце понижалась с 370 до 300 МПа, что, как полагают авторы, связано со значительным укрупнением кристаллов первичного алюминия в сплаве, затвердевшем при высоком давлении, и минимальном участии частиц интерметаллида при определении микротвердости. Для обоих фазовых составляющих (алюминия и NiAl₃) рентгеноструктурным анализом установили увеличение параметров кристаллических решеток.

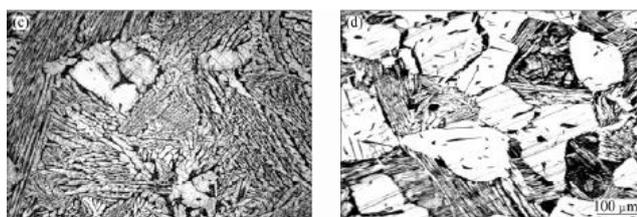
Аналогично [33], в работе [34] изложены результаты баротермографического исследования эвтектического двойного сплава Al-2.7 ат.%Ni. Используя методику дифференциального баротермического анализа, получали данные по температуре плавления/кристаллизации при давлении

сжатого аргона ~ 100 МПа, о поведении микропор, микроструктуре, микротвердости и постоянных кристаллических решеток структурных составляющих сплава. По данным ДБА, плавление и кристаллизация сплава происходили при температуре 646 °С, с увеличением на 6 °С по сравнению с канонической диаграммой состояния [2]. Отличительной особенностью полученных результатов можно считать стадию твердофазного растворения никеля в (Al), которая начинается (по кривой нагрева) при 626 °С. В микроструктуре сплава, закристаллизованного при давлении 100 МПа, наблюдали бимодальное распределение по размерам частиц интерметаллида $NiAl_3$ с крупными полиэдрическими и сфероидальными частицами. Полиэдрические частицы при этом образовывались в процессе кристаллизации расплава, а мелкие сфероидальные возникали при распаде пересыщенного твердого раствора в процессе твердофазного превращения [34]. Постоянная ГЦК решетки алюминия несколько уменьшалась по сравнению с табличными данными, а в орторомбической решетке $NiAl_3$ параметры «а» и «b» уменьшались, а «с» увеличивался, с уменьшением объема элементарной ячейки.

Фазовые превращения при повышенном давлении аргона исследовали в заэвтектическом сплаве Al-10 ат.%Ni с использованием методики дифференциального баротермического анализа [35] в качестве основного экспериментального метода. В микроструктуре исходного двойного сплава Al-10 ат.%Ni фиксировали достаточно крупные, порядка 10 мкм, частицы интерметаллида $NiAl_3$, локализованные в междендритных пространствах алюминиевой матрицы, в которой отмечали наличие высокой пористости усадочного характера, связанной с условиями неравновесной кристаллизации синтезированного сплава. Отмечали высокий уровень шумов дифференциального сигнала. При анализе кривой нагрева небольшой спад эндотермического пика при 622 °С связывали с твердофазной реакцией растворения частиц $NiAl_3$. Начало перехода Ж-Т (солидус) происходит при 635 °С, что на 5 °С ниже температуры эвтектики Al- Al_3Ni по данным

канонической равновесной диаграммы состояния Al-Ni. Окончательный переход в жидкую фазу, по данным ДБА, происходил в бинарном сплаве при 792 °С (при 100 МПа), что на 8 °С ниже канонических данных. Рассматривая ДБА-кривую охлаждения, температуру ликвидуса определяли равной 786 °С (на 14 °С ниже температуры ликвидуса по каноническим данным) [2]. К особенностям баротермограммы охлаждения следует отнести небольшой эндотермический пик с началом превращения при 672 °С, который находится в жидкотвердой области существования $\text{NiAl}_3(\text{тв}) + \text{Al}(\text{ж})$, что авторы [35] связывают с выделением фракции интерметаллида NiAl_3 . Кристаллизация эвтектики $\text{Al} + \text{NiAl}_3$ начинается при высоком давлении при 635 °С, что практически совпадает с началом плавления эвтектики по кривой нагрева. Микроструктура сплава после плавления и кристаллизации существенно огрубляется с образованием бимодальной по размерам частиц структуры. При этом крупные частицы обладали размером $\sim 70\text{-}80$ мкм, а размеры кристаллов мелкой фракции находились в пределах единиц микрометров. Пористость в затвердевшем при высоком давлении сплава оставалась практически неизменной. Микротвердость по Виккерсу сплава достигала 390 МПа. Постоянные кристаллических решеток (Al) и NiAl_3 увеличивались после цикла баротермографии с соответствующим увеличением объемов элементарных ячеек. В исследованном сплаве после плавления и кристаллизации отмечали появление слабых магнитных свойств, однако причина появления этого эффекта авторами [35] не обсуждается.

При методическом подходе, применявшемся в [33-35], фазовые превращения при давлении 100 МПа сжатого аргона, в сплаве Al-15 ат.%Ni изучены в [36]. Исходный пористый сплав со средним размером пор 0.8-0.9 мкм и со значительным содержанием интерметаллида NiAl_3 исследовали методом баротермографии, металлографии и рентгеноструктурным анализом. На ДБА-кривой при 100 МПа определяли твердофазное превращение растворения NiAl_3 в алюминиевой матрице при 600 °С, а начало плавления эвтектики Al- NiAl_3 (солидус) начиналось при 630 °С. На сложном



В

Г

Рис.12. Микроструктуры сплавов системы Cu-Zn: а - исходный сплав; б - после обработки давлениями 1 ГПа; в - 3 ГПа; г - 5 ГПа [37].

изображены микроструктуры сплава до и после обработки давлениями. Значительная часть грубых до обработки зерен сплава после обработки приобрела игловидную морфологию с неупорядоченным распределением. С увеличением давления число зерен возрастает, а затем уменьшается. В структуре после обработки давлением 3 ГПа отмечали наибольшее число мелких игловидных зерен, имеющих размер 3-6 мкм, с объемной долей 78,7 % [37]. Далее по данным рентгеновского анализа и на основании теоретических расчетов выводили уравнение, по которому происходит образование зерен. При анализе влияния переменных на скорость роста зерен было найдено, что оптимальное давление, которое замедляет образование новых зерен, составляет 3 ГПа. На ДСК кривых (рис. 13) наблюдали эндотермический пик в области темпера-

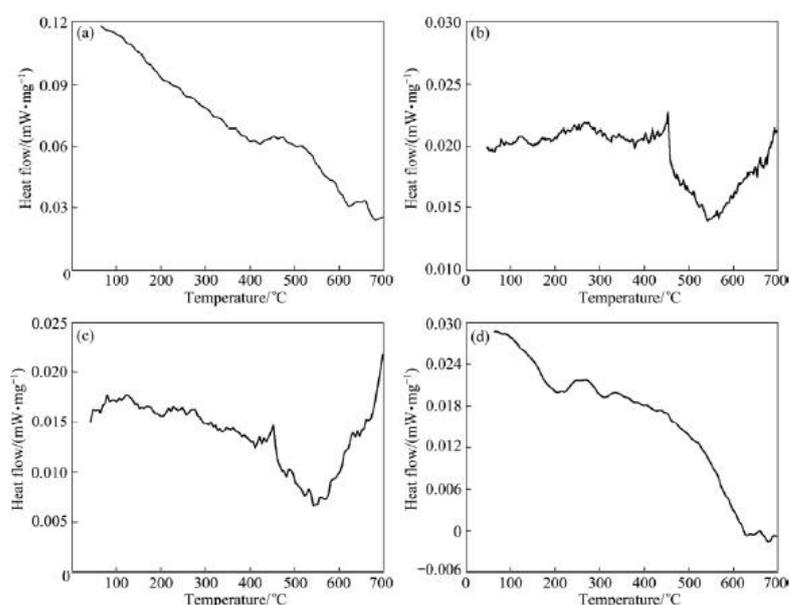


Рис.13. ДСК кривые сплавов системы Cu-Zn до и после обработки различными давлениями: а - исходный; б - 1 ГПа; с – 3 ГПа; d – 5 ГПа [37].

тур 442-460 °С, который связывали с фазовым переходом $\beta' \rightarrow \beta$ в твердом состоянии. Также отмечено, что кривые при 1 и 3 ГПа (рис. 13b, 13c) имеют схожий характер. После обработки давлением КТР сначала увеличивается (рис. 14) и потом, достигнув максимума, уменьшается с ростом температуры.

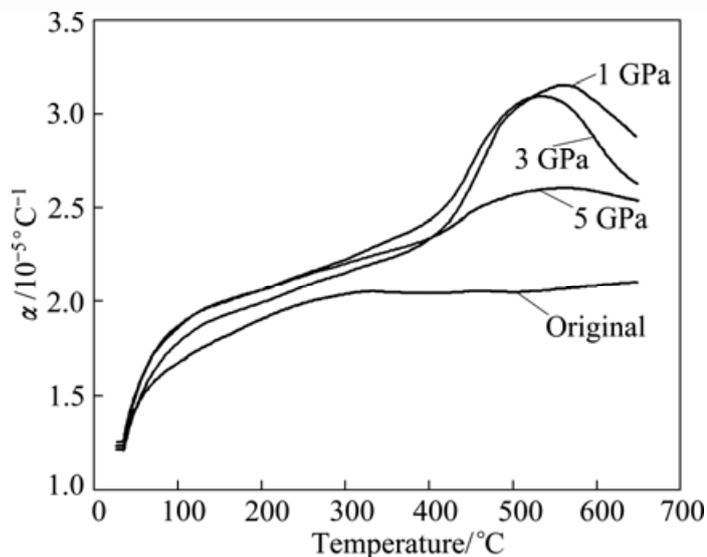


Рис.14. Зависимость КТР Cu-Zn сплавов от температуры [37].

Амплитуда пика уменьшается с ростом прилагаемого давления, в то же время кривая КТР после обработки при 5 ГПа близка по характеру к кривой КТР для исходного сплава. Коэффициент теплового расширения Cu-Zn сплава после обработки давлением 1 ГПа достигает максимальной величины ($3.16 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) при 561 °С, что на 52,4 % превышает значения КТР исходного сплава при той же температуре. Авторы [37] связывали изменение КТР с рядом факторов, в частности, с наличием пор, внутренних напряжений, фазовых переходов и микроструктурой. Таким образом, обработка высоким давлением может существенно снижать размер зерна сплавов системы Cu-Zn. Барическая обработка сплавов в системе Cu-Zn приводит к температурной зависимости коэффициента термического расширения с максимальным значением для давления обработки 3 ГПа.

Исследован процесс борирования сплава Mg–7 масс.% Y при высоком давлении [38] с образованием в нем упрочняющей фазы YB_{12} . Слиток состава Mg–7 масс.% Y получали методикой зонной кристаллизации. Из слитка

получали образцы диаметром 10 мм и высотой 8 мм. Образцы приводили в контакт с пластинами чистого бора толщиной 1 мм, оборачивали Та фольгой и помещали в тигель из нитрида бора в установку с кубическими наковальнями. Давление 7 ГПа прикладывали до нагревания образцов. Образцы нагревали при температурах 800 °С, 1000 °С и 1200 °С в течение 120 мин. После этого образцы закаливали до комнатной температуры перед снятием давления. Все образцы после борирования нагревали до 150 °С в течение 5 мин для удаления термических напряжений перед старением. Искусственное старение проводили при температуре 220 °С. На рентгенограммах образцов до обработки присутствовали только пики Mg, а после борирования при высоком давлении наблюдали пики YB_{12} . На микроструктуре образца после обработки видны наноразмерные частицы со средним диаметром 9 нм (рис. 15), расположенные

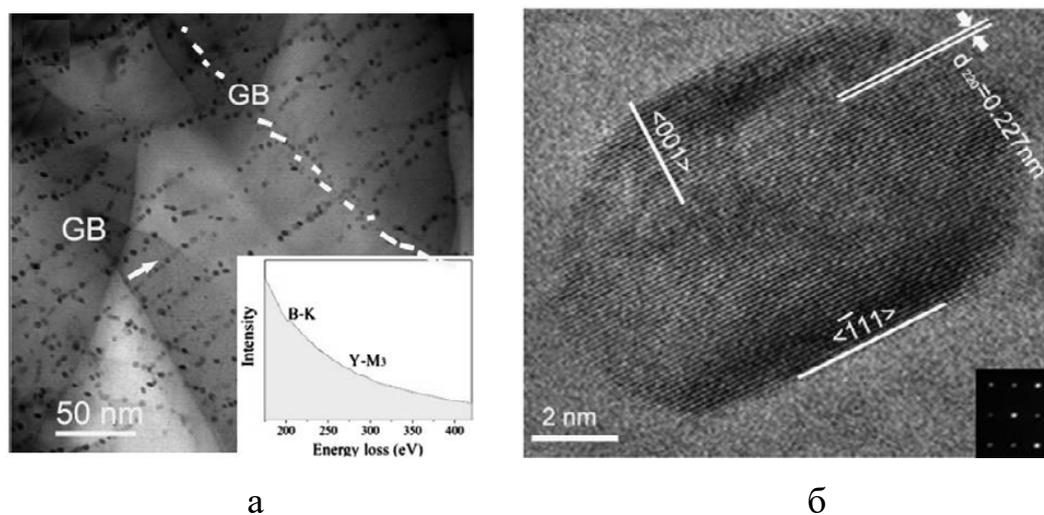


Рис.15. а - ПЭМ-микроструктура образца после борирования при температуре 800 °С и давлении 7 ГПа, б - частица YB_{12} вдоль плоскости [100] [38].

по границам зерен. По результатам микрорентгеноспектрального анализа и рентгеноструктурного анализа авторы [38] установили принадлежность частиц к интерметаллиду YB_{12} . Как показано на рис. 16, твердость образца после

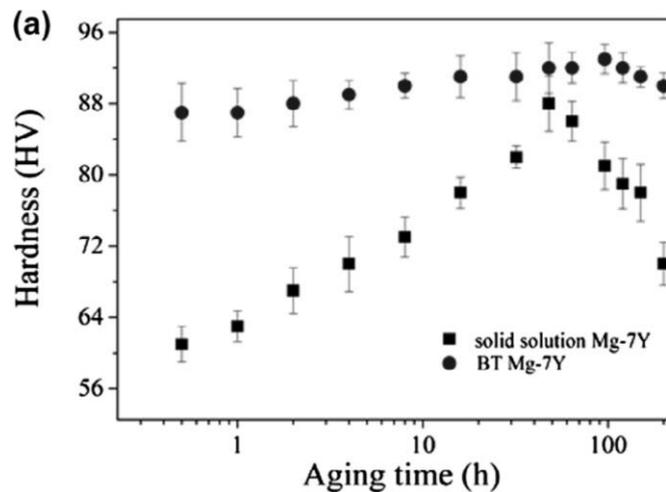


Рис.16. Кривые упрочнения при старении образцов до и после борирования при высоком давлении и температуре [38].

обработки повышается в $\sim 1,5$ раза. С увеличением времени старения твердость образца до обработки возрастает, пик значения твердости (85 HV) наблюдали после 48 часов обработки. При этом твердость образца после борирования при высоком давлении изменялась в диапазоне 87-92 HV на протяжении всего процесса старения. Таким образом, в результате борирования сплава Mg-7 масс.% Y при высоком давлении получили наноразмерную фазу YB_{12} , играющую важную роль в повышении твердости и механических свойств сплава.

1.2.2. Диффузионный метод построения фазовых бародиаграмм двойных систем

Исследование процессов диффузии в твердой фазе при высоких давлениях и температурах позволяет достаточно обоснованно проводить построение фазовых бародиаграмм. Для этого приводят в контакт диффузионную пару, в которой один образец является диффузантом, а во втором регистрируют концентрационный профиль после проведения диффузии при высоких температурах и давлениях одним из методов, часто с использованием электронно-зондового микроанализа.

Так в [39] определяли твердофазные растворимости Mn и Ti в Al при давлении 0,1 МПа и 2,1 ГПа электронно-зондовым микроанализом для

закаленных сплавов после отжига при известных температурах и давлениях. В качестве образцов служили гомогенизированные отливки из сплавов Al с 0.49 ат. % Mn, 0.98 ат. % Mn и 0.91 ат. % Ti. Слитки имели размеры 5 мм в высоту и 4 мм в диаметре. В ходе электронно-зондового исследования определяли концентрационные профили вблизи границ между выделениями интерметаллидных фаз и фазой (Al). При построении фазовых диаграмм использовали метод диффузионных пар для определения равновесных состояний. На рис. 17 показаны растворимости Mn и Ti в Al в твердом

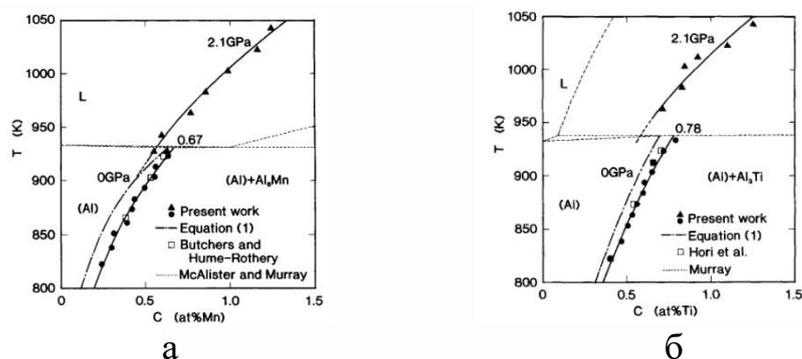


Рис.17. Растворимость Mn (а) и Ti (б) в Al в твердом состоянии при 0,1 МПа и 2,1 ГПа [39].

состоянии, определенные по данным граничных концентраций (Al) при 0.1 МПа и 2,1 ГПа.

Авторы [39] установили, что растворимость элементов в твердом состоянии при 2.1 ГПа выше, чем при давлении 0,1 МПа. В соответствии с рис. 16, растворимость 1.24 ат. % Mn при 1043 К и 2.1 ГПа приблизительно в 2 раза больше, чем максимальная растворимость 0.67 ат.% при 931 К и 0,1 МПа. Растворимость в твердом состоянии при более низких температурах не была получена ввиду уменьшения скорости диффузии Mn и Ti в Al при высоком давлении.

В работе [40] исследовали растворимость хрома в алюминии в твердом состоянии при высоких давлениях. Чистый алюминий (99.993 масс.% Al) и хром (99.99 масс.% Cr) сплавляли в тигле из корунда в печи сопротивления при атмосферном давлении, и отливали в форму из нержавеющей стали. Слиток состава Al-1.77 ат.% Cr помещали в ампулу из кремнезема,

заполненную аргоном при давлении 0,1 МПа и гомогенизировали при температуре 923 К в течении 114,5 часов. Цилиндрические образцы с размерами 5 мм в высоту 4 мм в диаметре помещали в ячейку установки с кубическими наковальнями, нагревали до температур отжига, находящихся в диапазоне от 923 К до 1023 К, выдерживали в течении времени отжига от 4 до 24 часов, и охлаждали до комнатной температуры в течение примерно 20 сек.

Интенсивности $\text{CrK}\alpha$ излучения (рис. 18) измеряли дисперсионным

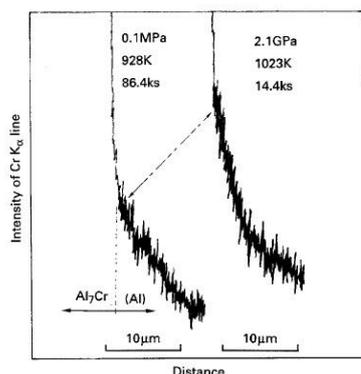


Рис.18. Профили концентрации на границе между Al_7Cr и алюминиевой фазой [40].

рентгеновским спектрометром и преобразовывали в концентрации хрома сравнением с образцами с известным содержанием Cr. Установили, что концентрация хрома на алюминиевой стороне границы раздела фаз при 2,1 ГПа и 1023 К выше, чем при 0,1 МПа и 928 К. В табл. 1 приведены температура, давление, время отжига, а также концентрации алюминия и хрома на алюминиевой стороне границы раздела фаз.

Таблица 1.

Температура, давление, время отжига и растворимость хрома в твердом состоянии в алюминиевой фазе [40]

Давление, МПа, ГПа	Температура, К	Время, часы	Концентрация Cr, ат.%
0.1	928	24	0.36
0.1	923	24	0.34
0.1	913	24	0.33
0.1	903	24	0.28
0.1	893	24	0.26
0.1	883	24	0.23
0.1	873	24	0.22
0.1	863	52	0.22
0.1	853	52	0.19
0.1	843	72	0.14
0.1	833	72	0.14
0.1	823	72	0.13
2.1	1023	4	0.92
2.1	1013	4	0.77
2.1	1003	8	0.72
2.1	983	8	0.67
2.1	963	8	0.60
2.1	943	16	0.56
2.1	923	24	0.54

Исследования показали, что температура перитектического превращения смещается в область более высоких температур при высоком давлении (рис. 19), а концентрация хрома достигает 0,5 ат. %.

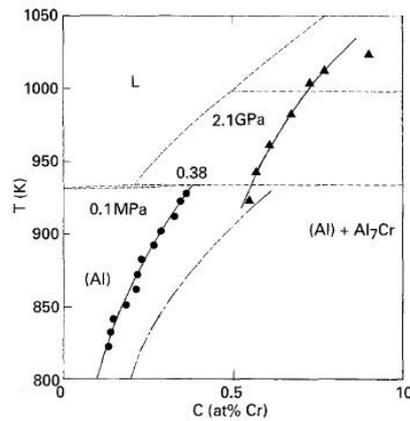


Рис.19. Растворимость хрома в твердом состоянии в алюминии при 0,1 МПа (●) и 2,1 ГПа (▲) [40].

В работе [41] проводили два эксперимента по изучению фазовой диаграммы системы Ti-Ni при давлениях 0,1 МПа и 2.2 ГПа. В качестве образцов использовали сплавы, содержащие 3.00, 4.87, 7.41, 11.81, 15.06, 33.63 и 39.68 ат.% Ni. Образцы для эксперимента при атмосферном давлении имели толщину 2 мм и поперечное сечение 3-5 мм². Диффузионные пары Ti, Ti-15.06 ат.% Ni и Ti-39.68 ат.% Ni использовали в качестве диффузионных пар в эксперименте при атмосферном давлении, а для эксперимента при высоком давлении образцы из Ti и Ti-Ni имели форму цилиндров диаметром 4 мм высотой 2,5 или 5 мм. Давление 2.2 ГПа генерировали механическим способом с помощью наковален (рис. 20).

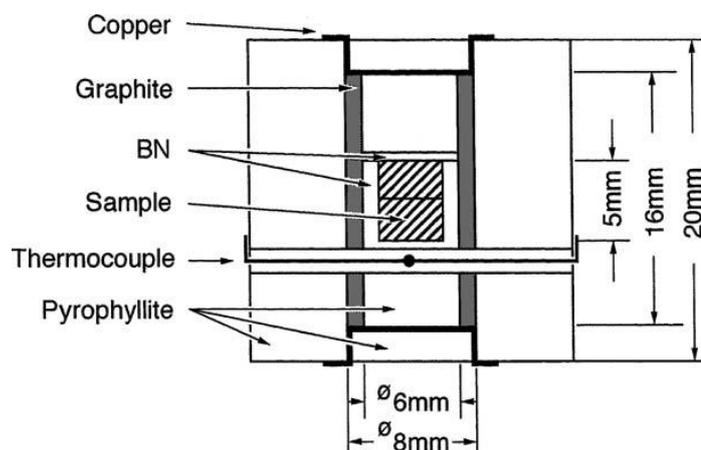


Рис.20. Ячейка высокого давления [41].

На рис. 21 изображены профили диффузии для пары Ti/Ti-15.06 ат.% Ni,

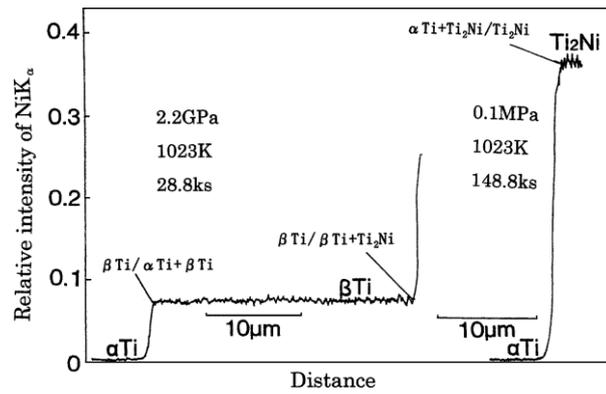


Рис.21. Диффузионные профили для пары Ti/Ti-15.06 ат.%Ni, отожженной в течение 148.8 кс при 1023 К и 0,1 МПа, и в течении 28.8 кс при 1023 К и 2.2 ГПа [41].

отожженной при 1023 К, сначала при 0,1 МПа, а затем при 2.2 ГПа. Установили, что во втором случае формируется β -Ti слой, который не наблюдали при 0,1 МПа, так как отжиг проводили при 1023 К, то есть ниже температуры эвтектидной реакции $\beta\text{Ti} \rightarrow \alpha\text{Ti} + \text{Ti}_2\text{Ni}$ при высоком давлении. Как отмечают авторы, это указывает на то, что фаза βTi стабилизируется при приложении давления 2.2 ГПа, что приводит к снижению температуры эвтектидной реакции.

На рис. 22 показана область, богатая Ti, двойной диаграммы Ti-Ni при

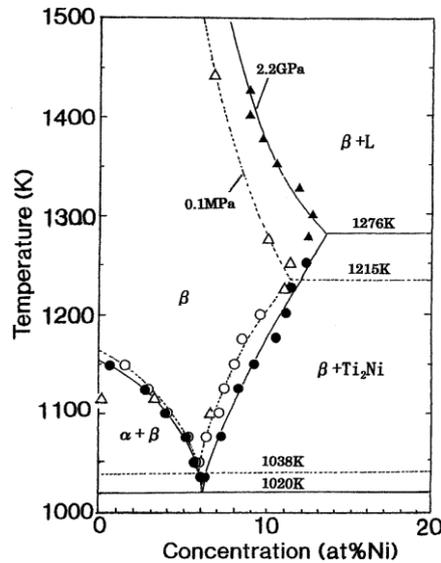


Рис.22. Фазовая диаграмма системы Ti-Ni при 0,1 МПа и 2,2 ГПа: (Δ), двухфазный сплав, отожженный при 0,1 МПа; (\blacktriangle), двухфазный сплав, отожженный при 2.2 ГПа; (\circ), диффузионная пара, отожженная при 0,1 МПа; (\bullet), диффузионная пара, отожженная при 2.2 ГПа [41].

0,1 МПа и 2,2 ГПа. Видно, что применение высокого давления (2.2 ГПа) сдвигает границы фаз $\alpha\text{-Ti} + \beta\text{-Ti}/\beta\text{-Ti}$ и $\beta\text{-Ti}/\beta\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{Ni}$ в области, богатые Ti и Ni примерно на 0.2 и 1 ат.% Ni, соответственно, с расширением $\beta\text{-Ti}$ области.

На основании данных о границах фаз $\alpha\text{-Ti} + \beta\text{-Ti}/\beta\text{-Ti}$ и $\beta\text{-Ti}/\beta\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{Ni}$ (рис. 22), эвтектоидная точка при 2.2 ГПа находится при 6 ат.% Ni и 1020 К. Содержание Ni в ней практически идентично значению при 0,1 МПа, полученному в настоящем исследовании. Полученная экстраполяцией эвтектоидная температура на 18 К ниже, а линия солидуса повышается на 50 К при 2.2 ГПа по сравнению с 0,1 МПа, а экстраполированная температура эвтектики на 61 К (1215 К). Максимальная растворимость Ni при 2,2 ГПа также выше, чем при 0,1 МПа (~13 ат.% Ni). Таким образом, высокое давление позволяет получить однофазные $\beta\text{-Ti}$ сплавы, содержащие более 10 ат.% Ni, которые не существуют в равновесном состоянии при 0.1 МПа [41].

В работе [42] авторы изучали богатую титаном часть фазовой диаграммы Ti-Fe при максимальном давлении 2.7 ГПа методом диффузионных реакций. Чистые металлы выплавляли в вакуумной печи, отжигали в вакууме при 1573 К для гомогенизации и затем подвергали холодной прокатке. Реакционные диффузионные пары для изучения влияния высокого давления имели размеры 4 мм в диаметре и 5 мм общей высотой и состояли из Fe и Ti дисков высотой 2.5 мм. Диффузионную пару покрывали смесью гексагонального нитрида бора и пирроферрита в качестве среды для передачи давления, и генерировали давление шестью кубическими наковальнями в ортогональных направлениях. Образец нагревали до 1623 К цилиндрическим резистивным графитовым нагревателем и проводили диффузионное взаимодействие. Концентрации железа и титана в образцах измеряли с помощью электронно-зондового микроанализа вдоль направления диффузии. На рис. 23 представлены профили концентрации железа как

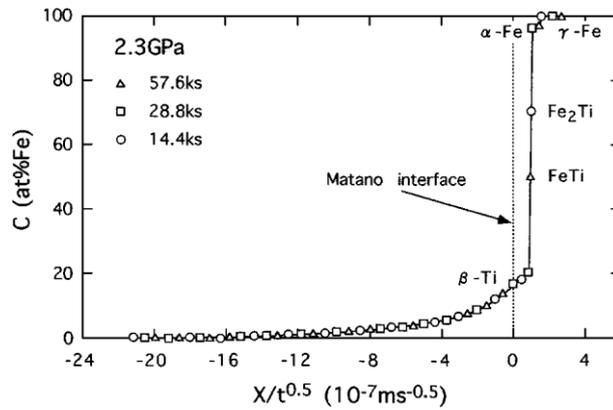


Рис.23. Профили концентрации железа как функции параметра Больцмана $X/t^{1/2}$ в реакционных диффузионных парах Ti/Fe, отожженных при 1173 К и 2.3 ГПа в течение 14.4, 28.8 и 57,6 кс [42].

функции параметра Больцмана $X/t^{1/2}$, где X - расстояние от межфазной границы раздела Матано и t - время реакции диффузионного отжига. Реакционные диффузионные пары отжигали при 1173 К и 2,0 ГПа в течение 14.4, 28.8 и 57,6 кс, и установили, что концентрационные профили железа находятся на одной кривой, то есть диффузионные процессы частично равновесны и границы раздела фаз концентрации железа можно принять как межфазную границу в фазовой диаграмме Ti-Fe. Из рис. 24 [42] видно, что в реакционных профилях диффузии для железа в Ti/Fe

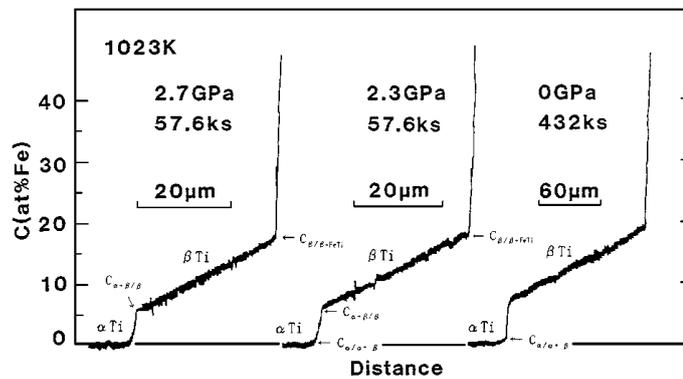


Рис.24. Профили концентрации железа в Fe-Ti реакционных диффузионных парах, отожженных при 1023 К при 0, 2.3 и 2.7 ГПа для 57.6 и 432 кс [42].

диффузионных парах, отожженных при 1023 К и 0, 2.3 и 2.7 ГПа при разных временных экспозициях, концентрация железа на границе раздела фаз $C_{\alpha+\beta}$ при 0 ГПа сдвигается в сторону снижения концентрации железа при высоком давлении, и $C_{\beta/\beta+FeTi}$ ведет себя аналогично при высоком давлении. По результатам СЭМ реакционной диффузионной пары Ti/Fe, отожженной при

1073 К 14.4 кс при 0 и 2.3 ГПа [42] следует, что продуктами диффузионной реакции при высоком давлении являются α -Ti, β -Ti, FeTi, Fe₂Ti и α -Fe фазы. В богатой титаном области фазовой диаграммы Ti-Fe при 0, 2,3 и 2,6 ГПа (рис. 25) фазовые границы α -Ti+ β -Ti/ β -Ti и β -Ti/ β -Ti+FeTi сдвигаются к более низким кон-

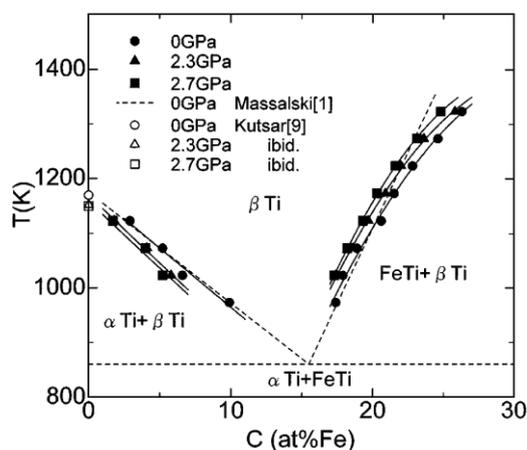


Рис.25. Богатая титаном область фазовой диаграммы Ti-Fe при 0, 2.3 и 2.7 ГПа [42].

центрациям железа при высоком давлении. Растворимость железа в α -Ti фазе $C_{\alpha/\alpha+\beta}$, вероятно, уменьшается при высоком давлении [42].

Изучали [43] фазовую диаграмму бинарной системы Ti-Co при высоком давлении. В аргоновой дуговой печи с медной футеровкой выплавляли сплавы на основе Ti с 2.45, 5.10, 7.59, 12.1 и 17.9 ат.% Co. Из полученных отливок вытачивали группы образцов площадью 5 мм² и высотой 2,5 мм и цилиндры диаметром 4 мм и высотой 2.5 мм. Образцы Ti и сплавов Ti-Co полировали, и соединяли в диффузионные пары и запаивали в SiO₂ трубки, заполненные аргоном при давлении 0,1 МПа. Затем образцы отжигали в вакууме при 1223 К в течение 48 часов для гомогенизации, и закаливали в воде со льдом. Диффузионные пары и образцы помещали в ячейку высокого давления и обрабатывали при давлениях 1.9 и 2.8 ГПа, создаваемым шестью наковальнями. Температуру контролировали в пределах 2 К при помощи Pt/Pt-13%Rh термопары. Образцы охлаждали со скоростью около 60 К/с в течение первых 10 сек.

На рис. 26 показан профиль диффузии, по которому оценивали измене-

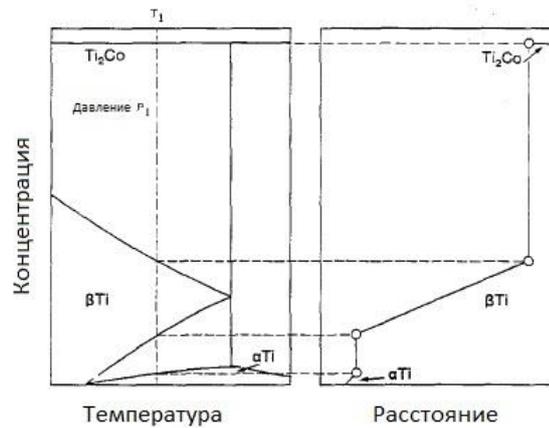


Рис.26. Схема для определения концентрации Со на границе раздела фаз профиля диффузии для диффузионной пары обработанной при постоянных температуре T_1 и давлении P_1 [43].

ния концентрации фазовых границ в диффузионных парах. Диффузионный профиль не сдвигался как функция параметра Больцмана, свидетельствует что [43] о сохранении концентрации межфазных границ в равновесном состоянии. Профиль диффузии Со и микроструктура диффузионной пары Ti-(Ti-17.9 ат.%Со), обработанной при 1123 К в течении 4 часов при 0 ГПа, показаны на рис. 27. На структуре различимы три фазы: α , β и Ti_2Co .

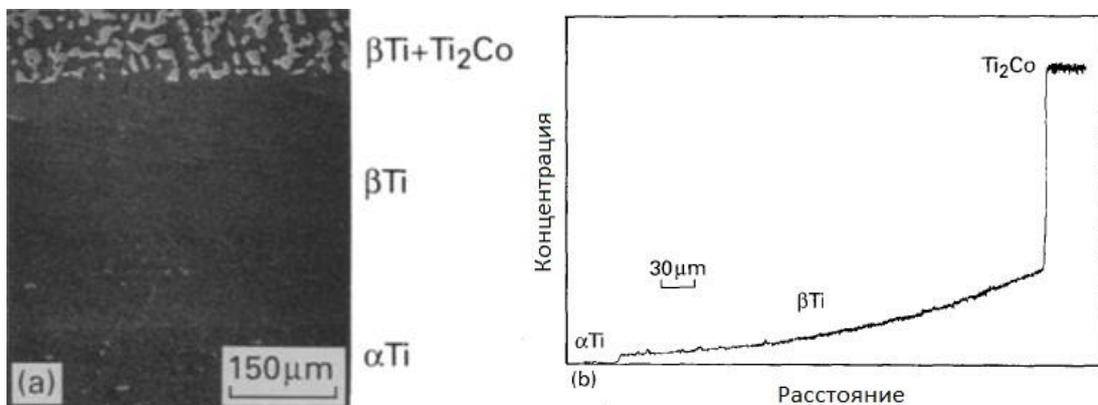


Рис.27. Микроструктура диффузионной пары Ti-(Ti-17.9 ат.%Со) (a), и концентрационный профиль диффузии Со (b) после отжига при 1123 К и атмосферном давлении [43].

На рис. 28 показаны профили концентрации Со диффузионной пары

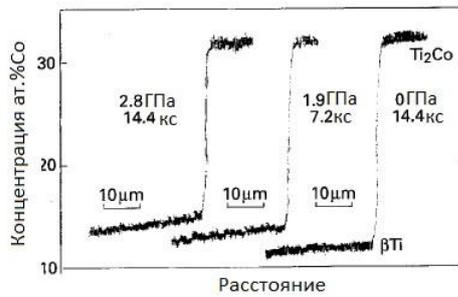


Рис.28. Профили концентрации Co в диффузионных парах Ti-(Ti-17.9 ат.% Co), обработанных при 1223 К в течение 2 или 4 часов при 0, 1.9 и 2.8 ГПа [43].

Ti-(Ti-17.9 ат.%Co), обработанной при температуре 1223 К и давлениях 0, 1.9 и 2.8 ГПа в течение 4, 2 и 4 часов, соответственно. Концентрация Co в β-фазе между β фазой и Ti₂Co увеличивается под воздействием высокого давления, при этом концентрация Co в Ti₂Co фазе между β и Ti₂Co постоянна при изменении давления. Зависимость концентрации Co в α- и β-фазе от давления после обработки при температуре 1073 К и давлениях 0, 1.9 и 2.8 ГПа в течении 8 часов показана на рис. 29. Концентрация Co на границе β-фазы

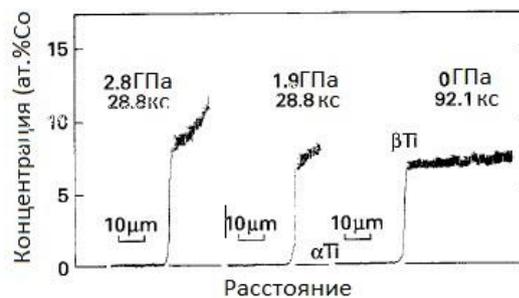


Рис.29. Профили концентрации Co в диффузионных парах Ti-(Ti-17.9 ат.%Co) обработанных при 973 К в течение 25,6 и 8 часов при 0, 1.9 и 2.8 ГПа [43].

между α- и β-фазами уменьшается при повышении давления, а на границе α-фазы практически не зависит от давления. На рис. 30 показана фазовая

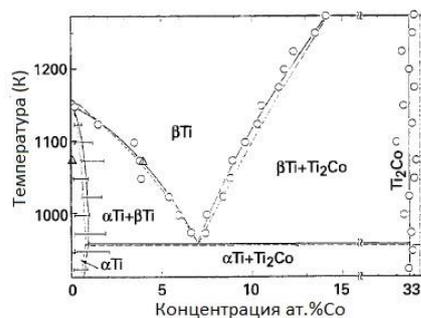


Рис.30. Фазовая диаграмма системы Ti-Co при атмосферном давлении [43].

диаграмма Ti-Co при атмосферном давлении, а на рис. 31 и 32 – при 1.9 и 2.8 ГПа, соответственно. При высоких давлениях эвтектоидная точка смещается

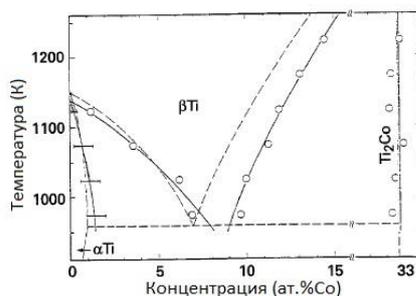


Рис.31. Фазовая диаграмма системы Ti-Co при 1.9 ГПа (-o-) и при 0 ГПа (- -) [43].

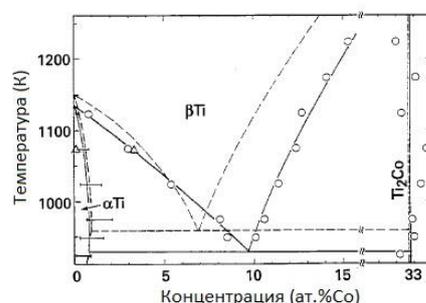


Рис.32. Фазовая диаграмма системы Ti-Co при 2,8 ГПа (-o-) и при 0 ГПа (- -) [43].

в область более высоких концентраций Co и более низких температур. Фазовая граница между β -фазой и ($\beta + \text{Ti}_2\text{Co}$) смещается к более высоким концентрациям Co, таким образом область β -фазы становится шире при высоком давлении. Это, по мнению авторов, может быть связано с тем, что β -фаза более плотная, чем (Ti_2Co)-фаза. Таким образом, при высоких давлениях эвтектоидная точка смещается в область более высоких концентраций Co и более низких температур.

В работе [44] исследовали фазовую диаграмму системы Ti-Si в богатой титаном области при давлениях 2.8 ГПа и 0 ГПа. Для этого проводили микроскопическое исследование и электронно-зондовый микроанализ термообработанных закаленных двухфазных сплавов и диффузионных пар. Сплавы Ti с 3.45, 15.91, 38.43 и 40.35 ат.% Si получали методом дуговой плавки. Из отливок изготавливали образцы аналогично [41-43]. Диффузионные пары в виде цилиндров из различных сплавов помещали в

камеру высокого давления и обрабатывали в условиях всестороннего давления 2.8 ГПа в установке с кубическими наковальнями, после чего охлаждали в течение 60 с. В диффузионных парах и образцах определяли профили диффузии и концентрацию Si в β -фазе. На рис. 33 показаны микроструктуры сплава Ti - 3.45 ат.% Si, обработанного

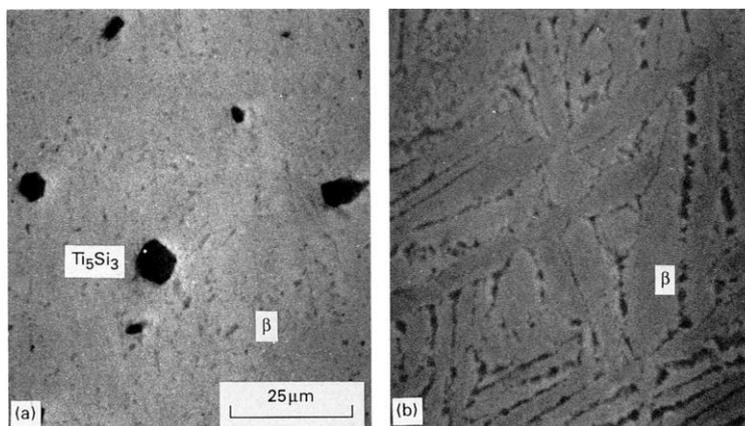


Рис.33. СЭМ-микрофотографии сплава Ti - 3.45 ат.% Si о обработанного при 1423 К в течении 4 часов при 0,1 МПа (а) и 2,8 ГПа (б) [44].

при температуре 1423 К и давлениях 0,1 МПа и 2,8 ГПа. Отмечено, что фаза Ti_5Si_3 присутствует в сплаве при 0,1 МПа, в то время как при 2,8 ГПа в структуре идентифицируется только β -фаза.

На рис. 34 приведены фазовые диаграммы Ti-Si при 0,1 МПа [44], которые находятся в хорошем соответствии с результатами, опубликованны-

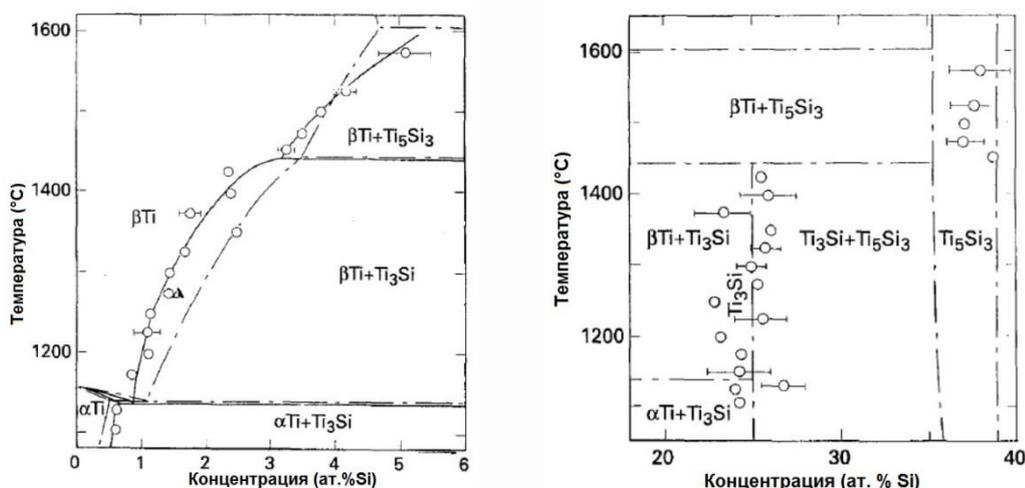


Рис. 34. Фрагменты фазовой диаграммы Ti-Si при 0,1 МПа [44].

ми ранее. На рис. 35 изображены фазовые диаграммы системы Ti-Si при 2,8 ГПа.

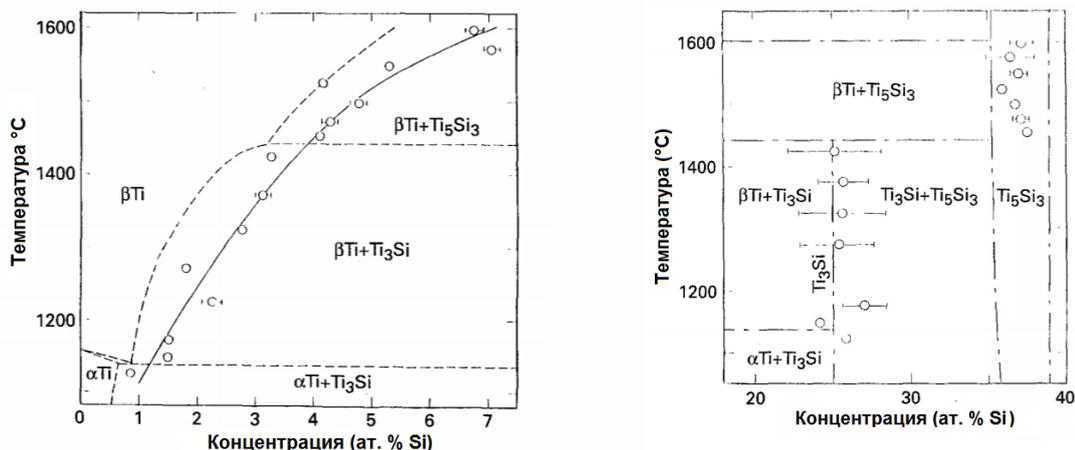


Рис.35. Фрагменты фазовой диаграммы системы Ti-Si: (o) данные, полученные при 2.8 ГПа, и (- - -) при 0,1 МПа [44].

Растворимость β -фазы, полученная в работе при 2,8 ГПа выше, чем при 0,1 МПа. Однако, концентрации фазовых границ Ti_5Si_3 и Ti_3Si остаются неизменными при высоком давлении. При давлении 2.8 ГПа фазовая диаграмма претерпевает изменения, связанные с увеличением растворимости β -фазы. При этом на микроструктуре сплава Ti - 3.45 ат.% Si обработанного при 1423 К в течении 4 часов идентифицируется только β -фаза, тогда как при 0,1 МПа в сплаве присутствует также фаза Ti_5Si_3 .

Влияние отжига при высоком давлении на механизмы диффузии Cu, Fe и Ti в никеле при высоком давлении, используя сплавы на основе никеля Ni-4.79 ат. % Cu, Ni-4.94 ат. % Fe и Ni-3.06 ат. % Si изучали в [45]. Из сплавов получали отливки с размерами 10 x 10 x 50 мм³, которые запаивали в кварцевые капсулы с аргоном при 20 кПа, отжигали при 1573 К в течение 30 часов для гомогенизации, после чего средние размеры зерна составляли около 2,8 мм. Далее были сформированы три диффузионные пары (Ni)-(Ni-4.79 ат. % Cu), (Ni)-(Ni-4.94 ат. % Fe) и (Ni)-3.06 ат. % Si), которые отжигали при 1473 К в течение 4 часов при высоком давлении. Высокое давление создавали кубическими наковальнями. Рентгеноструктурным анализом в К α -излучении получали профили диффузии для Cu, Fe и Si. Коэффициенты взаимной диффузии диффузионных пар рассчитывали из профилей диффузии по методу Холла. Авторы [45] отмечают, что эти коэффициенты

соответствуют коэффициентам диффузии примесей. Активационные объемы диффузии Cu, Fe и Si оценивали по наклону линейных участков барических зависимостей коэффициентов диффузии (рис. 36). Оцененные таким образом

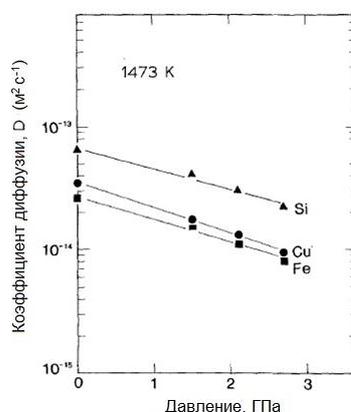


Рис.36. Барические зависимости коэффициентов взаимной диффузии Cu, Fe и Si в Ni в небольшой концентрации [45].

соотношения V/V_0 , где V_0 – молярный объем Ni, составляли 0.89, 0.79 и 0.72 для Cu, Fe и Si соответственно. Эти величины указывают на то, что диффузия при высоком давлении происходит по механизму образования моновакансий [45].

Для оценки диффузионных механизмов протекания диффузии при высоком давлении в жаропрочных никелевых сплавах измеряли активационный объем и энергию активации диффузии Pt, V и Mn в фазе Ni₃Al [46]. В вакуумной индукционной печи выплавляли четыре сплава из высокочистых алюминия, никеля, платины, ванадия и марганца с содержанием примесей $\leq 0,1$ масс.%. Далее проводили гомогенизацию при 1523 К в течении 30 часов в атмосфере аргона. Средний диаметр зерна исходных сплавов составлял около 1,2 мм. Образцы диаметром 4 мм и высотой 2,5 мм объединяли в диффузионные пары для диффузии при давлении 2.9 ГПа, а образцы с размерами 5 мм x 5 мм x 1,5 мм – для диффузии при давлении 90 кПа. Диффузионные пары помещали в ячейку, высокое давление в которой создавали механически шестью кубическими наковальнями (рис. 37).

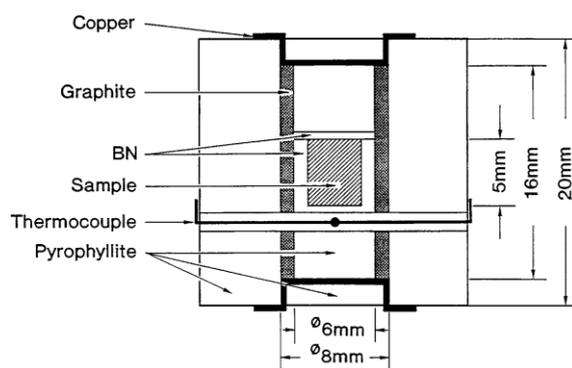


Рис.37. Сечение ячейки высокого давления [46].

Диффузионные пары запаивали в кварцевые капсулы, в которых давление 90 кПа создавалось смесью Ar + 5 % H₂ и обработаны. Диффузионные пары имели следующий состав: Ni-24.9Al/Ni-24.5Al-2.07Pt; Ni-24.9Al/Ni-22.5Al-1.75V; Ni-24.9Al/Ni-22.2Al-1.88Mn. После обработки диффузионные пары разрезали параллельно направлению диффузии и полировали. Концентрации алюминия, платины, ванадия и марганца определяли электронно-зондовым микроанализом. Зависимости коэффициентов диффузии платины, ванадия и марганца от давления приведены на рис. 38. С повышением давления диффузия всех элементов

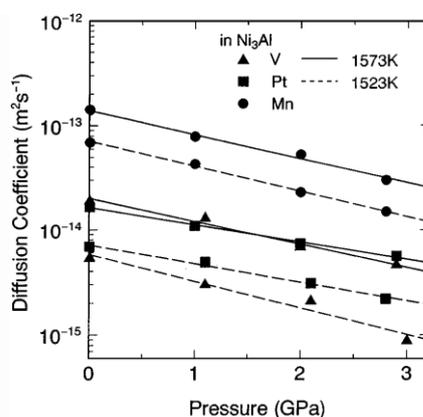


Рис.38. Барические зависимости коэффициентов диффузии примесей Pt (■), V (▲) и Mn (●) в Ni₃Al при 1523 и 1573K соответственно [46].

подавляется. Скорость протекания диффузионных процессов снижается для V и Mn и практически не меняется для Pt при повышении температуры с 1523 до 1573 К. Это частично связывается с механизмами протекания диффузии: моновакансий для Pt, дивакансий для V и оба механизма для

Mn. Проведенное в [46] исследование показало снижение интенсивности диффузионных процессов Pt, V и Mn в тугоплавком интерметаллиде Ni_3Al .

Диффузионные пары молибдена с карбидами SiC, B_4C , TiC, ZrC, HfC и TaC, нагревали до различных температур в диапазоне от 1500 °C до 1840 °C при давлениях 100 МПа и 3 ГПа в течении 4 часов [47]. Затем исследовали составы продуктов реакции в диффузионных парах, скорость роста реакционных слоев, межфазных структур и прочность на растяжение. В парах Mo - карбиды переходных металлов формировался слой Mo_2C , поэтому карбиды имели нестехиометрический состав вблизи границы раздела фаз. Энергия активации для роста слоя Mo_2C в системе составляла 332 кДж/моль, а для системы Mo-TaC – 366 кДж/моль. В системе Mo-SiC, слой Mo_2C , смешанная фаза Mo_2C и Mo_5Si_3 , и слой Mo_5Si_3C формировались по порядку со стороны Mo, а рост реакционных слоев контролировался диффузией. В парах после ГИП величина прочности на растяжение зависела от разности коэффициентов теплового расширения между Mo и карбидами. Пара Mo-TaC после ГИП обладала лучшей свариваемостью по сравнению с другими парами, рассмотренными в работе [47].

I.3. Исследование фазовых превращений при высоких давлениях в системах с числом компонентов $n \geq 3$

I.3.1. Сплавы на основе алюминия.

Фазовые превращения в промышленном алюминиевом сплаве «авиаль» с химическим составом 0.44 Cu; 0.27 Mn; 1.08 Si; 0.04 Ti; 0.82 Mg; 0.26 Fe; 0.04 Zn; 0.01 Ni (масс.%) и температурами солидуса и ликвидуса 816 и 925 К, соответственно, при давлении до 150 МПа исследовали в [48] с использованием аппаратуры, совмещающей методики горячего изостатического прессования и классический дифференциальный термический анализ.. В ходе экспериментов для одного и того же образца проводили четырехкратное баротермическое сканирование при последовательном повышении давления в одном эксперименте от 10 до 150

МПа (10, 60, 110 и 150 МПа). Авторами зафиксированы уменьшения площади пиков кристаллизации с увеличением давления, а также скачкообразное повышение температуры ликвидуса от 906 К при 10 МПа до 924 К при 60 МПа. Дальнейшее повышение давления лишь незначительно повышало температуру ликвидуса до 929 К, которая оказалась близкой к температуре ликвидуса этого сплава при атмосферном давлении. Температура солидуса также скачком поднималось при 60 МПа, и оставалось практически неизменной при повышении давления до 150 МПа. Наблюдаемые особенности полученных баротермограмм связывали с уменьшением теплопроводности и увеличением температуропроводности сжатого аргона. На основании проведенных экспериментов предложена модель Р-Т диаграммы сплава, в которой барическое смещение температур солидуса и ликвидуса определяется температурами плавления эвтектик Al-Si и Al-Fe, соответственно.

При проведении баротермографических исследований в доэвтектическом силумине Al-7Si-0,5Mg (масс. %) [49] использовали методический подход, реализованный в [48]. Синтезированный сплав вначале исследовали на ДСК приборе фирмы «Setaram» при атмосферном давлении. На термограммах, полученных при скоростях нагрева/охлаждения 3 К/мин, определяли температуру солидуса 879 К, и ликвидуса 885 К. Эндотермический пик плавления и экзотермический кристаллизации сплава имели сложную форму, являясь суперпозицией двух пиков при плавлении, и трех пиков при охлаждении образца. Баротермическое сканирование проводили при скоростях нагрева/охлаждения 10 К/мин, при последовательном увеличении давления аргона от 5 до 131 МПа (5,53,108,131 МПа). Аналогично результатам [48], наблюдали скачкообразное увеличение температуры солидуса от 840 К при 5 МПа до 866 К при 53 МПа, и температуры ликвидуса от 870 К при 5 МПа до 895 К при 53 МПа. Температуры солидуса и ликвидуса в интервале 53-131 МПа оставались практически неизменными. Отметим, характер кривых изменился

при повышенном давлении аргона, при этом пики плавления во всем исследованном диапазоне давлений утратили сложную форму и представляли собой кривые, соответствующие характеру плавления однокомпонентной системы. Кривые кристаллизации сплава также приобретали более простую форму, представляя собой суперпозицию двух пиков, а не трех, которые наблюдали при атмосферном давлении. Барические коэффициенты температур солидуса и ликвидуса сплава АК7 имели величину 0.54 и 0.8 К/МПа, соответственно, что многократно превышает барический коэффициент температуры плавления алюминия – основы сплава (0.06 К/МПа). Из полученных в работе [49] результатов следует также заметное снижение интервала кристаллизации сплава, с $\Delta T_{кр}^{0.1\text{МПа}}=48$ К при атмосферном давлении, до $\Delta T_{кр}^{131\text{МПа}}=27$ К, что может оказывать положительное влияние на микроструктуру сплава. В целом работа [49] направлена на изучение барического сдвига характеристическим температур сплава, а исследование микроструктуры сплава, кристаллизовавшегося при высоком давлении не проводили, что представляется необходимым при значительных барических сдвигах температур солидуса и ликвидуса сплава АК7.

С целью определения параметров баротермической обработки нескольких алюминиевых полупромышленных сплавов (АЦ6Н4, АЦ7НЖ и АЦ6Н0,5Ж) проводили цикл исследований, включавший теоретический расчет фазовых диаграмм сплавов с применением методики Thermo-Calc, экспериментальное исследование фазовых равновесий в синтезированных сплавах дифференциальной сканирующей калориметрией и барический сдвиг характеристических температур сплавов дифференциальным баротермическим анализом [50]. Перед проведением термографических экспериментов синтезированные сплавы для получения их структур, приближенных к равновесным, подвергали двухступенчатой термической обработке, в частности 450 °С (3ч) + 530 °С (4.5ч) для сплавов АЦ6Н4 и АЦ7НЖ; 450 °С (3ч) + 555 °С (4.5ч) для сплава АЦ6Н0,5Ж. В

подготовленных сплавов изучали фазовые превращения при 0.1 и 100 МПа с совмещением полученных термограмм. Как показали результаты, во всех исследованных сплавах происходил заметный барический сдвиг термограмм в область повышенных температур. Характеристические температуры сплавов (ликвидуса, солидуса, кристаллизации эвтектики и неравновесного солидуса) повышались на 5-10 °С при 100 МПа, при этом наибольшее смещение получили для температур солидуса сплавов АЦ6Н4 и АЦ6Н0,5Ж [50], что в дальнейшем потребует своего учета при проведении баротермической обработки исследованных сплавов.

При синтезе сплавов на основе интерметаллида RuAl использовали дифференциальный баротермический анализ для определения начала взаимодействия компактированной смеси порошков Al и Ru [51]. В приведенных результатах дифференциальной сканирующей калориметрии при атмосферном давлении регистрировали экзотермические эффекты взаимодействия Al и Ru при повышении температуры во время цикла ДСК сканирования. Для соотношения компонентов, соответствующего составу интерметаллида RuAl начало выделения тепла зафиксировали при 586 °С, с окончанием взаимодействия при 612 °С. Далее изучали взаимодействие в сплавах на основе RuAl для следующих составов: Ru₅₀Al₄₈Ni₂; Ru₅₂Al_{48+2.5} об.%Y₂O₃; Ru₅₂Al₄₈₊₂ об.%HfC; Ru₄₇Al₄₈Re₅. Для каждого из синтезируемых составов определяли начало и конец взаимодействия при сплавлении порошков исходных элементов, и установили, что экзотермические реакции начинаются при 576 °С и заканчиваются при 609 °С для Ru₅₀Al₄₈Ni₂; начинается при 580 °С и заканчивается при 612 °С для Ru₅₂Al_{48+2.5} об.%Y₂O₃; начинается при 600 °С и заканчивается при 623 °С для Ru₅₂Al₄₈₊₂ об.%HfC; начинается при 609 °С и заканчивается при 624 °С для Ru₄₇Al₄₈Re₅. При нагреве компактированного образца из смеси Ru, Al и Re в сосуде высокого давления при давлении аргона 105 МПа начало взаимодействия отметили при 630 °С, которое закончилось при 637 °С. Значительный барический сдвиг температуры начала взаимодействия компонентов сплава

на основе интерметаллида $RuAl$ может определяться не только особенностями взаимодействия металлов при высоком давлении, но и возможными методическими недостатками проведенного баротермического эксперимента.

С учетом полученных результатов дифференциального баротермического анализа [50], авторы [52, 53] проводили баротермическую обработку сплавов АЦ6Н0,5Ж [52] и АМ5 [53] для определения степени влияния барического фактора на структуру и механические свойства алюминиевых сплавов. Сплав АЦ6Н0,5Ж подвергали баротермической обработке при фиксированных давлении (100 МПа) и времени (3 ч) баротермического воздействия, но при возрастающей температуре изобарно-изотермической экспозиции: 505, 525 и 545 °С [52]. В ходе исследований получили полностью плотные, с теоретической плотностью сплавы. После баротермической обработки при различных температурах сплав термически обрабатывали по режимам Т4 (естественное старение) и Т6 (искусственное старение на максимальную прочность). Комбинирование БТО+Т4 приводило к получению сплава с максимальным ростом пластичности до 10-11 %, со значением относительного удлинения ~6,5 % при обработке по режиму Т4, и ~0,1-1,7 % для обработки по режиму Т6. Наиболее заметные результаты получили при температуре БТО, равной 545 °С и термической обработке по режиму Т4. Полученное возрастание показателей пластичности связывают [52] с дополнительным диспергированием фазы интерметаллида Al_3FeNi , и естественным для баротермической обработки удалением усадочной пористости.

Аналогичный подход к исследованию влияния баротермической обработки на структуру и свойства высокопрочного литейного алюминиевого сплава АМ5 использовали в работе [53]. С учетом данных ДБА проводили баротермическую обработку при давлении аргона 100 МПа в течение 3 ч, но при трех температурах: 505, 520 и 540 °С. Проведенный дифференциальный баротермический анализ показал смещение

баротермограмм в область повышенных температур, с возрастанием всех характеристических температур сплава. На кривых ДТА, аналогично результатам ДСК при атмосферном давлении, регистрировали перегиб на эндотермическом пике плавления сплава, связанном с плавлением последних порций твердого раствора на основе алюминия. ДБА-эксперименты показали рост температур солидуса и ликвидуса, а также кристаллизации неравновесной эвтектики $L \rightarrow (Al) + Al_2Cu$, на 12-17 °С, в том числе температура солидуса увеличивалась на 12 °С, а ликвидуса на 17 °С, по сравнению с данными при атмосферном давлении [53]. Как и в предыдущей работе, максимальный рост пластичности (до 17 %) наблюдали для температуры изобарно-изотермической экспозиции, равной 540 °С, что определялось уменьшением линейных размеров включений интерметаллидных фаз.

1.3.2. Сплавы на основе никеля

Для исследования фазовых превращений в многокомпонентных никелевых сплавах [54-58] использовали разработанную в [54] методику дифференциального баротермического анализа (ДБА). Аппаратура для термического анализа при высоких давлениях состояла из базовой установки горячего изостатического прессования “ABRA” (Швейцария), с сосудом высокого давления (СВД) диаметром 400 и высотой 1300 мм. В таком сосуде размещали систему из бокового и донного графитовых нагревателей, которые при управлении ими программируемыми регуляторами “Eurotherm” обеспечивали линейный нагрев и охлаждение, а также выдержку при заданной температуре (рис. 39). На рабочем столе донного нагревателя

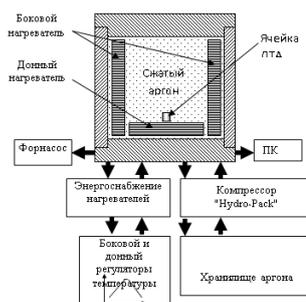


Рис.39. Блок-схема дифференциального баротермического анализа [54].

размещали ячейку дифференциального термического анализа с образцом и эталоном в корундовых тиглях. Система генерации давления обеспечивала в аргонной рабочей среде СВД компрессию до 200 МПа, а система графитовых нагревателей позволяла проводить нагрев до 2000 °С.

По данным [54-58], исследовали три жаропрочных никелевых сплава при давлении аргона ~170 МПа и температурах до 1450 °С. Для повышения достоверности анализа для каждого сплава записывали от 2 до 4 кривых нагрева/охлаждения, и получали усредненные данные. Типичные баротермограммы нагрева и охлаждения промышленного сплава ЦНК 7П показаны на рис. 40. Аналогичным образом получали баротермограммы еще

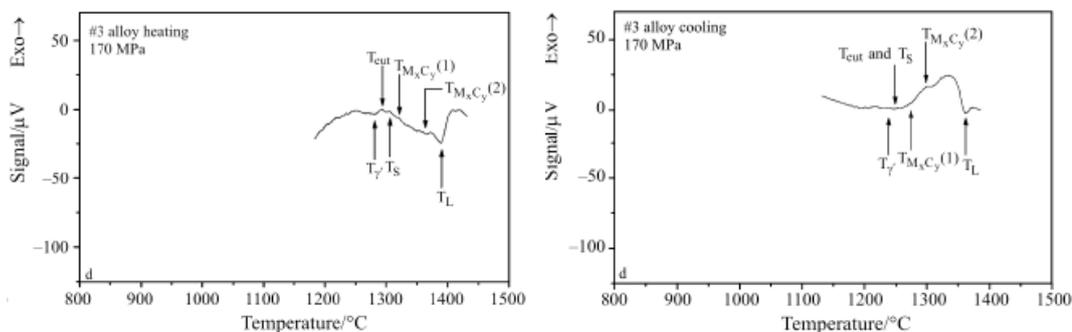


Рис.40. Баротермограммы нагрева (а) и охлаждения (б) жаропрочного никелевого сплава при 170 МПа [54].

двух никелевых жаропрочных сплавов. Анализируя баротермограммы, получали данные о сдвиге характеристических температур исследованных жаропрочных сплавов (табл. 2 и 3).

Таблица 2.

Данные по фазовым превращениям в никелевых сплавах при 170 МПа по пикам и полупикам нагрева [54-58]

T _{характ.}	Ср. значение при 170 МПа, °С			Данные при 0,1 МПа, °С			Барические коэфф-ты dT/dP, К/МПа		
	Сплав 1 (4 пика)	Сплав2 (3 пика)	Сплав 3 (2 пика)	Сплав 1 (4 пика)	Сплав2 (3 пика)	Сплав 3 (2 пика)	Сплав 1 (4 пика)	Сплав2 (3 пика)	Сплав 3 (2 пика)
T _{γ'}	1301	1221	1281	1273	1207	1192	0,16	0,08	0,52
T _{eut}	1327	1240	1293	1313	1242	-	0,08	~ 0	-
T _S	1327	1240	1300	1313	1242	1291	0,08	~ 0	0,05
T _{МхСу1}	1355	1346	1321	Нет пика	Нет пика	1328	-	-	-0,04
T _{МхСу2}	1378	1377	1362	Нет пика	Нет пика	Нет пика	-	-	-
T _L	1403	1387	1390	Нет пика	1350	1355	-	0,22	0,20

Таблица 3.

Данные по фазовым превращениям в никелевых сплавах при 170 МПа по пикам и полупикам охлаждения [54-58].

T _{характ.}	Ср. значение при 170 МПа, °С			Данные при 0,1 МПа, °С			Барические коэфф-ты dT/dP, К/МПа		
	Сплав 1 (4 пика)	Сплав2 (3 пика)	Сплав 3 (2 пика)	Сплав 1 (4 пика)	Сплав2 (3 пика)	Сплав 3 (2 пика)	Сплав 1 (4 пика)	Сплав2 (3 пика)	Сплав 3 (2 пика)
T _{γ'}	1295	1227	1234	1253	1212	1192	0,25	0,05	0,25
T _{eut}	1305	1255	1242	1253	1212	1248	0,30	0,25	-0,04
T _S	1305	1255	1242	1253	1212	1248	0,30	0,25	-0,04
T _{МхСу1}	1331	1284	1298	Нет пика	Нет пика	1297	-	-	~ 0
T _{МхСу2}	1362	1342	1274	Нет пика	1342	Нет пика	-	0	-
T _{МхСу3}	1378			Нет пика			-		
T _L	1390	1363	1362	1395	1350	1346	~ 0	0,08	0,09

Существенным отличием баротермограмм, полученных при давлении 170 МПа, от обычных кривых ДТА никелевых сплавов, является наличие

тепловых эффектов, связанных с растворением/кристаллизацией карбидов M_xC_y , а также высокие значения барических коэффициентов температур полного растворения упрочняющей γ' -фазы.

Применяя методику дифференциального баротермического анализа в среде сжатого аргона, в [59] исследовали фазовые превращения в аморфных лентах двух никелевых сплавов, используемых в качестве высокотемпературных припоев. Эвтектический состав этих сплавов (1301А и 1311А) представлен в таблице 4.

Таблица 4.

Элементный состав никелевых высокотемпературных припоев [59].

Сплав	Химический элемент, масс. %					
	B	Cr	Si	Fe	Co	Ni
1301А	2,5	7,5	4,5	3,5	-	ост.
1311А	3,5	0,4	4,0	5,0	16,0	ост.

Для проведения исследований из аморфных лент толщиной ~ 40 мкм, полученных сверхбыстрым охлаждением расплава, вырезали минидиски диаметром 3,5 мм в количествах, необходимых для проведения термографии. Диски в количестве 100-110 шт. загружали в корундовые тигли. Эталонном служил Мо, также в виде минидисков толщиной 0,3 мм и диаметром 3,5 мм. Данные о фазовых превращениях при атмосферном давлении получали на стандартном серийном приборе ДСК.

Как показали исследования, в процессе нагрева при атмосферном давлении, сплавы переходили из аморфного состояния в кристаллические, причем пики превращения имели сложный вид, в соответствии с которыми кристаллизация сплава 1301А протекала в три стадии, а сплава 1311А в две. ДБА-кривые, полученные при нагревании сплавов, и давлении ~ 85 МПа смещались по температуре, причем начало превращения сплава 1301А происходило при 433 °С (смещение в область пониженных температур на -

19°C), а сплава 1311А в область более высоких температур при 499 °С (смещение на +15 °С). Из этих данных следуют барические коэффициенты начала кристаллизации сплавов 1301А и 1311А, равные – 0,24 °С/МПа и +0,19 °С/МПа. Также величины барических коэффициентов фазового превращения а→к значительно превосходят барический коэффициент температуры плавления чистого никеля, ~0,03 °С/МПа. Температуры солидуса и ликвидуса сплавов регистрировали при увеличенном на 30-40 МПа давлении для твердофазного превращения, что связано с применяемой методикой. В обоих сплавах происходил небольшой барический сдвиг T_S и T_L до 974 и 995 °С, соответственно, с барическими коэффициентами ~0,04 °С/МПа. Температура ликвидуса при нагреве сплава 1301А увеличивалась на 30 °С, в то время в сплаве 1311А процесс плавления заканчивался при незначительном увеличении этой температуры на 4 °С, откуда следуют барические коэффициенты 0,26 °С/МПа для 1301А, и 0,03 °С/МПа для 1311А. Температуры ликвидуса, установленные по кривым охлаждения, оказались равными 1005 и 1035 °С, со значительным повышением их по сравнению с атмосферным давлением, при барических коэффициентах 0,25 °С/МПа и 0,17 °С/МПа для сплавов 1301А и 1311А, соответственно [59]. Значительные барические коэффициенты температур превращений А→К, Т→Ж и Ж→Т не могут быть интерпретированы в рамках существующих представлений о барическом сдвиге, определяющемся разностью мольных объемов фаз до и после превращения, и требуют, по-видимому, дополнительных исследований.

I.3.3. Функциональные сплавы.

В небольшой работе [60] сжато излагаются результаты теоретического построения фазовой диаграммы системы Cd-Pb-Sn при давлениях до 2.5 ГПа. Указано, что результаты теоретического исследования удовлетворительно согласуются с экспериментальными.

В [61] исследовали влияние давления на свободную энергию Гиббса, плотность дислокаций и температуру превращений сплава Fe–32%Mn–6%Si–3%Cr, обладающего свойством памяти формы. Сплав предварительно термически обрабатывали при 1050 °С в течение 30 мин для гомогенизации с последующей закалкой. Образцы подвергали давлениям 200, 300 и 400 МПа, после чего производили дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) для определения энергий превращений и их температур. Эксперименты проводили в диапазоне температур 25-500 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. По данным ДСК после обработки сплава высокими давлениями (рис. 41), харак-

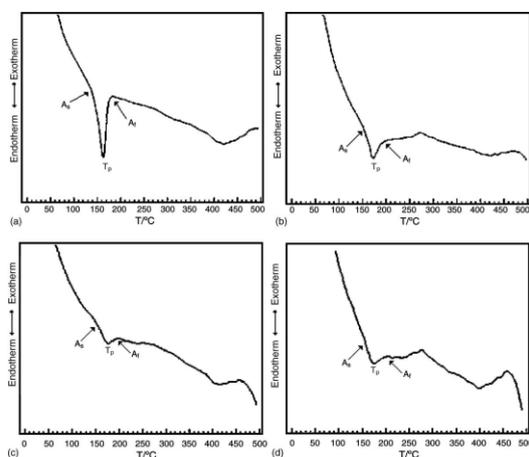


Рис.41. ДСК кривые сплава Fe–32%Mn–6%Si–3%Cr после обработки давлениями: (a) 0,1 МПа; (b) 200 МПа; (c) 300 МПа; (d) 400 МПа [61].

теристические температуры фазовых превращений (начала аустенитного превращения A_s , окончания аустенитного превращения A_f и максимальная температура экзотермического пика T_p) сдвигаются в сторону более высоких температур с ростом предварительно приложенного давления. Изменения являются (рис. 42) практически линейными. Сдвиги A_s и A_f связывали со стабилизацией

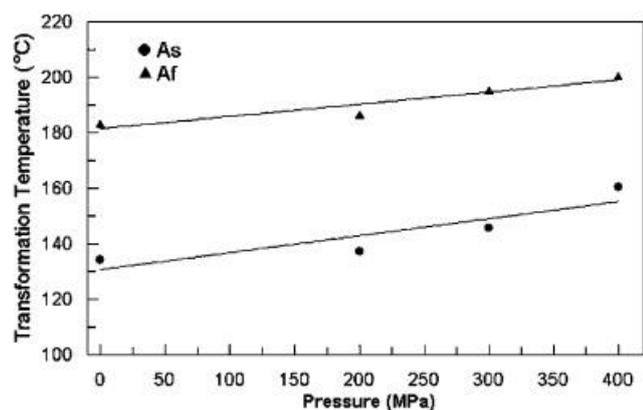


Рис.42. Барическая зависимость температур фазовых переходов сплава Fe–32%Mn–6%Si–3%Cr [61].

мартенситной фазы. В табл.5 представлены данные об исследуемых физических параметрах сплава при различных давлениях, среди которых следует отметить рост плотности дислокаций δ с увеличением давления.

Таблица 5.

Физические характеристики сплава Fe–32%Mn–6%Si–3%Cr при различных давлениях.

P , МПа	A_s , °C	A_f , °C	T_p , °C	ΔH^{M-P} , Дж/г	$\delta_{расч} \times 10^{16}$, lin м ⁻²	ΔS^{M-P} , Дж/г °C
0	134.2	183.1	163.8	1.32	4.08	0.00835
200	137.2	186.4	165.5	0.51	4.71	0.00315
300	145.6	195.2	174.1	0.29	4.99	0.00170
400	160.3	200.3	177.7	0.15	7.55	0.000835

Значения энтальпии ΔH^{M-P} (рис. 43) рассчитывали по площади

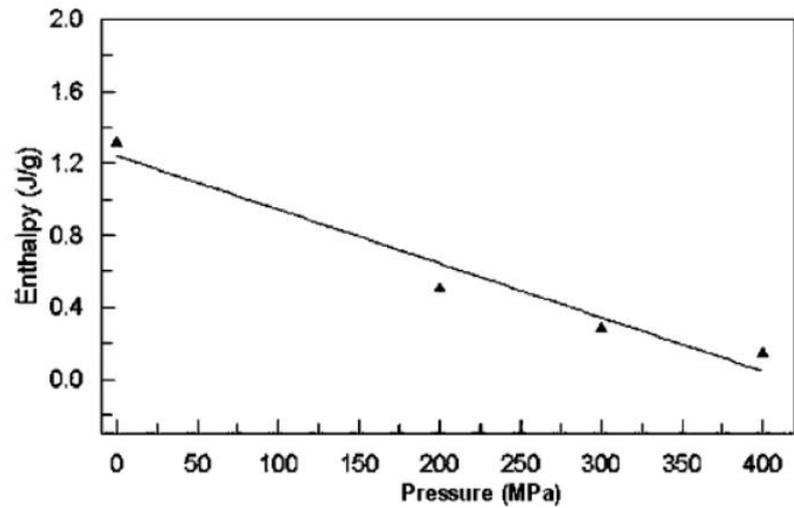


Рис.43. Изменение энтальпии фазовых превращений с давлением [61].

эндотермического пика. Отмечено, что энтальпия снижается с ростом давления ввиду пластической деформации мартенсита. Значения энтропии сплава ΔS^{M-P} также снижаются с ростом приложенного давления.

На рентгенограммах сплава (рис. 44) после приложения давления в 300

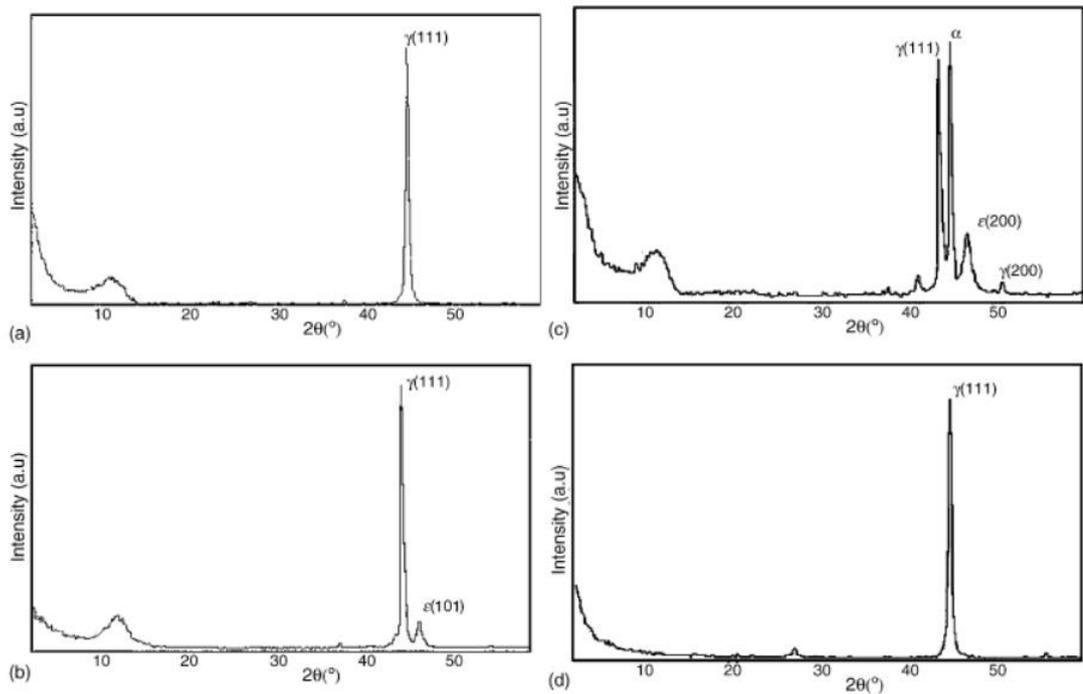


Рис.44. Рентгенограммы сплава после обработки различными давлениями: (а) 0 МПа; (б) 200 МПа; (с) 300 МПа; (д) 400 МПа [61].

МПа наблюдали все фазы сплава (γ , α и ϵ), после приложения давлений 0 и 400 МПа – только γ и после 200 МПа – фазы γ и ϵ . Ширина эндотермического

пика менялась с давлением, что связывается с энергией упругой деформации. Энергия Гиббса аустенита увеличивается с приложением давления ввиду отрицательной разницы объемов при переходе аустенита в мартенсит. Давление также влияет на увеличение плотности дислокаций δ (табл. 5), но приведенные данные получены расчетным методом и, ввиду этого, требуют экспериментального подтверждения. Из проведенных экспериментов следует, что приложенное давление повышает температуры фазовых превращений, увеличивает энергию Гиббса и энергию упругой деформации сплава с памятью формы Fe-32%Mn-6%Si-3%Cr. Отметим, что установленные температуры превращений аустенит-мартенсит могут быть уточнены при применении метода касательных, обычного для ДСК-экспериментов.

Исследуя один из перспективных для авиационной техники материалов состава Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr (Ti-5553), в [62] изучили $\beta \rightarrow \alpha$ превращение в материале, протекающем в различных условиях. В исходно синтезированном из порошка сплаве отметили наличие только β -фазы. Сравнивая результаты обычной термической обработки, и баротермической при 100 и 200 МПа, установили, что обычная термическая обработка при 1093 К приводит к образованию до 35 об.% α -фазы, а приложенное давление снижает это содержание до 20 об.%, с незначительным влиянием увеличения давления горячего изостатического прессования со 100 до 200 МПа. Оценивая возможный барический сдвиг $\beta \rightarrow \alpha$ превращения, на основании уравнения Клапейрона-Клаузиуса, авторами аналитическим путем получено значение барического коэффициента ~ 8 К/100 МПа, что, однако, не подтверждено прямыми измерениями тепловых эффектов при высоком давлении. Вместе с тем, авторами получен ряд полезных экспериментальных результатов по формированию микроструктура сплава Ti-5553 при высоких давлениях и температурах.

В ходе исследования [63] разработали трехсенсорную ячейку высокого давления (ДТА ВД), которую устанавливали в СВД установки ГИП с

канталовыми нагревателями, работоспособными в окислительной атмосфере до 2 кбар и 1200 °С. Ячейку размещали внутри двойного экрана из Al_2O_3 керамики во избежание температурных градиентов и флуктуаций температуры в результате газовой конвекции (рис. 45). В экспериментах использовали четыре тер-

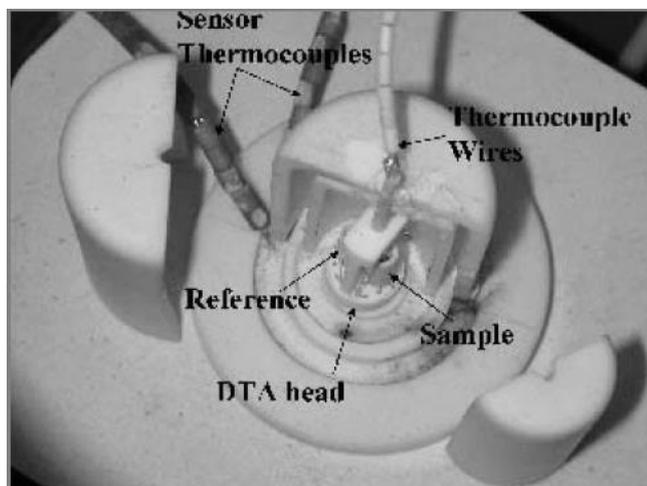


Рис.45. Ячейка ДТА [63].

мопары: две для управления нагревом печи и две находились в контакте с ячейкой ДТА (рис. 46). Калибровку ячейки ДТА проводили с использованием

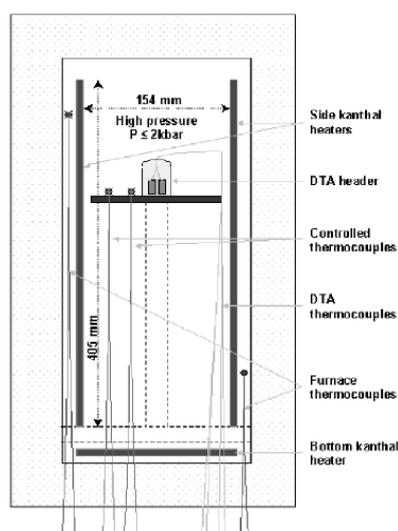


Рис.46. Схематическое изображение сосуда высокого давления с ячейкой ДТА ВД [63].

Au, Ag и Al высокой чистоты. Для всех ДТА экспериментов нагрев проводили со скоростью 5 °С/мин при шести давлениях аргона, от 1 до 2000 бар.

На рис. 47 приведены кривые ДТА для золота, полученные при давле-

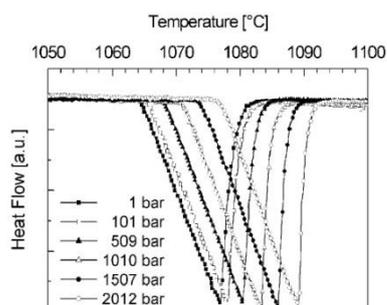


Рис.47. Кривые ДТА ВД для золота, полученные при давлении до 2000 бар (200 МПа) [63].

нии до 2000 бар, из которых следует, что с ростом приложенного давления точка плавления смещалась на ~ 18 °С [63]. При сравнении полученных экспериментальных [63] данных для Au, Ag и Al с литературными установили их хорошее соответствие. Температуры плавления Au, Ag и Al при различных давлениях приведены в таблице 6.

Таблица 6.

Температуры плавления и значения погрешностей при различных давлениях для Au, Ag и Al (по экспериментальным кривым ДТА ВД) [63]

Золото $5.614 \text{ K} \cdot \text{кбар}^{-1}$	Давление, бар	1	101	509	1010	1507	2012
	Температура, °С	1064.3	1065.5	1068.3	1070.9	1073.9	1076.9
	Погрешность, °С	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7
Серебро $6.047 \text{ K} \cdot \text{кбар}^{-1}$	Давление, бар	7	102	509	1004	1513	2006
	Температура, °С	961	962	964.9	968	971.4	974
	Погрешность, °С	1	1	0.9	1	0.9	1
Алюминий $6.026 \text{ K} \cdot \text{кбар}^{-1}$	Давление, бар	1	103	512	1003	1515	2008
	Температура, °С	659.6	660.2	662	665.8	669.4	672.5
	Погрешность, °С	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5

После этого, значительного по объему методического этапа, исследовали барическое смещение температуры плавления оксидной керамики с высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП) Bi , Pb (2223). В ходе этих экспериментов установили, что барический коэффициент температуры плавления ВТСП-керамики нелинейно зависит от приложенного давления. Так, в интервале 0,1–10 МПа, барический коэффициент имел значение 0,85 град/МПа, а в интервале давлений 10 – 200 МПа его значение увеличивалось до 2,4 град/МПа. Очень высокие значения барических коэффициентов авторы связывали с изменением фазового состава ВТСП керамики.

К недостаткам разработанной методики следует отнести расположение ячейки ДТА в верхней трети сосуда высокого давления. Ввиду особенностей ГИП – аппаратуры, верхняя часть объема СВД охлаждается со значительно меньшей скоростью, чем нижняя из-за интенсивных конвекционных потоков сжатого аргона, что практически делает невозможным поддержание достаточно высоких скоростей охлаждения в верхней части СВД, равных скоростям охлаждения в нижней части без дополнительных устройств. Однако применение этих устройств быстрого охлаждения приводит к резким скачкам температуры газа, и, соответственно, ячейки ДТА, что несовместимо с методикой термического анализа. Полагаем, что по этой причине в [63] отсутствуют ДТА-кривые охлаждения.

В работе [64] были исследованы фазовые превращения в MnAl_2S_4 и MnGa_2S_4 при высоком давлении до 95 кбар и температуре до 1000 °С. Эксперименты были проведены с использованием установки высокого давления с четырехгранной наковальней. При давлении около 10 кбар и температуре 1000 °С авторы наблюдали только фазу MnAl_2S_4 II. При повышении давления более 15 кб происходило разложение MnAl_2S_4 на фазу $\alpha\text{-MnS}$ со структурой каменной соли и шпинельную фазу (рис. 48). Параметр решетки шпинельной

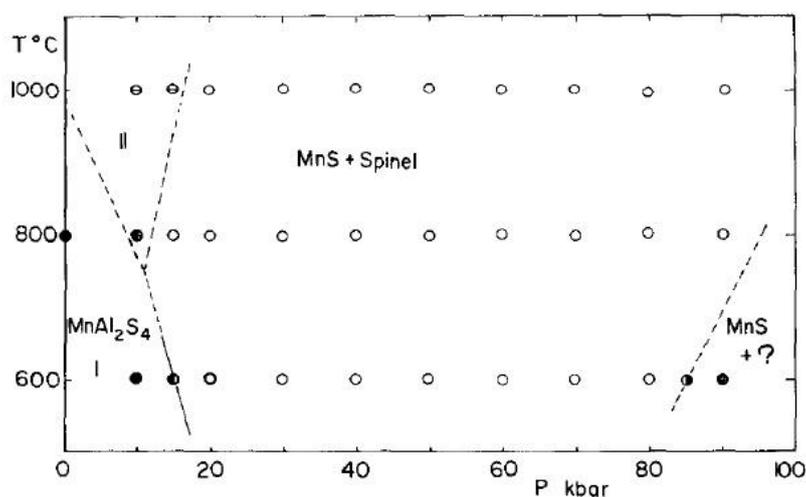


Рис.48. Фазовая диаграмма $MnAl_2S_4$ при различных давлениях [64]

фазы уменьшался с ростом давления, в то время как параметр решетки фазы α -MnS был постоянным. При давлении около 90 кб и температуре 600 °С образуется богатая Al фаза, не идентифицированная ввиду ее нестабильности в воздухе. В случае $MnGa_2S_4$ наблюдали образование шести полиморфных модификаций, обозначенных I - VI в порядке возрастания давления (рис. 49).

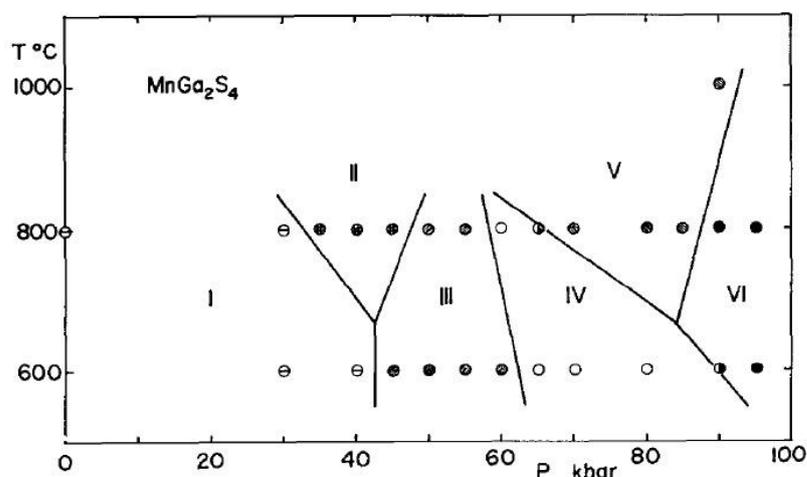


Рис.49. Фазовая диаграмма $MnGa_2S_4$ при различных давлениях [64].

При этом модификация $MnGa_2S_4$ IV идентична фазе $MnAl_2S_4$ со структурой $ZnIn_2S_4$ при атмосферном давлении. Кристаллические структуры $MnGa_2S_4$ I, II и III, как полагают авторы [64], связаны с политипией в структуре $ZnIn_2S_4$. Авторами также был проведен обратный эксперимент при 30 кб и 600 °С, из которого следует, что все полиморфные модификации обратимы и превращаются в фазу $MnGa_2S_4$ I.

При изучении влияния давлений до 1000 МПа на процесс формирования микроструктуры и свойства сплава на основе цинка ZA27 с содержанием элементов 27,1 Al; 1,61 Cu; 0,02 Mg (масс. %) и Zn – остальное [65] формировали отливки при давлениях 0,1; 250; 500; 750 и 1000 МПа. В сплаве, полученном обычным литьем, идентифицировали первичную α -фазу, перитектическую β -фазу и тройную эвтектику $\alpha+\beta+\epsilon$. При этом α -фаза кристаллизовалась в виде дендритов с осями первого и второго порядков. С увеличением давления при кристаллизации сплава кристаллы α -фазы уменьшались в размерах, и при максимальном давлении 1000 МПа α -фаза образовывала сплошную узелковую систему. По сравнению с обычно закристаллизованным сплавом с включениями тройной эвтектики $\beta+\eta+\epsilon$, в сплаве, затвердевшем при 1000 МПа установили, включения только $\eta+\epsilon$. Распределение меди в закристаллизованном под давлением материале, как было установлено, приобрело соответственно более однородный характер, при котором преимущественное расположение в междендритных пространствах трансформировалось в однородное, с появлением медьсодержащей фазы в осях дендритов. Проведенный дифференциальный термический анализ (рис. 50) показал соответствие ДТА-кривых полученным

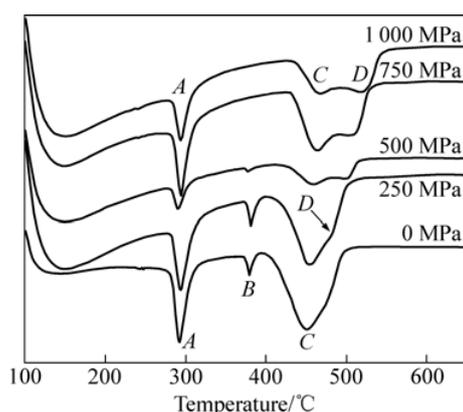


Рис.50. ДТА кривые плавления отлитого под давлением ZA27 сплава при различных давлениях [65].

микроструктурам. Так, пик В с увеличением давления при кристаллизации постепенно деградировал. На кривых ДТА образцов, полученных при 750 и 1000 МПа установили наличие пиков А (эвтектоидная реакция), С

(перитектическая реакция) и D (первичная реакция). Механические свойства сплава значительно возрастали с увеличением давления при кристаллизации с максимумом для 750 МПа на 20-30 % для микротвердости, прочности и пластичности. Полученные результаты связывали с полным отсутствием пористости и существенным возрастанием дисперсности зерен сплава, а также с повышением степени гомогенности.

Приложение давления, как отмечают авторы [66], изменяет расстояние между атомами Mn в сплавах Ni-Mn-In с памятью формы, тем самым влияя на магнитный обмен. Относительная стабильность между высокотемпературной кубической фазой и низкотемпературной мартенситной фазой также зависит от давления. Дуговой плавкой в атмосфере аргона с последующим отжигом при 1073 К в течение 2 часов и закалкой получили два образца состава, $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ и $Ni_{49.5}Mn_{35.5}In_{15}$. ДТА при высоком давлении проводили в калориметре, с рабочими диапазонами температуры и давления 183 - 473 К и 0 - 3 кбар, соответственно. На рис. 51 приведена температурная зависимость

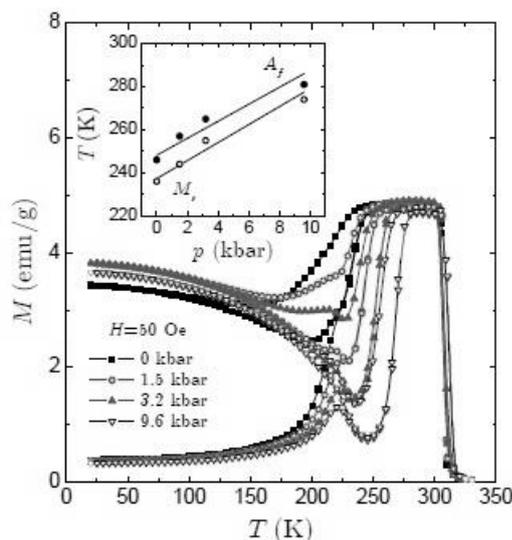


Рис.51. Зависимость намагниченности в низком внешнем магнитном поле от температуры при различных давлениях. Встроенный график изображает зависимость температуры начала мартенситного превращения (M_s) и завершения образования аустенита (A_s) от приложенного давления [66].

намагниченности для $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ в магнитном поле $H = 50$ э при различных давлениях. Приложенное давление оказывало небольшое влияние на магнитное поведение высокотемпературной кубической фазы. Значения намагниченности ниже T_C^A (~ 310 К) совпадали в пределах экспериментальной ошибки для всех прикладываемых давлений, и T_C^A незначительно росла с увеличением давления. При температуре ниже 150 К в мартенситном состоянии температурное поведение намагниченности оставалось практически неизменным при всех давлениях. Тем не менее, давление оказывало значительное влияние на магнитное поведение в области температур, где аустенитная и мартенситная фазы существуют совместно. Все характеристические температуры мартенситного превращения сдвигались в сторону более высоких значений при повышении давления. Еще одна особенность заключается в том, что изменение намагниченности между мартенситом и аустенитом увеличивалось с ростом давления. Чтобы получить дополнительную информацию о влиянии давления на мартенситное превращение, проводили ДТА при высоком давлении. На рис. 52 показаны термограммы для порошка $\text{Ni}_{49.5}\text{Mn}_{35.5}\text{In}_{15}$ при различных

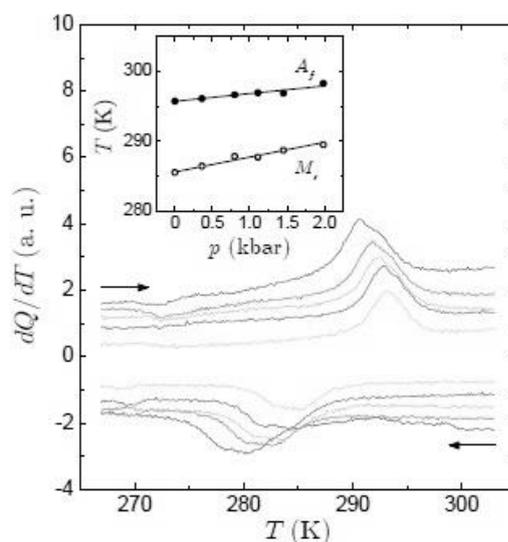


Рис.52. Кривые ДТА сверху вниз (нагрев) и снизу вверх (охлаждение) для давлений: 0; 0,36; 0,8; 1,11 и 1,45 кбар. Встроенный график изображает зависимость температуры начала мартенситного превращения (M_s) и завершения образования аустенита (A_s) от приложенного давления [66].

значениях давления. Установили, что применение давления не приводило к существенному изменению формы пиков на кривых ДТА. При увеличении давления сдвиг ДТА-кривых происходил в сторону более высоких температур. На рис. 53 показаны сдвиги температуры мартенситного превращения че-

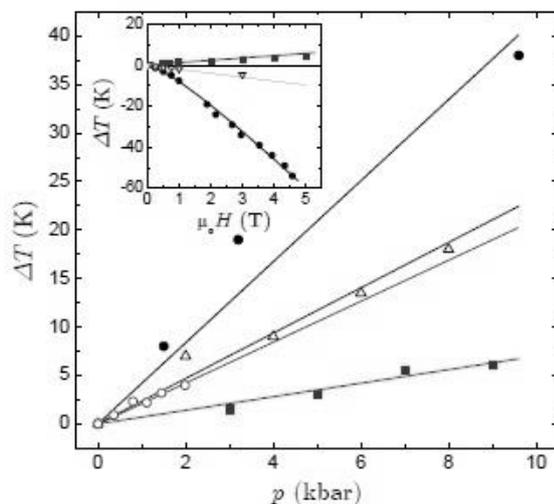


Рис.53. Изменение температуры мартенситного превращения с изменением давления для сплавов Ni_{53.5}Mn₂₃Ga_{23.5} (■), Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ (Δ), Ni_{49.5}Mn_{35.5}In₁₅ (○) и Ni₅₀Mn₃₆In₁₆ (●). Вставка показывает изменение температуры превращения с изменением магнитного поля [66].

тырех сплавов на базе Ni-Mn-In с памятью формы. Во всех случаях температура мартенситного перехода возрастала с увеличением давления, как следствие меньшего удельного объема мартенситной фазы по отношению к кубической фазе. Для сплавов системы Ni-Mn-Ga, скорость изменения была меньше, чем для Ni-Mn-Sn и Ni-Mn-In, что определяется минимальным относительным изменением объема.

В магнитных сплавах с памятью формы связь между магнетизмом и структурой обусловлена зависимостью магнитного поля от структурного превращения. На вставке рис. 52 показана зависимость температуры мартенситного превращения от магнитного поля. Для Ni-Mn-Ga наблюдали незначительное увеличение температуры превращения с увеличением магнитного поля, в то время как в Ni-Mn-Sn и Ni-Mn-In, температура превращения понижалась с увеличением поля. Таким образом, авторы [66]

установили возможность воздействия на температуру мартенситного превращения умеренным гидростатическим давлением или магнитным полем.

Выводы

Методически исследование фазовых равновесий при высоких давлениях реализуется с помощью аппаратуры, в которой высокое давление генерируется в жидкой, твердой или газовой среде. Высокое давление с наименьшими сложностями создают путем компрессии жидкости (например, силиконового масла), более сложные и дорогостоящие методики используют генерацию давления механически ортогональным перемещением наковален, и компрессией газа, как правило, инертного. В большей части источников приведены результаты исследования фазовых превращений при давлениях 1-7 ГПа (1000-7000 МПа). Размеры исследованных образцов в этом случае не превосходят 0,5-1 см³. Объектами исследований с регистрацией фазовых превращений методами дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии являются вещества (индий, висмут, литий и др.), двойные сплавы (Al-Ni), и более сложные металлические сплавы на основе алюминия и никеля. Проведение дифференциального термического анализа при высоких давлениях сопряжено с экспериментальными сложностями, как в части генерации давления, так и с наличием высокого уровня электрических шумов, затрудняющих регистрацию небольших тепловых эффектов. Одним из подходов, позволяющих обойти эту проблему, является применение диффузионных процессов при высоких давлениях в твердой фазе, которое позволяет проводить построение фазовых бародиаграмм.

В части литературных источников приведены результаты исследований фазовых переходов сплавов в двойной системе Al-Si, которые изучали при сверхвысоких давлениях до 5,5 ГПа при незначительных размерах образцов. Полученные результаты, несомненно, обладают высокой научной ценностью,

но область приложения таких данных на практике для решения задач материаловедения представляется весьма ограниченной. Это связано, прежде всего, с незначительными геометрическими размерами образцов, и сверхвысокими давлениями, что является ограничивающими факторами для применения таких результатов в развитой индустрии горячего изостатического прессования. Более приближенным к решению практических задач является исследование фазовых превращений при высоких давлениях в двойных сплавах Al-Ni, и некоторых промышленных алюминиевых и никелевых сплавах. В последнем случае эксперименты проводили при давлениях сжатого аргона 100-170 МПа, величина которого является обычной для процесса горячего изостатического прессования, в котором объемы обрабатываемых высокими давлениями и температурами объектов достигают нескольких кубических метров. Ввиду этих обстоятельств физико-химическое исследование фазовых превращений в сплавах системы Al-Si в диапазоне давлений ~ 100 МПа, а также их микроструктуры и некоторых свойств актуально, имеет как научную ценность, так и практические перспективы.

Глава II. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ, СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Si.

Раздел II.1. Аппаратура и методика дифференциального баротермического анализа.

Методика дифференциального баротермического анализа необходима для получения информации о температурах фазовых превращений при повышенных давлениях. Необходимость подобного анализа существует как для получения новых знаний фундаментального характера о фазовых переходах в конденсированных средах при высоких давлениях, так и для решения прикладных задач управления свойствами неорганических материалов применением баротермической обработки (обработки высокими давлениями и температурами), в ходе которой происходит улучшение свойств материалов. В последнем случае необходима достоверная информация о барических сдвигах характеристических температур материалов, причем не только при превращениях $ж \rightarrow т$ и $т \rightarrow ж$, но и о температурах твердофазных реакций растворения/выделения при высоких давлениях.

II.1.1. Ячейка дифференциального термического анализа.

На столе донного нагревателя располагают ячейку ДТА, выполненную из мелкопористого графита МПГ-6 (рис. 54). Ячейка для обеспечения условий

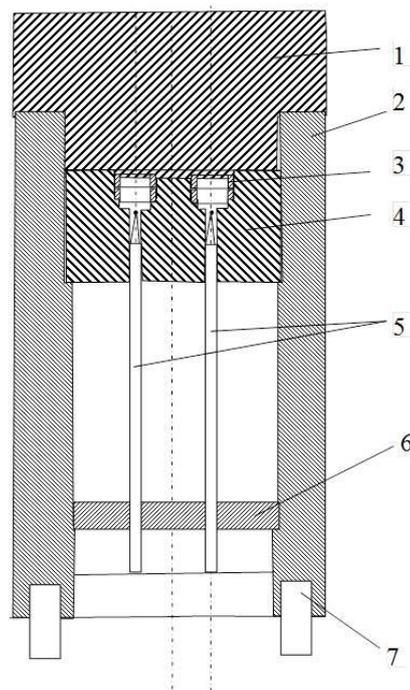


Рис. 54. Графитовая ячейка дифференциального термического анализа. 1 – крышка; 2 – корпус; 3 – тигли с образцом и эталоном; 4 – термоблок; 5 – термопары WRe5-WRe26 диаметром 0,35 мм образца и эталона; 6 – направляющая; 7 – стойки.

эксперимента, основными из которых являются отсутствие конвективных потоков и минимальная разность температур по длине образца в месте расположения образца и эталона, представляет собой массивную конструкцию, общей массой $\sim 1,5$ кг для снижения амплитуды неуправляемых колебаний температуры при нагреве и охлаждении ячейки, но принципиально соответствует классической конструкции ячеек дифференциального термического анализа.

II.1.2. Общая характеристика базовой для дифференциального баротермического анализа установки ГИП.

Базовая установка горячего изостатического прессования НИРП 25/70-200-2000 (установка ГИП), применяется для сжатия и уплотнения материала под действием высокого давления (до 200 МПа) и высокой температуры (до 2000°C), и состоит из пяти основных функциональных блоков (рис.55):

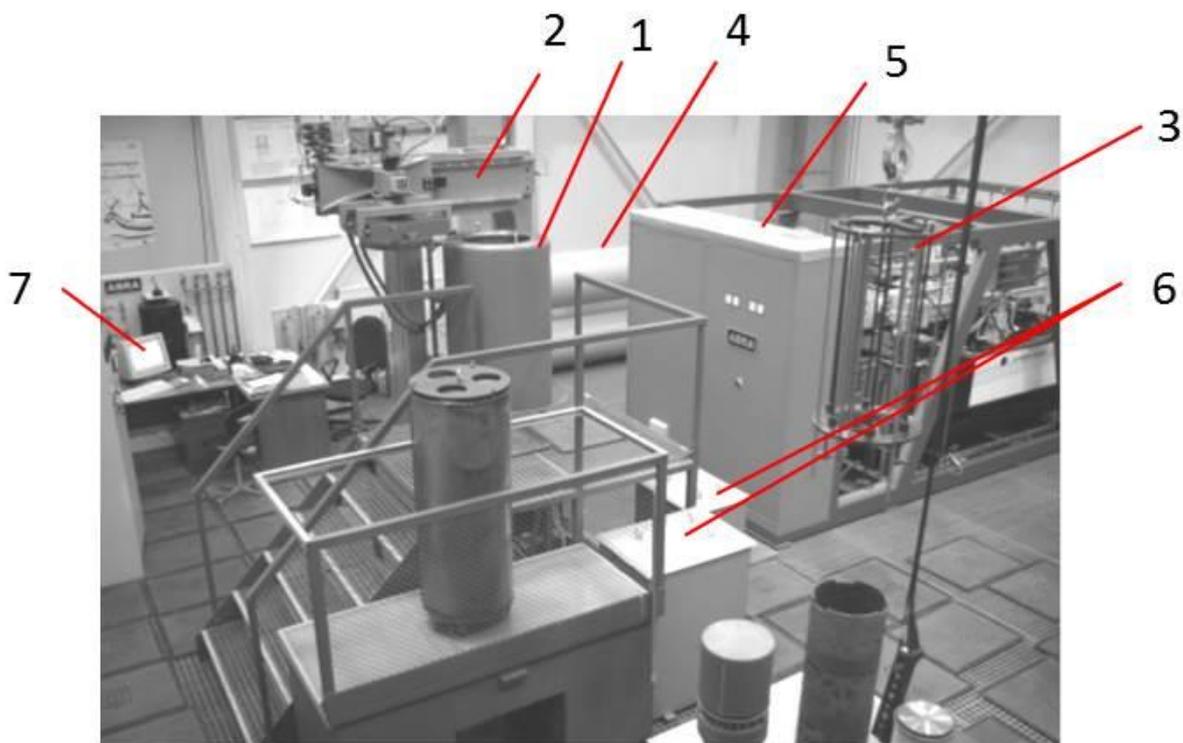


Рис. 55. Базовая для дифференциального баротермического анализа установка горячего изостатического прессования АВРА 20-70/200/2000: 1 – сосуд высокого давления; 2 – запорная рама с гидравлической системой подъема крышки; 3 – компрессоры высокого и низкого давления; 4 – газохранилище; 5 – блок силовой электроники; 6 – понижающие трансформаторы донного и бокового нагревателей; 7 – компьютер для регистрации и хранения сигналов ДБА.

1) сосуда высокого давления; 2) двухзонной системы резистивных нагревательных элементов; 3) системы поддержания и изменения (в основном линейного) температуры; 4) систем генерации высокого давления, вакуумирования и охлаждения; 5) системы газоподготовки.

II.1.3. Сосуд высокого давления (СВД).

Моноблочный модуль сосуда высокого давления (рис. 56) содержит



Рис.56. Общий вид модуля СВД в положении загрузки (СВД открыт).

четыре конструктивных элемента: 1) сосуд высокого давления; 2) охватывающую раму с кареткой; 3) устройство подъема крышки; 4) гидравлическую систему перемещения рамы и крышки.

В состав сосуда высокого давления входят высокопрочный стальной цилиндрический моноблок из двух толстостенных коаксиальных цилиндров, снабженный верхней и нижней заглушками, и запорная рама (рис.57).

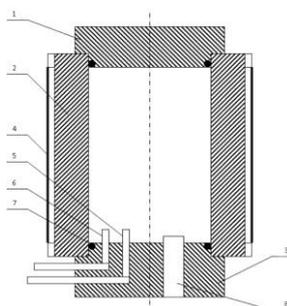


Рис.57. Схематическое изображение сосуда высокого давления: 1 - верхняя заглушка СВД; 2 - корпус СВД; 3 - нижняя заглушка СВД; 4 - рубашка охлаждения; 5 - токоввод донного нагревателя; 6 - токоввод бокового нагревателя; 7 - кольцевое полимерное уплотнение; 8 - вакуумный клапан.

В представленной конструкции при подготовке системы к циклу с помощью загрузочного устройства в СВД вначале помещают донный нагреватель с ячейкой ДТА, после чего размещают боковой нагреватель, и закрывают СВД верхней заглушкой. В закрытом СВД ячейка ДТА полностью изолируется и готова к циклу баротермического сканирования. Герметизация рабочего объема осуществляется полимерными кольцевыми прокладками круглого сечения, расположенными в верхней и нижней заглушках СВД.

Охватывающая рама с кареткой перемещается с помощью автоматической гидравлической системы для перехода к операции сканирования. В этом положении СВД вставлен в раму, принимающую осевые напряжения с подвижных верхней и нижней заглушек. После окончания цикла для перехода к операциям загрузки-выгрузки запорная охватывающая рама сдвигается в сторону от СВД.

II.1.4. Нагревательные элементы.

Для нагрева ячейки ДТА до необходимой температуры применяют резистивные графитовые нагревательные элементы. Контрольные термопары в сочетании с электронными устройствами управления и эталонными элементами обеспечивают точное выполнение температурных циклов, предусмотренных программой.

Как правило, для баротермического сканирования используются донный и боковой графитовые нагреватели с максимальной температурой до 2000 °С (диаметр и высота рабочего пространства 250 и 700 мм, соответственно). Нагреватели представляют собой электрические многозонные резистивные элементы, основными составляющими которых (рис.58) являются:

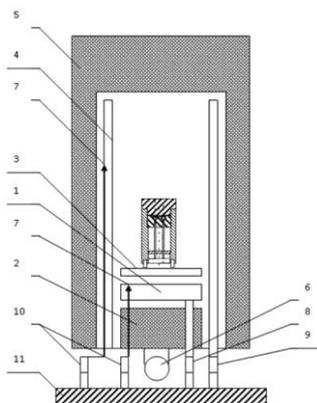


Рис.58. Нагревательные элементы установки ГИП: 1 - нижний нагревательный элемент; 2 - теплоизоляция нижнего нагревателя; 3 - рабочий стол; 4 - боковой нагревательный элемент; 5 - теплоизолирующий кожух; 6 - устройство быстрого охлаждения; 7 - термопары рабочие; 8 - токоввод нижнего нагревательного элемента; 9 - токоввод бокового нагревательного элемента; 10 - термопарные разъемы; 11 - фрагмент нижней крышки СВД.

1. Нижние нагревательные элементы, которые имеют вид пластин, выполненных из композиционного материала «углерод-углерод»; Эти элементы обеспечивают нагрев зоны 1 (нижней части рабочего объема с ячейкой ДТА).

2. Нижний теплоизолятор, находящийся под нижним нагревательным элементом. Состоит из кожуха, корпуса и нескольких слоев термостойкого материала и экранирующей фольги, и служит для защиты компонентов нагревателя, находящихся под ним, от потока тепла, излучаемого нижними нагревательными элементами.

3. Рабочий стол, расположенный над нижним нагревательным элементом. На него помещают ячейку ДТА.

4. Боковые нагревательные элементы в виде пластин из композиционного материала «углерод-углерод». Расположены по периметру рабочей зоны, и излучают тепловую энергию в зону нагрева 2 (верхняя часть рабочей камеры).

5. Боковой теплоизолятор, предназначенный для предотвращения потерь тепла из рабочего пространства, а также защиты элементов СВД от перегрева. Состоит из кожуха, корпуса и нескольких слоев термостойкого материала и экранирующей фольги.

6. Устройство быстрого охлаждения, состоящее из электродвигателя с вентилятором и молибденовой трубки, соединяющей вентилятор и зону нагрева 2. Служит для увеличения скорости охлаждения путем перекачки холодного газа из нижней части СВД в верхнюю часть рабочей камеры.

7. Управляющие и контрольные термопары, измеряющие фактические значения температур, которые затем вводятся в систему управления. Используют термопары из вольфрам-рениевого сплава градуировки «С» (WRe5-WRe26). Для управления баротермическим сканированием служат

четыре управляющие термопары. Управляющие термопары (рабочая и резервная) попарно расположены в нижней и верхней зонах нагрева. Горячие спаи двух термопар для измерения температур образца и эталона располагают непосредственно в ячейке ДТА. Также имеются многочисленные контрольные термопары со следящими функциями, контролирующими температуры верхней и нижней крышек СВД, боковой стенки СВД и охлаждающей воды, которые служат для обеспечения условий безопасности при проведении цикла.

8. Токовводы к нагревательным элементам, выполненные из массивных медных стержней, электрически изолированных от корпуса СВД, и имеющие кольцевые полимерные уплотнения, противостоящие давлению газа в СВД.

II.1.5. Система поддержания и изменения температуры.

Система поддержания и изменения температуры состоит из датчиков, управляющих элементов и проводников коммутации. Электротехнические и электронные устройства с их датчиками и управляющими элементами обеспечивают и контролируют работу установки в ручном и автоматическом режимах. Автоматический режим обеспечивает «Центральная Управляющая Система» (ЦУС) «MELSEC G» фирмы «Mitsubishi Electric» (Япония) (рис.59),



Рис.59. Блок-схема системы управления установкой горячего изостатического прессования.

которая точно воспроизводит все заданные параметры цикла сканирования с их контролем и регистрацией. В ЦУС предусмотрен выход на компьютер.

Температура измеряется термопарами из термоэлектродной проволоки, из сплава вольфрама с рением с номинальной статической характеристикой преобразования типа «С». Термопары располагаются между пластинами бокового нагревателя, и под рабочим столом донного нагревателя. Сигнал с термопар поступает на контроллеры-регуляторы температуры фирмы «Eurotherm» (Англия) (далее контроллер). Контроллер согласно заданной программе подает сигнал регулятору напряжения «ThygoVar» фирмы АЕГ (Германия), задающему напряжение на трансформаторе. С трансформатора напряжение подается на нагреватели верхней и нижней зон нагрева. Контроллер, отвечающий за нижнюю зону нагрева, является программируемым (ведущим), который подает сигнал на ведомый контроллер, обеспечивающий нагрев верхней зоны.

Давление измеряется специальным датчиком, расположенным в нижней заглушке СВД. Сигнал от датчика поступает в преобразователь, а затем на контроллер давления фирмы «Eurotherm» (Англия). Также предусмотрен второй датчик давления, с которого сигнал после преобразования поступает в ЦУС. При превышении предельно допустимого давления в СВД ЦУС выдает аварийный сигнал и открывает предохранительный клапан аварийного сброса давления.

Для обеспечения безопасной эксплуатации установки предусмотрено наличие еще пяти термопар. Первая измеряет температуру в области над нижней крышкой СВД, вторая - в зоне нижней кромки кожуха бокового нагревателя, третья - наружной стенки кожуха бокового нагревателя, четвертая - верхней крышки СВД, пятая - воды в рубашке охлаждения СВД. Сигналы со всех термопар и датчика давления поступают в регистратор-самописец фирмы «Chessell» (Англия). Регистратор сверяет показания термопар с предельно допустимыми значениями параметров, и в случае превышения последних, подает аварийный сигнал.

II.1.6. Поршневые компрессоры высокого давления.

Для генерации давления служит система высокого давления в следующем составе: газохранилище; компрессор низкого давления; компрессор высокого давления; различные клапаны; трубопроводы; измерительные и контрольные устройства; система очистки газа. В начале цикла газ из газохранилища поступает в СВД. После уравнивания давлений путем простого соединения объемов газохранилища и СВД, включают компрессор высокого давления, который генерирует стартовое давление в СВД, по достижении которого включают нагрев. Принцип работы компрессора представлен на рис.60.

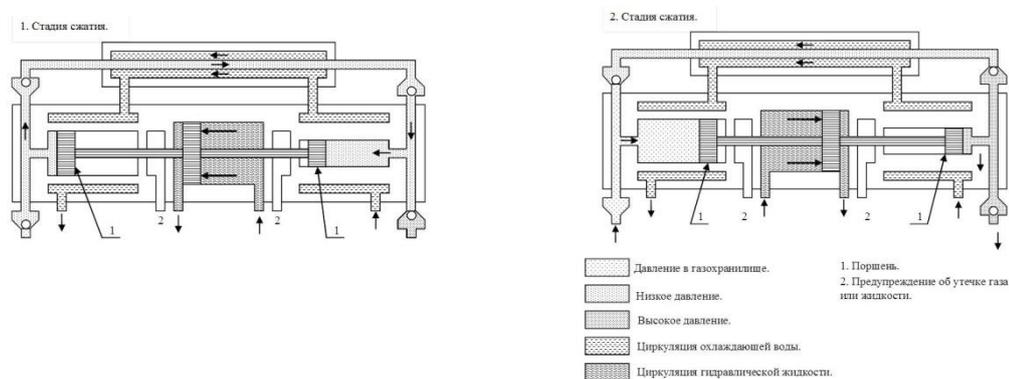


Рис.60. Схема работы компрессора.

Во время первой стадии сжатия газ под низким давлением подается из ступени 1 (левая половина компрессора) в ступень 2. Во время второй стадии сжатия газ под высоким давлением подается из ступени 2 в СВД, и одновременно в первую ступень поступает газ из газохранилища. Поршни компрессора приводятся в движение гидроприводом, а охлаждение осуществляется водой. Схемы циркуляции газа и жидкостей показаны на рис.60.

II.1.7. Вакуумная система.

Вакуумная система служит для вакуумирования внутреннего объема СВД в режиме откачки-напуска при замене воздушной среды на инертную. Вакуумная система состоит из форвакуумного насоса фирмы «Busch»

(Германия), вакуумметра и датчика вакуума фирмы «Edwards» (Англия), гибкого трубопровода и вакуумного клапана, расположенного в нижней заглушке СВД. Процесс откачки-напуска осуществляется автоматически.

II.1.8. Система охлаждения.

Система охлаждения служит для удаления избыточного тепла от СВД. Система охлаждения имеет два контура: внутренний и наружный. Внутренний контур состоит из насоса фирмы «Grundfos» (Германия), рубашки охлаждения СВД, ресивера, холодильника, различных датчиков, кранов и трубопроводов. Наружный контур, подключенный к водопроводу через фильтр, питает рубашки охлаждения компрессоров во время их работы, и теплообменник охлаждения внутреннего контура.

II.1.9. Система безопасности.

Система безопасности, основным элементом которой является ЦУС, служит для обеспечения безопасной эксплуатации газостатической установки. ЦУС отслеживает следующие параметры: температуру в зоне нагрева; давление в СВД; работоспособность рабочих термпар; температуру воды в рубашке охлаждения; положение запорной рамы СВД; наличие электропитания различных систем; давление воды в наружном и внутреннем контурах охлаждения; расход воды в наружном и внутреннем контурах охлаждения.

В ЦУС поступают сигналы со всех контрольных датчиков, и при отклонении ситуации от штатной, в зависимости от степени опасности, ЦУС выдает сигнал «Предупреждение» или «Авария», которые сопровождаются звуковым сигналом и цифровым кодом.

II.1.10. Общее описание типичного цикла баротермического анализа.

При проведении типичного цикла баротермического сканирования (рис.61) ячейку ДТА размещают в сосуде высокого давления с помощью

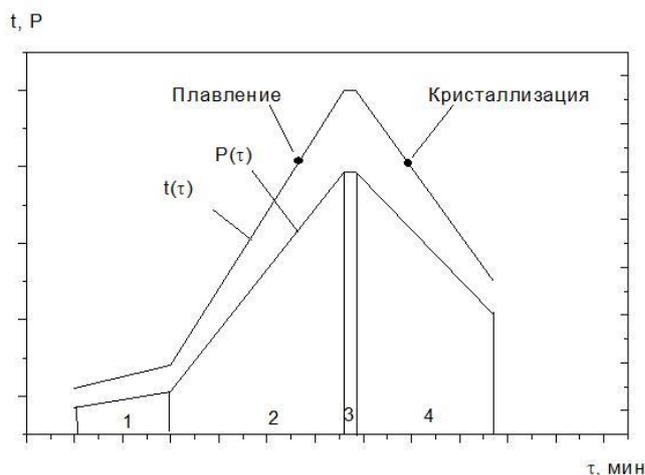


Рис.61. Типичные временные зависимости давления и температуры цикла баротермического сканирования с участками: 1- генерации начального давления; 2 – линейного нагрева с ростом давления; 3 – экспозиции; 4 - охлаждения и снижения давления. Показаны области тепловых эффектов при плавлении и кристаллизации.

специального приспособления (загрузочно-разгрузочного устройства). В герметизированном сосуде высокого давления заменяют воздушную среду инертным газом. Затем компрессором поднимают давление до заданного начального уровня. После этого включают работу программы линейного, как правило, со скоростью $\sim 7-10$ $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, набора температуры, во время которого растет и давление в СВД. После короткой (~ 5 мин) экспозиции при максимальной температуре, программа переходит к линейному охлаждению со скоростью $\sim 7-10$ $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Дифференциальный сигнал, и значения температуры с частотой 1 отсчет/с, а также текущие значение давления поступают на компьютер, где эти массивы данных хранятся и используются в дальнейшем для обработки и получения информации о фазовых превращениях при высоком давлении.

По завершении цикла сканирования давление в СВД сбрасывают, гидравлическая система разгерметизирует СВД, запорная рама сдвигается, и с помощью загрузочно-разгрузочного устройства последовательно выводят боковой нагреватель и донный нагреватель с ячейкой ДТА из сосуда высокого давления.

Раздел II.2. Методики исследования структуры и свойств двойных сплавов в системе Al-Si.

II.2.1. Получение микрошлифов

Образцы после заливки и охлаждения распиливали в удобном для дальнейшего шлифования месте алмазным диском на станке Discotom фирмы Struers (Германия).

Шлифы для металлографических исследований готовили двумя способами. В первом случае с использованием алмазных паст, электролитической полировки и завершающим химическим травлением в селективном реагенте. Во втором – после получения приблизительно плоской поверхности образец шлифовали наждачной бумагой, помещенной для этого на плоском основании (обычно на стекле) или наклеенной на вращающийся круг. Шлифование производили последовательно наждачной бумагой различного сорта, сначала с более крупным зерном абразива, а затем с более мелким. Направление движения образца по наждачной бумаге или положение образца относительно направления круга при смене сорта бумаги изменяли на 90° для лучшего удаления гребешков и рисок, созданных предыдущим шлифованием.

Полированием удаляли оставшиеся после шлифования мелкие риски. В этом случае применяли механический метод полировки образцов. Полирование производили на вращающемся круге с натянутым полировальным материалом, на который непрерывно или периодически наносили абразивное вещество с частицами очень малых размеров.

II.2.2 Подготовка объектов для исследований сканирующей электронной микроскопией (СЭМ)

Образцы для СЭМ подготавливали как обычные металлографические шлифы с использованием шлифования и последующей полировки. Особое

внимание уделяли получению плоской поверхности без рисок и рельефа, так как наличие этих дефектов приводит к снижению точности определения концентрации элементов. По этой причине полировку выполняли механически с использованием алмазных паст. Не допускали контакта полированной поверхности с загрязняющими факторами.

Раздел II.3. Световая микроскопия

Для анализа микроструктур в работе применяли микроскоп MeF3 фирмы Reichert-Jung Optische Werke (Австрия) и стереоскопический микроскоп МБС-10. Микроскоп MeF3 (рис. 62) предназначен для проведения металлографиче-

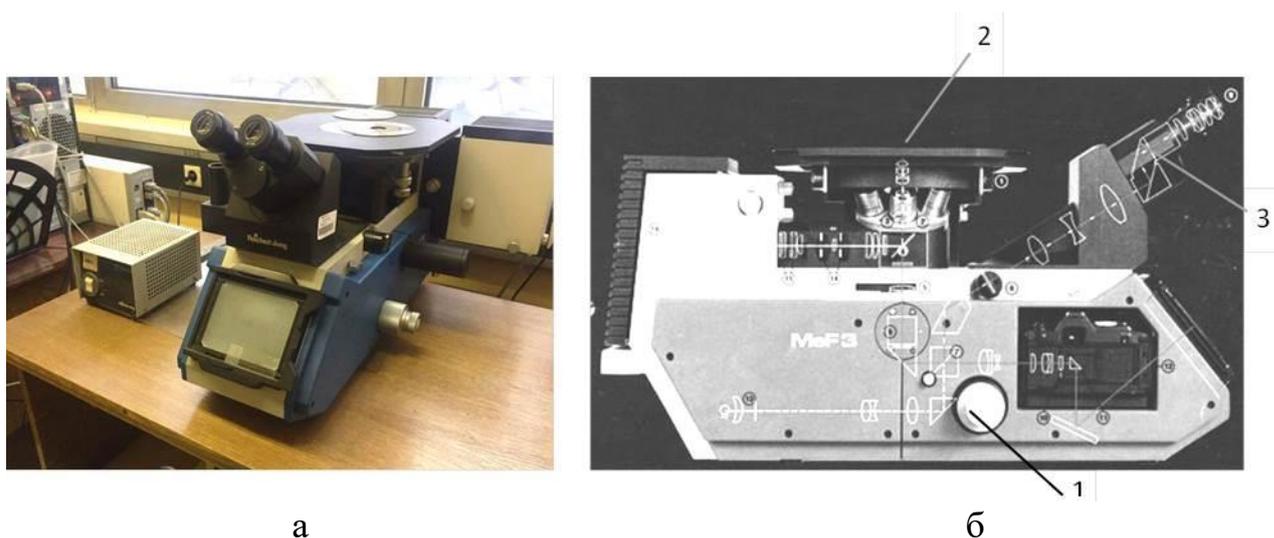


Рис. 62. Микроскоп MeF3: а – общий вид; б – принципиальная схема: 1 – ручка для фокусировки; 2 – столик для объекта; 3 – окуляры

ских исследований поверхности образцов, определения наличия фаз и размеров объектов наблюдения. Основными оптическими элементами микроскопа являются элементы, образующие осветительную (в том числе, конденсор), наблюдательную (окуляры) и воспроизводящую (в том числе объективы) системы микроскопа.

Источником излучения в микроскопе служит ртутная лампа НВО200w/4. Возможное увеличение составляет от 20х до 2500х. Микроскоп оснащен подвижным столиком с микрометрической линейкой. Наблюдение образца может осуществляться в отраженном, светлом и поляризованном

поле.

Основной метод работы с микроскопом, используемый в работе – это метод светлого поля в отраженном свете. Этот метод используется для изучения непрозрачных объектов, а также объектов, из которых невозможно или нежелательно брать образцы для приготовления полупрозрачных микропрепаратов. Освещение поступает сверху, через объектив, который в данном случае играет также роль конденсора. В микроскопе осуществляется визуальное наблюдение образца, а при подключении видеокамеры возможна цифровая обработка изображений с помощью компьютера. Наблюдаемые в микроскопе образцы должны иметь полированную поверхность до 14 класса чистоты, либо травленную поверхность после полировки.

Микроскоп МБС-10 (рис. 63) предназначен для исследования образцов

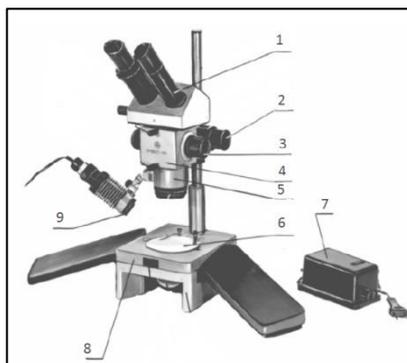


Рис. 63. Микроскоп МБС-10: 1 – окулярная трубка; 2 – рукоятка фокусировки; 3 – рукоятка переключения увеличений; 4 – корпус с барабаном; 5 – объектив; 6 – предметное стекло; 7 – блок питания; 8 – столик для работы в отраженном свете; 9 – светофильтр

в отраженном и проходящем свете. Источником излучения служит лампа накаливания. Увеличение прибора составляет от 6^X до 70^X .

Раздел II.4. Сканирующая электронная микроскопия

В электронном микроскопе изображение объекта формируется последовательно по точкам и является результатом взаимодействия электронного пучка (зонда) с поверхностью образца. Каждая точка образца последовательно облучается сфокусированным электронным пучком,

который перемещается по исследуемой поверхности. При взаимодействии электронов зонда с веществом возникают ответные сигналы различной физической природы, которые используются для синхронного построения изображения на экране монитора. На рис.64 представлена схема образования вторичных сигналов под влиянием электронного зонда.

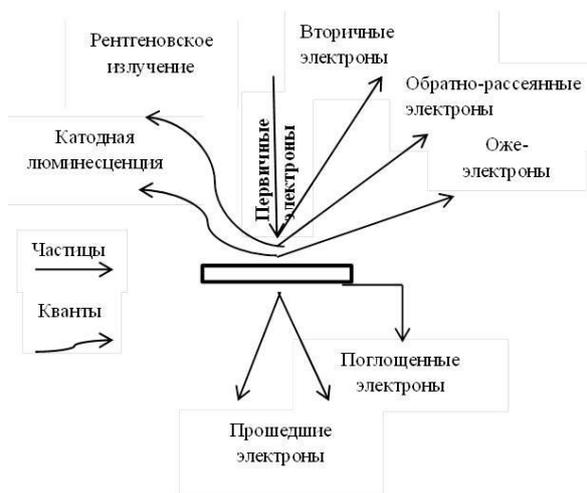


Рис. 64. Схема образования вторичных сигналов при взаимодействии электронов зонда с веществом мишени

Растровый электронный микроскоп является вакуумным прибором. Рабочий вакуум в камере микроскопа должен быть 10^{-8} - 10^{-10} атм. Схема основных узлов растрового микроскопа приведена на рис. 65. Электронный



Рис. 65. Упрощенная блок-схема растрового электронного микроскопа.

пучок от источника электронов специальной конденсорной системой формируется в виде хорошо сфокусированного зонда и проходит через систему управляющих электродов или электромагнитов, которые

перемещают пучок по поверхности образца по траектории, образующей растр. В результате взаимодействия пучка электронов с образцом возникают отраженные и вторичные электроны, которые регистрируются соответствующими датчиками. Регистрируемый датчиками сигнал преобразуется в цифровой вид и вводится с использованием соответствующего программного обеспечения в оперативную память компьютера. Величина этого вторичного сигнала будет зависеть от физических свойств поверхности образца и может меняться от точки к точке. В результате на экране монитора формируется изображение поверхности образца.

Для анализа микроструктуры образцов в работе использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) TESCAN VEGA II SBU (фирма Tescan, Чехия) (рис. 66). Прибор предназначен для получения

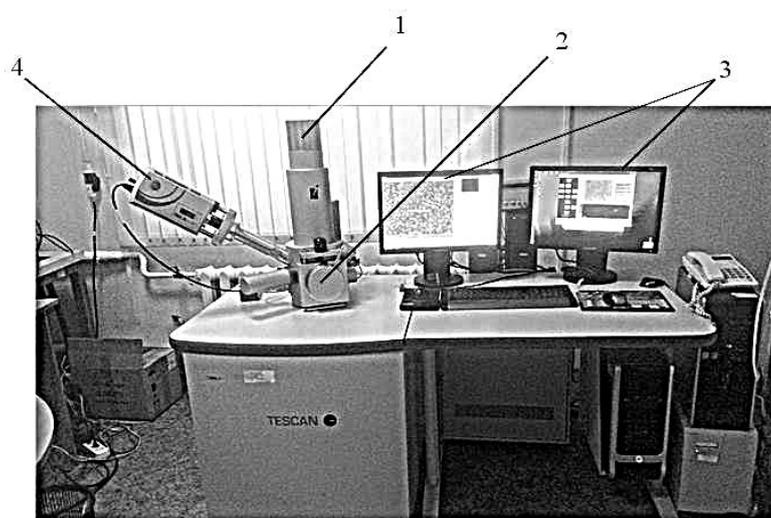


Рис. 66. Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) TESCAN VEGA II SBU: 1 – колонна микроскопа с электронной пушкой; 2 – камера для установки образцов; 3 – мониторы для вывода изображения и анализа микроструктуры; 4 – рентгеновский микроанализатор INCA

изображения поверхности объекта с высоким пространственным разрешением, а также информации о химическом составе исследуемого образца.

Источником электронов в сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA II SBU служит вольфрамовый катод с термоэлектронной

эмиссией. Разрешение микроскопа в режиме высокого вакуума (вторичные электроны) составляет 3,0 нм при 30 кВ, а в режиме низкого и высокого вакуума (обратно-рассеянные электроны) – 3,5 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ. Увеличение прибора варьируется от 4× до 1 000 000× при ускоряющем напряжении от 200 В до 30 кВ (с шагом 10 В). Ток пучка электронов составляет от 1 пА до 2 мкА. Для улавливания вторичных электронов (SE) и отраженных электронов (BSE) служит энергодисперсионный детектор фирмы INCA Energy.

В микроскопе TESCAN VEGA II SBU в основном применяли метод СЭМ, включающий сканирование исследуемого образца электронным лучом, измерение интенсивности испускаемых квантов и преобразование измеренной интенсивности в электрический сигнал.

Полученные с помощью световой и электронной микроскопии изображения анализировали с помощью программного обеспечения ImageJ.

Раздел II.5. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре XRD-6000 Shimadzu (Япония) на $\text{CuK}\alpha 1$ излучении с $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ (рис.67).

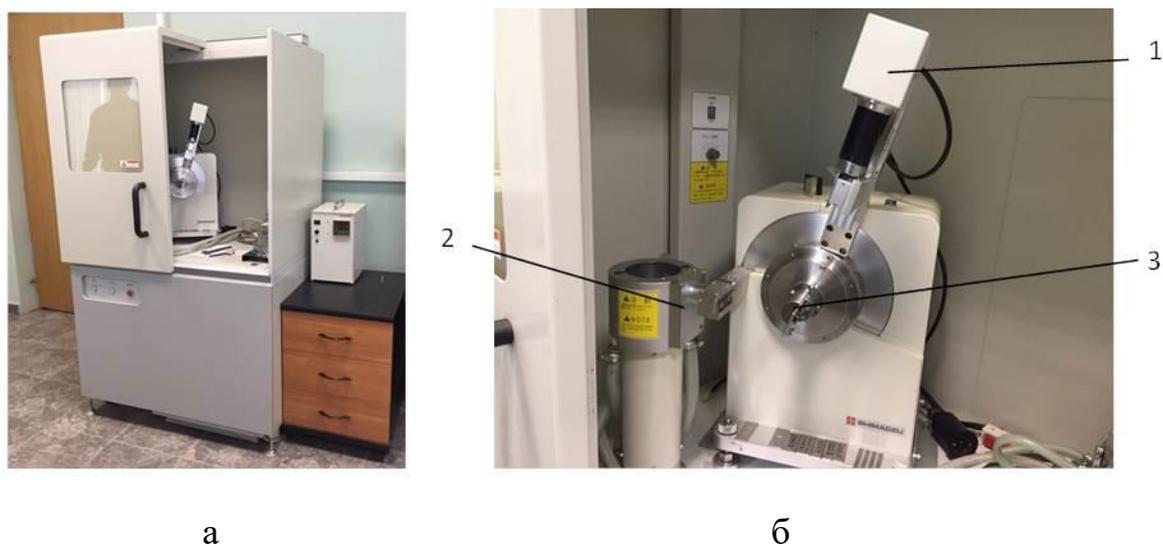


Рис. 67. Дифрактометр XRD-6000 Shimadzu (Япония): а – общий вид; б – вертикальный θ -2 θ гониометр: 1 – XRD детектор; 2 – рентгеновская трубка; 3 – держатель образца

В дифрактометре XRD-6000 Shimadzu используется рентгеновская трубка с медным анодом. Размер фокуса прибора составляет 1,0x10 мм, а максимальная мощность – 2 кВт. При этом применяется рентгеновский генератор максимальной мощностью 3 кВт, максимальным напряжением 60 кВ и максимальным током 80 мА. Образцы располагаются в гониометре вертикального типа с радиусом сканирования 185 мм, минимальным шагом сканирования 0,002 град (2θ), диапазоном сканирования $-6\div 163$ град (2θ) и скоростью сканирования 0,1~50 град/мин (2θ). Для регистрации рентгеновского излучения используется сцинтилляционный счетчик NaI.

В дифрактометре XRD-6000 Shimadzu предусмотрены следующие режимы съемки: непрерывное сканирование, пошаговое сканирование, позиционирование и осцилляция по оси θ . Для обеспечения корректных условий съемки требуется стандартный держатель, тонкодисперсный порошок с массой 2-3 г, а в случае монолитных образцов – с заданной геометрией.

Раздел II.6. Методики исследования механических свойств

В соответствии с характером действующих нагрузок различают статические, динамические и усталостные испытания. Статические испытания отличаются плавным, относительно медленным изменением нагрузки образца и малой скорости его деформации. В большинстве случаев металлические материалы в конструкциях работают под статическими нагрузками. Поэтому статические испытания широко распространены и проводятся с использованием разных схем напряженного состояния. Статические испытания проводятся на растяжение, сжатие, изгиб и кручение. К статическим механическим испытаниям можно отнести и изучение микротвердости по Виккерсу.

II.6.1 Испытания на растяжение

Механические свойства при растяжении, как и при других статических испытаниях, могут быть разделены на три основные группы: прочностные,

части испытываемого образца:

$$\sigma_{\text{пц}}=P_{\text{пц}}/F_0; \sigma_{0,05}=P_{0,05}/F_0; \sigma_T=P_T/F_0, \text{ или } \sigma_B=P_{\text{max}}/F_0 \quad (6)$$

В точке k устанавливают напряжение сопротивления разрушению материала. Предел пропорциональности и предел упругости определяют с помощью тензометра (прибор для определения величины деформации). Предел текучести физический и условный рассчитывают, находя нагрузку по диаграмме растяжения. Если на диаграмме нет площадки текучести, то для вычисления условного предела текучести необходимо провести графические построения на диаграмме. Предел прочности можно рассчитать, используя показания силоизмерителя, по максимальной нагрузке P_{max} при разрыве либо найти P_{max} (P_B) по первичной диаграмме растяжения. Характер деформации при растяжении вязких и хрупких материалов существенно различается.

Напряжение разрушения определяют как истинное. При этом нагрузку разрушения делят на конечную площадь поперечного сечения образца после разрушения F_K :

$$S_K=P_K/F_K \quad (7)$$

Все рассчитанные таким образом величины являются характеристиками прочности материала.

Пластичность, т.е. способность деформироваться без разрушения, характеризуется изменениями размеров образца. При испытании на разрыв определяют следующие характеристики пластичности:

Относительное удлинение δ представляет собой отношение приращения длины образца после его разрыва к первоначальной расчетной длине l_0 и выражается в процентах:

$$\delta=(l_k-l_0)/l_0*100\% \quad (8)$$

Под относительным сужением понимают отношение уменьшения поперечного сечения разорванного образца к первоначальной площади поперечного сечения, выраженное в процентах:

$$\Psi=(F_0-F_K)/F_0*100\% \quad (9)$$

где l_k , F_k — соответственно, длина рабочей части и площадь поперечного сечения образца после разрыва.

Для измерения свойств исследуемых сплавов в работе использовали испытательную механическую машину INSTRON 3382 (рис. 69). Основными

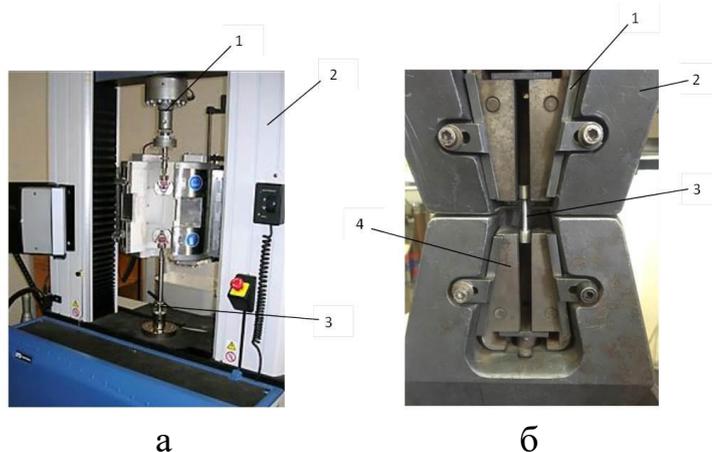


Рис. 69. Испытательная механическая машина INSTRON 3382: а – общий вид: 1 – тензодатчик; 2 - колонна; 3 - тяга; б – система захватов образца: 1 - накладка; 2 - корпус; 3 - образец; 4 – губки

узлами испытательной машины являются приводное устройство, обеспечивающее плавное деформирование образца, и силоизмерительный механизм для измерения силы сопротивления образца создаваемой деформации. Нагрузку прикладывали к испытываемому образцу за счет перемещения траверсы. Система привода перемещала траверсу вверх для приложения растягивающей нагрузки к образцу. Измерительный преобразователь нагрузки (динамометрический элемент), смонтированный последовательно с образцом, измерял прикладываемую нагрузку. Динамометрический элемент преобразовывал нагрузку в электрический сигнал, который измерялся и отображался системой управления. Управление испытательной системой осуществляли с помощью программы компании Instron.

Испытательная механическая машина INSTRON 3382 позволяет проводить испытания на растяжение, сжатие и изменение знака напряжения на обратный. Рамы машины также пригодны для ограниченных циклических испытаний. Стандартная конфигурация располагается ниже подвижной

траверсы. Наибольшая предельная нагрузка в установке INSTRON 3382 может составлять 100 кН, при этом пределы допускаемой относительной погрешности ее измерений составляют $\pm 0,5$ %. Скорость перемещения подвижной траверсы может изменяться от 0,05 до 1000 мм/мин. Пределы допускаемой относительной погрешности регулировки скорости траверсы равны $\pm 0,1$ %, пределы допускаемой относительной погрешности измерений датчика перемещений – 0,05 %, а пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений датчика перемещений – $\pm 0,015$ мм.

Установка INSTRON 3382 позволяет проводить испытания при температурах от -70 °С до 1100 °С. Для испытаний на растяжение используют образцы с рабочей частью в виде цилиндра или стержня с прямоугольным сечением. Помимо основной рабочей части, большинство образцов имеет головки различной конфигурации для крепления в захватах.

II.6.2. Измерение твердости по Виккерсу

Измерение микротвердости производили с помощью микротвердомера ПМТ-3М (рис. 70), предназначенного для визуального наблюдения

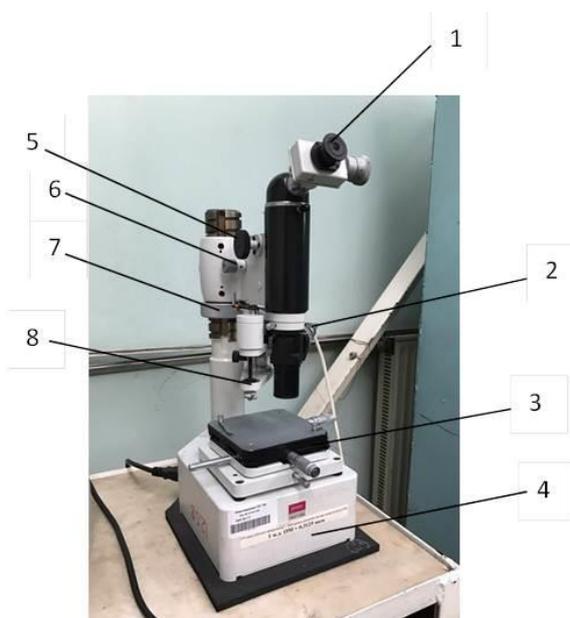


Рис. 70. Микротвердомер ПМТ-3М: 1 – винтовой окулярный микрометр; 2 – патрон с лампой; 3 – предметный столик; 4 – основание штатива; 5 – ручка грубой настройки; 6 – ручка тонкой настройки; 7 – гайка для перемещения кронштейна с тубусом; 8 – механизм нагружения.

микроструктуры и определения микротвердости.

Нагрузка в микротвердомере может изменяться от 0,0196 до 4,9 Н. Прибор оснащен алмазным наконечником НПМ и микрометром МОВ-1-16х. Микротвердомер ПМТ-3М имеет увеличение 130х, 500х, 800х. Прибор позволяет производить визуальное наблюдение поверхности, а при подключении видеокамеры цифровую обработку фотографий. Основные требования к образцам - полированная поверхность до 14 класса чистоты.

Работа прибора основана на способе определения микротвердости по Виккерсу, который регламентируется ГОСТ 2999-75. Сущность метода заключается во вдавливании в испытуемый материал правильной четырёхгранной алмазной пирамиды с углом 136° между противоположными гранями. Твёрдость по Виккерсу вычисляется путём деления нагрузки Р на площадь поверхности полученного пирамидального отпечатка. Следует отметить, что наблюдается хорошее совпадение значений твёрдости по Виккерсу и Бринеллю в пределах от 100 до 450 НV. Твёрдость по Виккерсу во всех случаях обозначается буквами НV без указания размерности - кгс/мм² (10 МПа). После вдавливания индентора при помощи окулярного микрометра определяют размер диагонали отпечатка и производят расчет значения микротвердости по формуле:

$$H_V = \frac{1,854 \cdot P}{d^2} \quad (10)$$

где d – длина диагонали [мм], а Р – вес груза, нагружающего индентор [кг].

II.6.3. Измерение коэффициентов термического расширения

Коэффициент термического расширения (КТР) показывает относительное изменение длины тел при нагревании на ΔТ. При изменении температуры на 1 К при постоянном давлении КТР определяется по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L \Delta T}, \text{ К}^{-1}(\text{°C}^{-1}) \quad (11)$$

Приборы для измерения КТР называют дилатометрами. Дилатометр позволяет измерять изменение длины образца при изменении температуры.

Изменение в длине может быть обратимым или суммой обратимых и необратимых изменений в длине. Образцы, лежащие в держателе, линейно нагревают или охлаждают. При этом изменение геометрии образца преобразуют в электрический сигнал, регистрируемый с помощью соответствующей аппаратуры.

Дилатометрическое исследование образцов в работе проводили на вертикальном дилатометре LINSEIS L75Vertical (рис. 71). Прибор позволяет



Рис. 71. Дилатометр LINSEIS L75Vertical.

производить измерения в диапазоне температур до 2400 °С, а диапазон измерения длины составляет от 25 до 2500 мкм. Измерения производят в вакууме 10^{-5} мбар. Образцы для испытания должны иметь плоскопараллельные торцы, а их диаметр не должен превышать внутренний диаметр держателя образца.

Раздел II.7. Использование программного обеспечения

II.7.1. Программа обработки экспериментальных данных OriginPro.

Для получения количественной информации о микроструктуре сплавов и оформления графического материала в виде графиков, диаграмм, и т.д. использовали современное программное обеспечение.

Для обработки массивов экспериментальных данных в работе использовали программу фирмы OriginLab Corporation OriginPro 8 для численного анализа данных и научной графики, работающую под управлением операционной системы Microsoft Windows 10 (рис. 72).

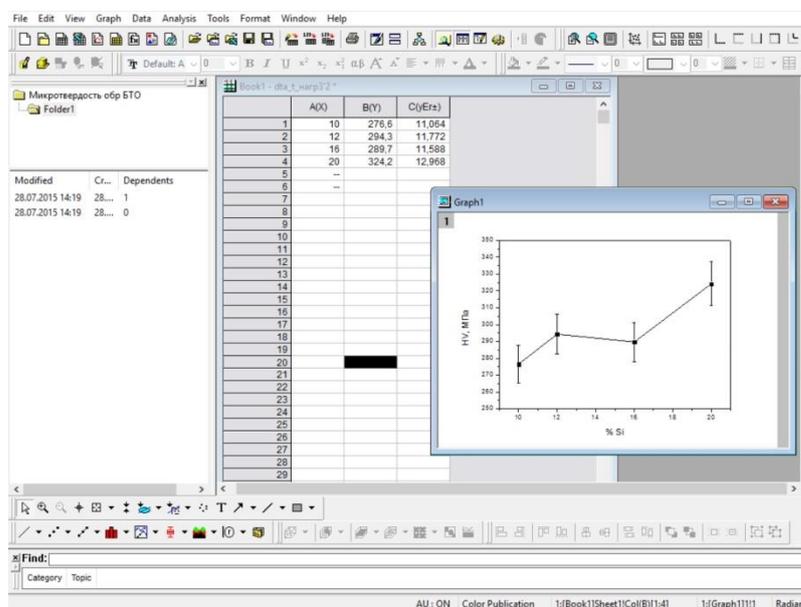


Рис. 72. Основное окно программы OriginPro 8.

Программа OriginPro 8 позволяет производить построение простых графиков, аппроксимацию кривых, построение базовой линии, разложение пика на две и более гауссовы кривые. Для построения графика необходимо заполнить таблицу (Worksheet) путем копирования и вставки исходных данных. Далее зайти в меню Plot > Line. Во всплывающем окне проставить галочки согласно осям X и Y и нажать клавишу ОК. При построении графиков с проведением операции сглаживания нужно заполнить таблицу (Worksheet) путем копирования и вставки исходных данных. Далее перейти в меню Plot > Line > Spline. В появившемся окне отметить ось X и ось Y. После нажатия ОК появится окно с графиком. Программа позволяет произвести аппроксимацию кривых как линейную, так и полиномиальную. Для поиска линейной зависимости между данными вызывается процедура Fit Linear в выпадающей вкладке Fitting меню Analysis. В результате использования этой процедуры на графике с данными появляется прямая линия, а также

активируется окно представления результатов математической обработки Result Log. Origin проводит обработку данных используя метод наименьших квадратов, поэтому в окне Result Log помимо собственно параметров A и B, характеризующих найденную линейную зависимость ($Y = A + B \cdot X$) и их ошибок (Error) представлена и дополнительная информация: например, коэффициент корреляции (r) и среднеквадратичное отклонение (SD), что позволяет судить о корректности полученного результата. Особо следует обратить внимание, что Origin выполнит поиск заданной пользователем зависимости и построение соответствующей линии на графике вне зависимости от того, имеется ли такая зависимость или нет. В некоторых случаях зависимость может иметь вид полинома (степенной функции). Для поиска таких зависимостей используется процедура Fit Polynomial в выпадающей вкладке Fitting меню Analysis. При поиске зависимости можно указать заведомо высокую степень полинома. В этом случае некоторые найденные параметры полиномиальной зависимости в окне Result Log будут иметь пренебрежимо малые величины. Тогда при окончательном анализе полученной зависимости их можно отбросить. Найденные зависимости наносятся на график, поэтому некоторые из них (например, ошибочно найденные) бывает необходимо удалить.

При необходимости построения базовой линии необходимо зайти в меню Analysis, выбрать пункт Peaks and Baseline и перейти в Peak Analyzer. В окне Baseline Mode можно ввести постоянное значение для базовой линии, выбрав Constant или, нажав кнопку User Defined, создать базовую линию, основанную на определяемых пользователем точках. После этого нажатием кнопки Create Baseline создается базовая линия. Она отобразится на графике.

Для редактирования базовой линии используется команда Edit Baseline. Нажатием кнопки «Subtract» можно вычесть полученную базовую линию от графика данных. Нажатием кнопки «Undo Subtraction», можно отменить базовое вычитание. Нажатием кнопки «Modify», можно вручную изменить

базовую линию. Для этого необходимо нажать на нужную точку в базовой линии и перетащить ее к новой позиции.

Для разложения пика на две гауссовы кривые необходимо, сделав активным окно Graph, выбрать в меню Analysis > Peaks and Baseline > Fit Multi-Peaks. Появится диалоговое окно, в котором необходимо выбрать Gaussian и указать количество пиков, на которые будет произведено разложение исходного пика. Появившийся курсор устанавливается как можно более точно на x-координате максимума первого пика разложения и фиксируется двойным щелчком мыши, в результате чего появляется вертикальная линия обозначающая положение первого пика. Аналогичная процедура производится для второго пика. Результатом произведенных действий является таблица Results Log, объединяющая полученные данные о ширине, высоте, центрах максимумов и площадях под кривой, а также график.

II.7.2. Программа обработки изображений Image J.

ImageJ — программа с открытым исходным кодом для анализа и обработки изображений. Основное рабочее окно программы ImageJ (рис. 73)

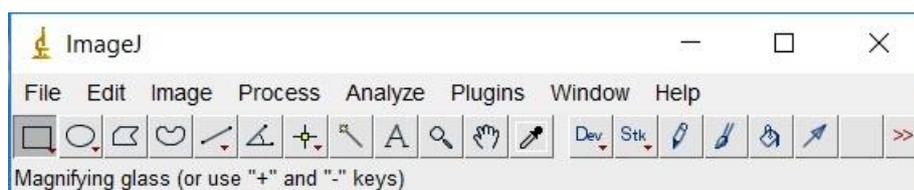


Рис.73. Основное окно программы ImageJ.

содержит строку меню, строку с инструментами, строку состояния, и строку изменения. Изображения, гистограммы, профиль линии, и т.д. отображены в дополнительных окнах. Результаты измерения отображены в окне «Results».

Строка инструментов (Tool Bar) содержит инструменты выбора, инструменты для изменения масштаба изображения и прокрутки изображений, инструменты для изменения цвета рисунка.

Строка состояния (Status Bar) отображает пиксельные координаты и значения на изображении в том месте, где в данное время стоит курсор.

Строка изменений (Progress Bar) расположенная справа от строки состояния, показывает изменение операций во времени. Она не будет появляться, если для операции требуется менее или приблизительно одна секунда.

Панель инструментов окна ImageJ состоит из функциональных кнопок, при нажатии на которые выполняются команды выделения, рисования, различных измерений, заполнения, добавления меток и прочих. Запускаются эти команды одинарным кликом правой кнопки или двойным кликом левой кнопкой мыши.

1. Инструменты для выделения фигур различной конструкции. Слева направо – прямоугольник, овал, полигон или «выделение от руки». После выделения некоторой области на изображении ее можно копировать, изменять, анализировать при помощи любых команд меню и т.д. При любом выделении его координаты отображаются ниже, в строке состояния.

2. Инструмент выделения линий – используется для создания прямой линии, сегментированных линий или «линии от руки». Чтобы выбрать тип линии, нужно щелкнуть по кнопке правой кнопкой мыши. Координаты рисуемой линии также отображаются в строке состояния. Изменить толщину линии, можно двойным щелчком на кнопку.

3. Инструмент «Угол»: инструмент рисует поочередно 2 линии, которые образуют угол, и указывает величину данного угла.

4. Инструмент «Точка» - с помощью него можно отмечать необходимые места на изображении. Координаты точки (x,y) и значения яркости (от 0 до 255) отображаются в строке состояния. Для цветного изображения будут отображаться значения трех цветов: красного, зеленого и синего. Для монохромного изображения это значение будет одно. Чтобы поставить на изображение несколько точек сразу, необходимо нажать и удерживать клавишу Shift или Alt. При выполнении команды Analyse>Measure (Ctrl+M),

координаты и значения каждой точки отображаются в файл Result, который можно сохранить или распечатать.

5. Инструмент «Волшебная палочка» - используется для автоматического определения краев объекта, в процессе которого создает выделение по периметру всего объекта. Лучше всего этот инструмент работает с высококонтрастными объектами. Чтобы повысить контрастность можно использовать команду Image>Adjust>Threshold. Выбрав начальное место для выделения объекта с помощью волшебной палочки, нужно проставить точки вдоль объекта, и инструмент прорисует выделение по линии смены контраста на изображении.

6. Инструмент для работы с текстом. При нажатии на кнопку инструмента, а потом на необходимое место на изображении, там появится область для введения текста. Чтобы зафиксировать этот текст на изображении, нужно нажать Edit>Draw (или Ctrl+D).

7. Инструмент «Увеличительное стекло». При выборе данного инструмента при клике левой кнопкой мыши изображение будет увеличиваться, а при клике правой кнопкой – уменьшаться.

8. Инструмент «Прокрутка». Этот инструмент позволяет переместить изображение, если оно слишком большое и не помещается в одно окно.

9. Инструмент «Выбор цвета» служит для выбора цвета линий или текста. С помощью него, как с помощью пипетки, можно выбрать цвет из любой части изображения. Также можно изменить цвет этого инструмента Image>Color>Color Picker (либо просто двойным кликом на кнопку инструмента). Значок для этого инструмента показывает текущий цвет текста, а рамка вокруг показывает цвет фона.

10. Инструмент выхода из макроса или плагина (горячая клавиша – ESC)

11. Инструменты для разработчиков, работы со стеками и таблицами LUT соответственно. При нажатии на эти кнопки отображается меню, содержащее команды для работы с вышеописанными элементами.

12. Инструменты для работы с макросами и плагинами. Программа ImageJ позволяет нескольким изображениям быть отображенными на экране одновременно. Активное окно подсвечено в области заголовка. Все операции будут выполняться на активном изображении.

При стандартных операциях обработки изображений в меню файл открываем необходимое изображение: Файл → Open → Открытие изображения из нужной папки. После этого в меню «Обработка изображений» функцией «Threshold» переводим изображение в режим «черно-белое» для дальнейшей обработки.

Нажиманием кнопку «Линия», измеряем известное расстояние на изображении, нажимаем кнопку «Analyze», затем «Set scale», устанавливаем известное расстояние. После этого нажатием кнопки «Analyze», переходим в «Analyze particles», устанавливаем минимальные и максимальные размеры частиц, количество столбцов в гистограмме, нажимаем кнопку «Ок». Происходит обработка изображения, появляется окно распределения частиц по размерам и суммарные итоги проведенной обработки изображения. После этого в окне с распределением по размерам копируем кнопкой «Edit», затем «Copy All» и переносим массив данных в программу Origin. Далее проводим обработку полученной гистограммы.

Выводы

При проведении физико-химических исследований фазовых превращений при высоких давлениях и температурах в двойных сплавах Al-Si использовали регистрацию термических эффектов, применяя методику дифференциального баротермического анализа в среде сжатого аргона, сочетающую возможности установки горячего изостатического прессования фирмы «ABRA» (Швейцария) и классического дифференциального термического анализа. Методика применима в диапазоне давлений $P \leq 200$ МПа, и температуры $t \leq 2000^{\circ}\text{C}$, обладает достаточно низким уровнем электрических шумов, что позволяет фиксировать изменения дифференциального сигнала на уровне 0,1-0,2 $^{\circ}\text{C}$. Использованные методики

световой микроскопии с применением оптического микроскопа MeF3 (фирма «Reichert-Jung Optische Werke», Австрия), электронной сканирующей микроскопии с применением сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA II SBU (фирма Tescan, Чехия) позволяли проводить металлографические исследования в широком диапазоне увеличений, с получением цифровых изображений, и, таким образом, применять методы количественной металлографии. Рентгенофазовый анализ, осуществлявшийся на дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu (Япония), давал возможность точного рентгенофазового анализа. Механические испытания на разрывной машине INSTRON 3382 обеспечивали возможность получения экспериментальных данных в цифровом виде, позволявшем без затруднений проводить обработку и анализ полученных результатов. Микротвердость по Виккерсу определяли на отечественном твердомере ПМТ-3 («ЛОМО», С.-Петербург) с достаточной точностью. Температурные зависимости коэффициентов термического расширения сплавов измеряли на установке LINSEIS L75Vertical. Полученные цифровые изображения анализировали в программе ImageJ, а массивы экспериментальных данных обрабатывали в программе Origin Pro. Таким образом получали достоверные экспериментальные данные о фазовых превращениях двойных сплавов Al-Si при высоких давлениях и температурах, их микроструктуре и свойствах.

Глава III. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ БАРОТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МИКРОСТРУКТУРА СПЛАВОВ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ Al-Si

Раздел III.1. Микроструктура исходных сплавов двойной системы Al-Si

Исходный сплав 10Si-Al [67-72] синтезированный сплавлением порошков Al и Si, обладал достаточно мелкодисперсной структурой, определявшейся существенно неравновесной кристаллизацией в процессе затвердевания при заполнении кварцевого капилляра диаметром ~ 3 мм (рис.74 а, б).

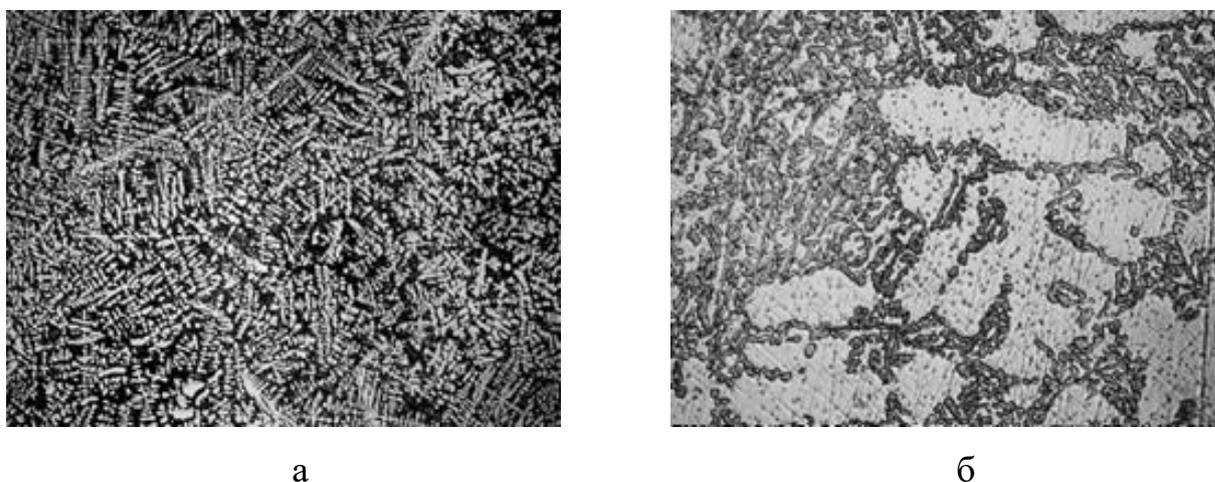


Рис.74. Микроструктура исходного двойного сплава Al-10 ат.% Si: а - 100^{\times} , б - 1000^{\times}

В соответствии с равновесной диаграммой Al-Si, затвердевание сплава происходит в температурном интервале кристаллизации $\Delta T \sim 17^{\circ}\text{C}$. Кристаллизация первичных дендритных кристаллов алюминия начинается при 594°C , и заканчивается при температуре эвтектики (577°C). При небольших увеличениях (100^{\times}) структура сплава характеризуется дендритами алюминия с осями первого порядка длиной от 50 до 200 мкм, хаотично ориентированными в объеме сплава, и осями второго порядка длиной до 30-50 мкм. Междендритные пространства исходного сплава заполнены в основном полиэдрическими Si частицами, сросшимися в укрупнённые конгломераты (рис.74 б). Синтезированный сплав обладал значительной пористостью, локализованной в алюминиевой матрице, а

частицы кремния были свободны от этих дефектов структуры. Обработкой изображений с использованием соответствующего программного обеспечения получили гистограмму распределения пористости по размерам (рис.75). Численные характеристики пористости имели

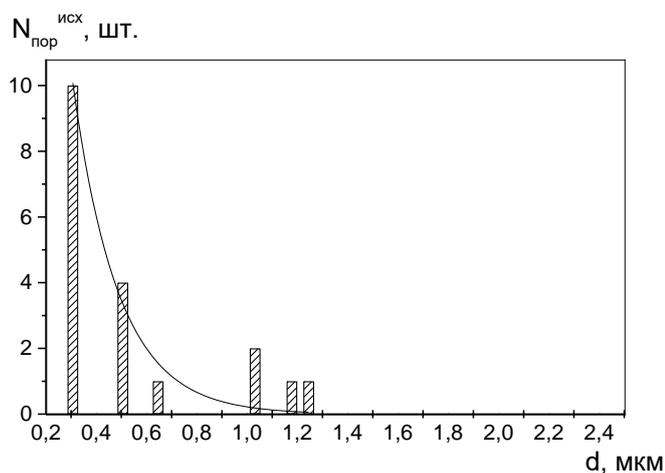


Рис.75. Гистограмма распределения пористости по размерам в исходном сплаве 10Si-90Al.

следующие значения: средний диаметр пор 0,68 мкм; объем средней поры $1,6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3$; объемная концентрация пор имела значение $8,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$; объемная доля пор составляла 1,3 об.%. Аналитическое выражение зависимости количества пор от диаметра представляло вид:

$$N_{\text{пор}}^{\text{исх}} = 5,2 \cdot 10^1 e^{-5,6d} \quad (12)$$

Здесь и далее в выражениях (13-15) $N_{\text{пор}}^{\text{исх}}$ – количество пор в исходном материале [шт.]; d – диаметр поры [мкм].

Синтезированный исходный сплав 12,2Si-87,8Al обладал структурой, определявшейся неравновесной кристаллизацией [70-73]. Эвтектический состав сплава определял совместную кристаллизацию алюминия и кремния при 577°C (рис.76). При небольших увеличениях (100^\times) структура сплава

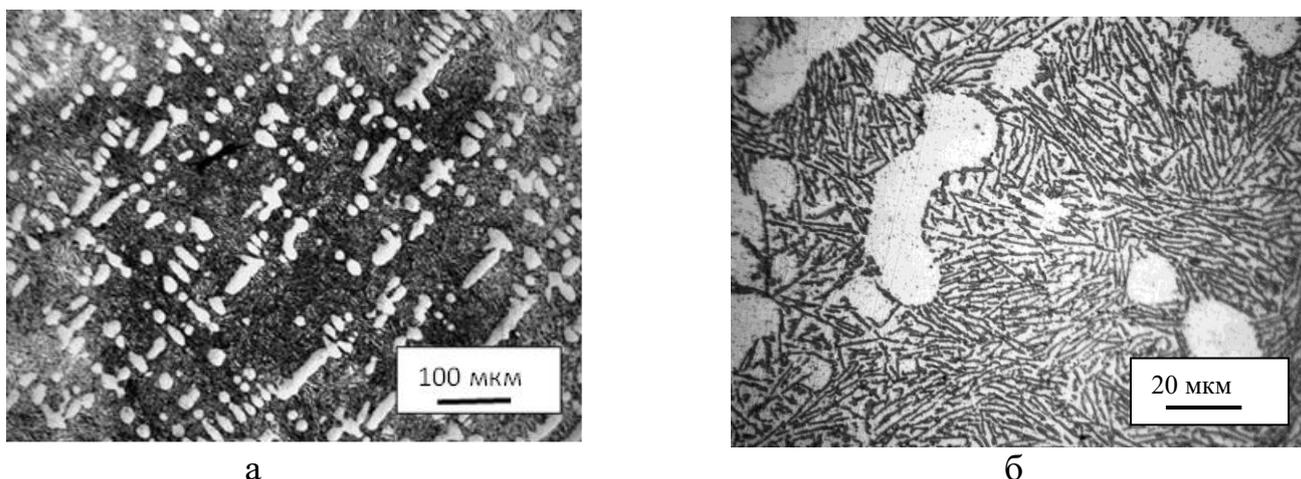


Рис.76. Микроструктуры исходного сплава 12,2 ат.% Si-87,8ат. % Al: а -100^X, б – 500^X

характеризуется дендритами алюминия с осями первого порядка длиной от 50 до 200 мкм, довольно упорядоченными в объеме сплава, и осями второго порядка длиной до 30-50 мкм. Междендритные пространства в микроструктуре исходного сплава заполнены в основном игольчатыми мелкодисперсными включениями эвтектического Si (рис. 76 б).

Сплав обладал значительной пористостью, локализованной в алюминиевой матрице. Обработкой изображений получили гистограмму распределения пористости в α -фазе по размерам (рис. 77). Пористость

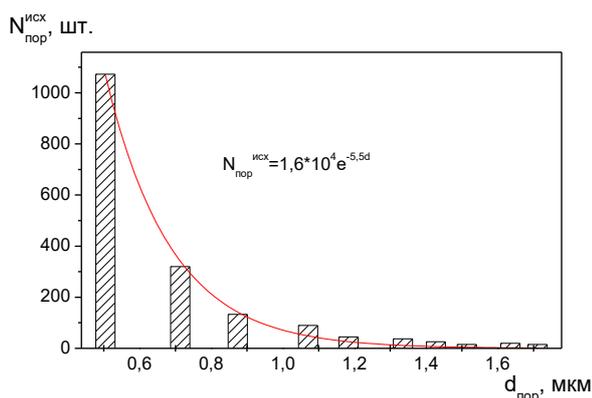


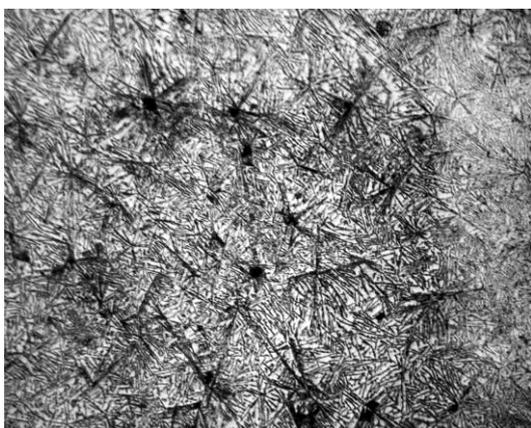
Рис.77. Гистограмма распределения пористости по размерам в исходном сплаве 12Si-88Al

характеризовалась: средним диаметром пор 0,8 мкм; средним объемом поры $2,6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3$; объемной концентрацией пор $8,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$; объемной долей 2,2 об.%. Зависимость количества пор от диаметра аппроксимировалась в виде:

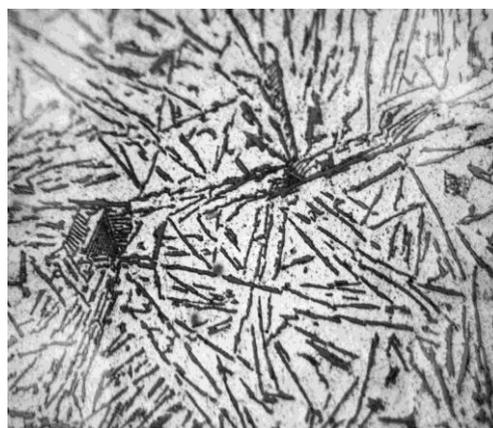
$$N_{\text{пор}}^{\text{исх}} = 1,6 \cdot 10^4 e^{-5,5d}, \quad (13)$$

В соответствии с равновесной диаграммой Al-Si кристаллизация сплава Al-16Si при атмосферном давлении начинается с выделения в широком интервале температур первичных кристаллов Si, после чего следует эвтектическое превращение $L \rightarrow (Al) + Si$ при температуре 577 °С, которая является и температурой равновесного солидуса данного сплава.

Мелкокристаллитная структура сплава при небольших увеличениях (рис. 78а) характеризуется равномерно распределенными в Al-матрице полиэдрическими кристаллами первичного и игловидными - эвтектического кремния, более отчетливо различимыми при более высоком увеличении [70,72,74] (рис. 78б).



а



б

Рис.78. Микроструктура исходного сплава 16 ат.% Si-84 ат. % Al: (а - 100^X, б– 500^X)

Количественные характеристики пористости алюминиевой матрицы исходного сплава 16Si-84Al (рис.79), имели следующие значения:

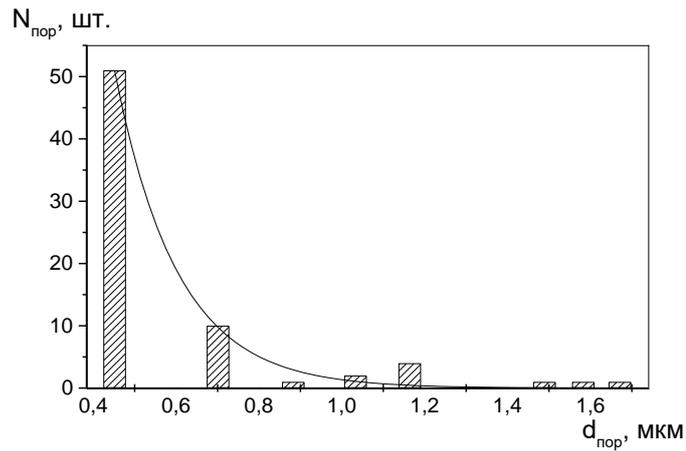
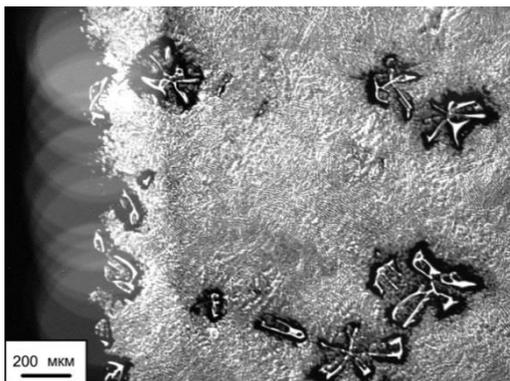


Рис.79. Гистограмма распределения пористости по размерам в исходном сплаве 16Si-84Al

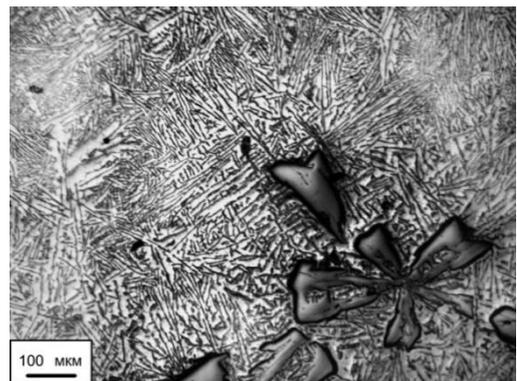
объемная доля 1,5 об.%, средний диаметр пор 0,75 мкм; объем средней по размерам поры $2,2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3$; объемная концентрация пор имела значение $4,7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$. Распределение пор по размерам можно выразить в виде:

$$N_{\text{пор}}^{\text{исх}} = 1 \cdot 10^3 \cdot e^{-6,7d} \quad (14)$$

В закристаллизованном с высокой скоростью исходном сплаве 20Si-80Al [70,72,75,76] определяли морфологию структурных составляющих (рис.80 а, б).



а)



б)

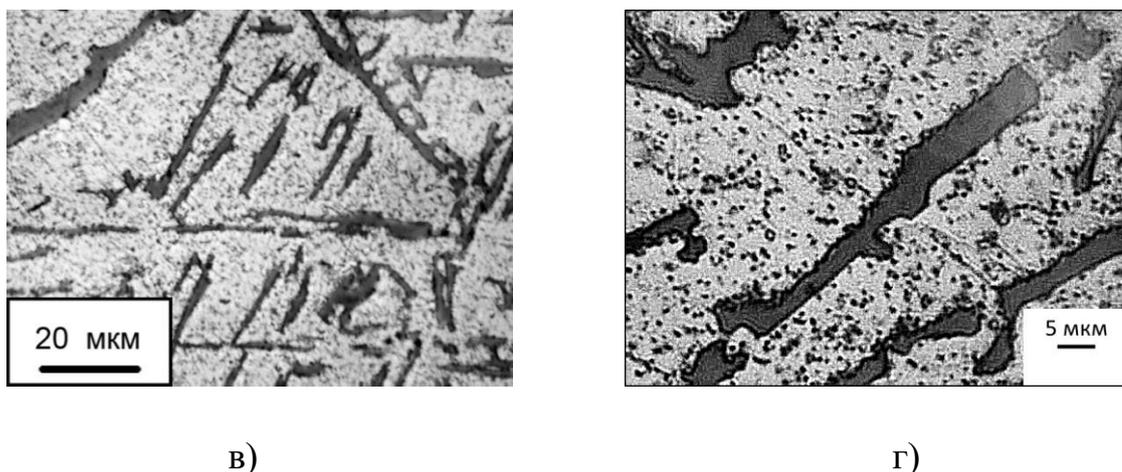


Рис.80. Микроструктура исходного сплава 20Si-80Al (световая микроскопия): а – первичные кристаллы Si (50^{\times}); б – эвтектические и первичные кристаллы Si в матрице (Al) (100^{\times}); в - поры в матрице (Al) и эвтектические кристаллы Si (500^{\times}); г – исходное изображение для определения количественных характеристик пористости (1250^{\times}).

При небольших увеличениях (рис. 80а) в структуре сплава наблюдали крупные дендритные кристаллы первичного кремния с размерами до 400 мкм, случайным образом расположенные в объеме минислитка, и игольчатую эвтектику (Al) + Si (рис.80б, 80в), с длиной игл кремния до 100-150 мкм.

Количественной обработкой изображения рис. 80г получили гистограмму распределения пористости по размерам (рис. 81). При

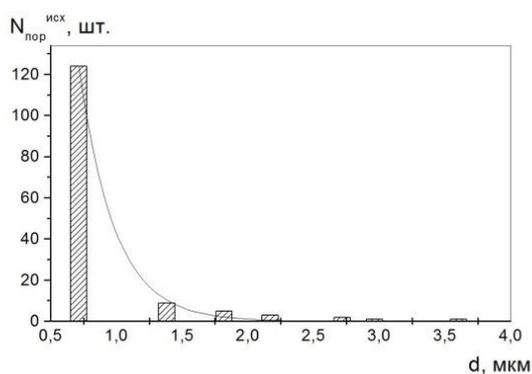


Рис.81. Гистограмма распределения пор по размерам в исходном сплаве 20Si-80Al.

построении гистограммы минимальный диаметр пор ограничивали размером 0,5 мкм, который являлся пределом разрешения использованного оптического микроскопа MeF3. Количественные характеристики пористости

исходного сплава 20Si-80Al имели следующие значения: общее объемное содержание 10,4 об.%; средний диаметр пор 1,2 мкм; объем средней поры $1,3 \cdot 10^{-12}$ см³; объемная концентрация пор $3,7 \cdot 10^{10}$ см⁻³. Полученная гистограмма хорошо аппроксимировалась выражением

$$N_{\text{пор}}^{\text{исх}} = 1,7 \cdot 10^3 \cdot e^{-3,7d} \quad (15)$$

Обобщение количественных характеристик пористости для исходных сплавов 10Si-90Al, 12Si-88Al, 16Si-84Al и 20Si-80Al приведено в таблице 7. Из таблицы видна тенденция к уменьшению концентрации пор с увеличением содержания кремния в сплавах. Средний диаметр пор в пределах

Таблица 7.

Количественные характеристики пористости исходных двойных сплавов системы Al-Si

Двойной сплав	Концентрация, 10^{10} см ⁻³	Средний диаметр, мкм	Средний объем, 10^{-12} см ³	Объемная доля, %	Показатель экспоненты
10 ат.%Si-Al	8,3	0,68	0,16	1,3	-5,6d
12 ат.%Si-Al	8,3	0,8	0,26	2,2	-5,5d
16 ат.%Si-Al	0,47	0,75	0,22	1,5	-6,7d
20 ат.%Si-Al	3,7	1,1	1,30	4,8	-3,7d

погрешности постоянен для диапазона концентраций от 10 до 16 ат.% Si, и возрастает до 1,3 мкм при содержании кремния 20 ат. % Si. Показатель экспоненты также можно считать постоянным для концентраций кремния от 10 до 16 ат.% Si, но при 20 ат.%Si показатель уменьшается примерно в два раза, отражая увеличенные численные характеристики пористой составляющей сплава. Сводные данные о структурных составляющих исходных сплавов в системе Al-Si представлены в таблице 8.

Таблица 8.

Количественные характеристики структурных составляющих исходных сплавов в системе Al-Si

Двойной сплав	α -фаза		Кремниевая фаза		
	Длина осей дендритов I порядка, мкм	Длина осей дендритов II порядка, мкм	Длина эвтектических кристаллов, мкм	Диаметр эвтектических кристаллов, мкм	Размеры первичных кристаллов, мкм
10 ат.%Si-Al	50-200	30-50	Конгломераты частиц диаметром 1-3 мкм		Отсутств.
12 ат.%Si-Al	50-200	30-50	5-20	0,5-1	Отсутств.
16 ат.%Si-Al	-	-	8-20	0,5-3	10-15
20 ат.%Si-Al	-	-	40-100	1-2	До 400

В структуре исходных сплавов с содержанием кремния 10 и 12 ат.%, в соответствии с канонической диаграммой состояния, наблюдали дендриты первичного алюминия, с совпадающими количественными характеристиками морфологии осей первого и второго порядков. При переходе к заэвтектическим составам, дендритной структуры алюминиевой матрицы не наблюдали. Кремниевая фаза в доэвтектическом сплаве с 10 ат.% Si обладала морфологией со сrostками сферических частиц кремния диаметром 1-3 мкм, формировавшихся на стадии кристаллизации при эвтектической температуре. В сплаве с эвтектическим составом кристаллы кремния кристаллизовались в виде игл диаметром 0,5-1 мкм с длиной от 5 до 20 мкм. В сплаве 16Si-Al морфология игл эвтектического кремния несколько огрублялась, в основном за счет увеличения диаметра игл. Максимальной длины, ~ 100 мкм, эвтектические иглы кремния достигали в сплаве 20Si-Al при их диаметре 1-2 мкм. Первичных кристаллов кремния в доэвтектическом и эвтектическом составе не наблюдали, а в заэвтектических сплавах их размеры составляли

10-15 мкм для 16Si-Al, с резким возрастанием до ~ 400 мкм для сплава 20Si-Al.

Из сплавов с приведенными характеристиками структурных составляющих вырезали образцы массой ~ 100 мг, и их располагали в ячейке дифференциального термического анализа, размещенной в сосуде высокого давления установки горячего изостатического прессования для реализации экспериментов по дифференциальному баротермическому анализу.

Раздел III.2. Дифференциальный баротермический анализ сплавов двойной системы Al-Si

В ходе экспериментов для всех исследуемых сплавов создавали начальное давление аргона в СВД ~50 МПа, после чего приводили в действие программу линейного нагрева со скоростью 8°C/мин. В соответствии с соотношением $pV = nRT$ синхронно с линейным нагревом происходило линейное, со скоростью 1 МПа/мин, повышение давления в СВД и, таким образом, при температурах фазовых превращений давление сжатого аргона достигало значений 100 ± 2 МПа.

На баротермограмме нагрева сплава 10Si-Al [67-69, 77] (рис.82)

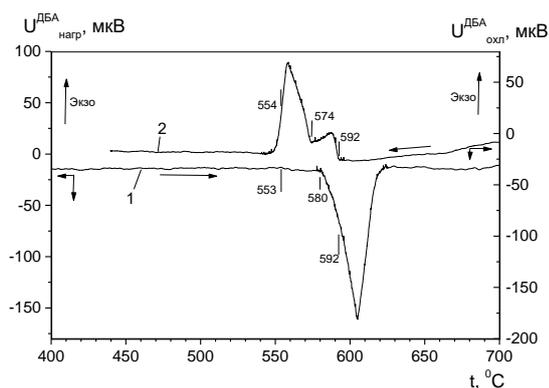


Рис.82. Баротермограммы сплава 10 ат.% Si- 90 Al при давлении сжатого аргона 100 МПа. 1 - баротермограмма нагрева; 2 – баротермограмма охлаждения.

идентифицировали три тепловых эффекта. Первый, слабо выраженный, с началом при $553\text{ }^{\circ}\text{C}$, можно связать с процессом твердофазного растворения частиц кремния (рис.74 а,б), с образованием твердого раствора (Al). Второй эффект определяется плавлением эвтектики Al+Si. Процесс превращения Т→Ж начинается при $580\text{ }^{\circ}\text{C}$, что превосходит температуру плавления эвтектики при атмосферном давлении на $3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температуру ликвидуса сплава при 100 МПа , ввиду слияния тепловых эффектов плавления эвтектики и ликвидуса, определяли по кривой $dU/d\tau = f(t)$ (рис.83), для чего дифференцированию

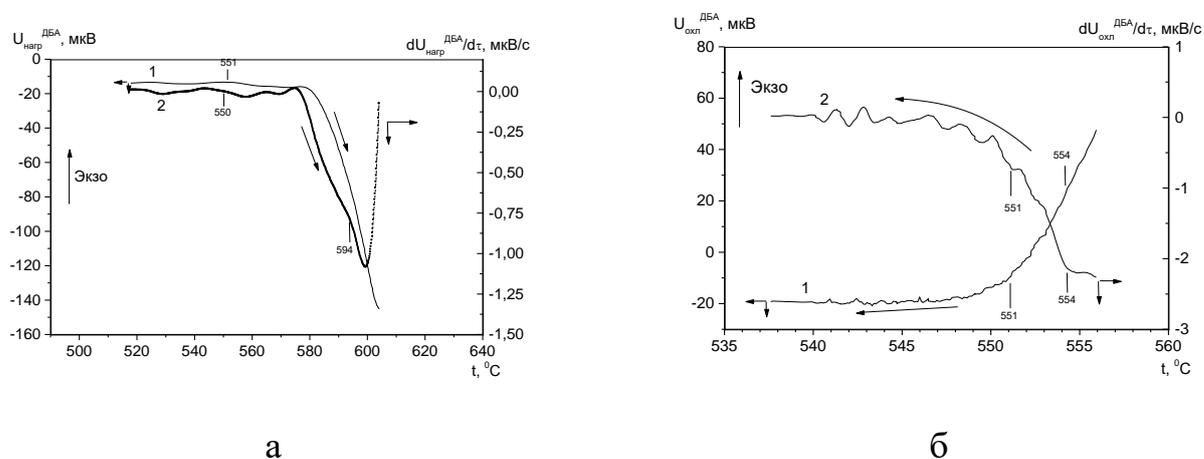


Рис.83. Производные по времени в зависимости от температуры для участков дифференциальных кривых нагрева (а) и охлаждения (б) сплава 10 ат.% Si-90 Al при 100 МПа : 1 – дифференциальные кривые нагрева/охлаждения, 2 – производные по времени дифференциальных кривых.

подвергали участок кривой в интервале температур от 538 до $557\text{ }^{\circ}\text{C}$. Очевидный перегиб при $594\text{ }^{\circ}\text{C}$ на кривой 2 рис.83а определяется температурой ликвидуса сплава при нагреве, и совпадает с каноническими данными [2,3] при атмосферном давлении.

В соответствии с баротермограммой охлаждения (рис. 82, кривая 2), выделение частиц Si начинается при $592\text{ }^{\circ}\text{C}$, что практически совпадает с температурой ликвидуса сплава при атмосферном давлении ($594\text{ }^{\circ}\text{C}$). Кристаллизация эвтектики происходит при $574\text{ }^{\circ}\text{C}$, или на $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже канонических данных. Незначительное снижение температуры кристаллизации эвтектики можно связать как с обычным переохлаждением

расплава, так и с «термодинамическим» переохлаждением, которое определяется переходом системы в менее плотное состояние при выделении из расплава частиц кремния и уменьшением валовой плотности сплава 10Si-90Al. Далее в твердом состоянии происходит распад твердого раствора (Al) при 554 °С, с выделением мелкодисперсных частиц кремния. Ввиду незначительной величины теплового эффекта для установления температуры этого превращения также применяли построение производной по времени дифференциальной кривой охлаждения (рис.83б), из которой отчётливо виден переход от постоянного значения производной к заметному уменьшению этой величины, которое определяется экзотермическим эффектом при выделении наночастиц кремния.

Отметим, что полученные барические коэффициенты (БК) температур фазовых превращений в сплаве 10Si-90Al отличаются от барических коэффициентов температуры плавления чистого Al, равного ~ 5,6 град/100 МПа и 6,5 град/100МПа [7, 29, 30]. Так, повышения температуры ликвидуса с давлением в системе Al-Si не происходит, то есть по нашим данным, в отличие от результатов [7, 29, 30] барический коэффициент этого превращения в среде сжатого до 100 МПа аргона равен нулю. Температура плавления эвтектики при нагреве повышается с БК=3 град/ 100 МПа. Существенным отличием от канонических данных является наличие твердофазного растворения/выделения частиц кремния при 551-554 °С.

При исследовании сплава 12Si-Al [71-73] на баротермограмме нагрева (рис. 84, кривая 1) идентифицировали один тепловой эффект. Этот эффект

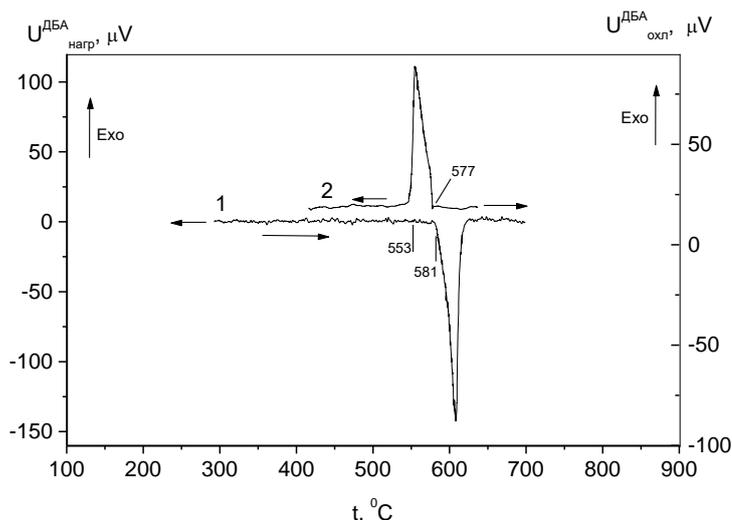


Рис.84. Баротермограммы сплава 12Si-88Al при давлении сжатого аргона 100 МПа: 1 – нагрев, 2 – охлаждение.

определяется плавлением эвтектики (Al+Si). Процесс превращения Т→Ж начинается при 581⁰С, что превосходит температуру плавления эвтектики при атмосферном давлении [2, 3] на 4 °С.

В соответствии с баротермограммой охлаждения (рис. 84, кривая 2), кристаллизация эвтектики начинается при 577 °С, что совпадает с температурой эвтектики сплава при атмосферном давлении. Незначительное снижение температуры кристаллизации эвтектики, по сравнению с температурой плавления эвтектики, можно связать как с обычным переохлаждением расплава, так и с «термодинамическим» переохлаждением, которое определяется переходом системы в менее плотное состояние при выделении из расплава частиц кремния и уменьшением валовой плотности сплава. Далее в твердом состоянии происходит распад (Al) при 547 °С, с выделением мелкодисперсных частиц кремния. Ввиду незначительной величины теплового эффекта для установления температуры этого превращения применяли построение производной по времени дифференциальной кривой охлаждения (рис. 85), на которой отчётливо

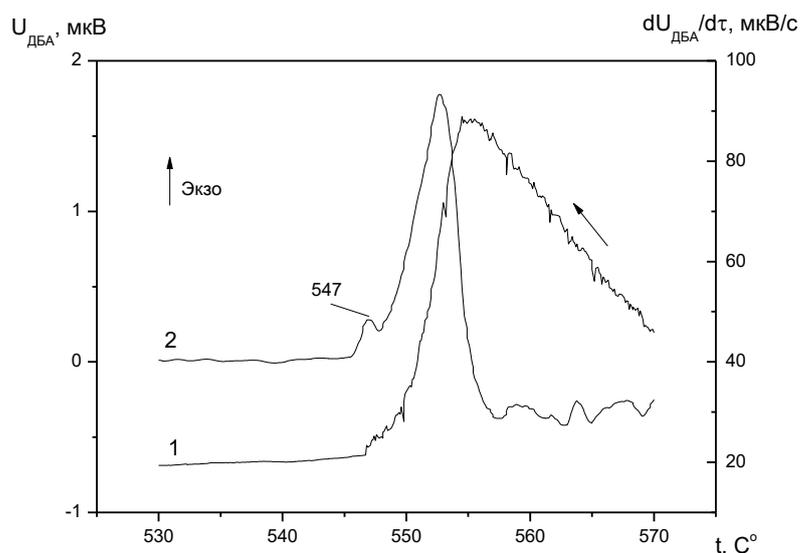


Рис. 85. Производная по времени в зависимости от температуры для участка дифференциальной кривой охлаждения сплава 12Si-Al: 1 – дифференциальная кривая охлаждения, 2 – производная по времени дифференциальной кривой.

виден перегиб, определяемый экзотермическим эффектом при выделении частиц кремния.

Отметим, что барические коэффициенты (БК) температуры плавления чистого Al, равны $\sim 5,6$ град/100 МПа и $6,5$ град/100МПа [7, 29, 30], в то время как в анализируемом сплаве 12Si-Al в среде сжатого до 100 МПа аргона температура плавления эвтектики при нагреве повышается с БК=4 град/100 МПа. Отличием данных цикла ДБА от канонических является наличие твердофазного распада (Al) с выделением, что наиболее вероятно, частиц кремния при 547°C .

При увеличении содержания кремния в сплаве до 16 ат.% (16Si-Al) [72,74] на баротермограмме нагрева (рис. 86, кривая 1) идентифицировали

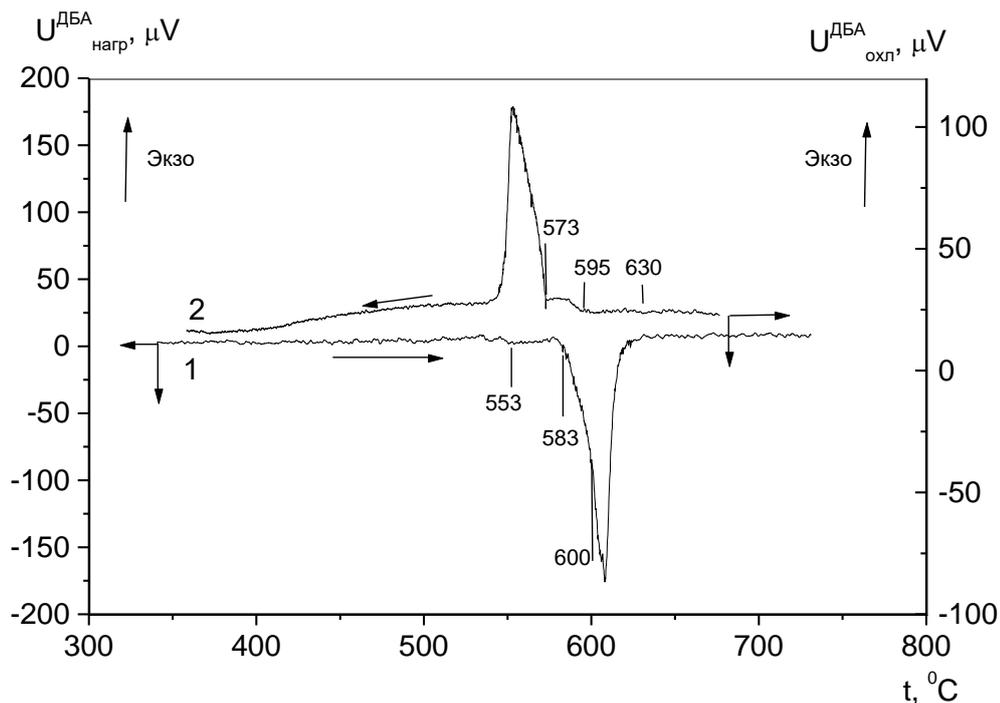


Рис.86. Баротермограммы сплава 16Si-84Al при давлении сжатого аргона 100 МПа: 1 – ДБА-кривая нагрева; 2 – ДБА-кривая охлаждения.

три термических эффекта. Первый, слабый эндотермический, с завершением при 553°C , связывали с растворением кремния в Al-матрице. Отметим, что диффузия атомов кремния в алюминий приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки алюминия, и, вследствие этого, является термодинамически выгодной в присутствии всестороннего давления ~ 100 МПа. Процесс превращения Т→Ж начинается при 583°C , что превосходит температуру плавления эвтектики при атмосферном давлении [2, 3] на 6°C . Повышение температуры плавления эвтектики, по-видимому, определяется в данном случае, барическим коэффициентом (БК) температуры плавления чистого алюминия $\text{BK}_{\text{Al}} = 6,5 \cdot 10^{-2}$ К/МПа. Перегиб на дифференциальной кривой при 600°C связывали с увеличением скорости перехода в жидкую фазу компонентов сплава.

В соответствии с баротермограммой охлаждения (рис. 86, кривая 2), кристаллизация первичных кристаллов кремния начинается при 630°C , на 5°C ниже канонических данных. Перегиб дифференциальной кривой охлаждения

при 595°C коррелирует с перегибом на ДБА-кривой нагрева, и может определяться возрастанием скорости выделения кристаллов кремния.

Кристаллизация эвтектики начинается при 573°C , что на 4°C ниже температуры эвтектики сплава при атмосферном давлении. Снижение температуры кристаллизации эвтектики, по сравнению с температурой плавления эвтектики, можно связать как с обычным переохлаждением расплава, так и с «термодинамическим» переохлаждением, которое определяется переходом системы в менее плотное состояние при выделении из расплава частиц кремния и уменьшением валовой плотности сплава. Далее в твердом состоянии происходит распад (Al) при 551°C , с выделением мелкодисперсных частиц кремния. Ввиду незначительной величины теплового эффекта для установления температуры этого превращения применяли построение производной по времени дифференциальной кривой охлаждения (рис. 87), на которой отчёт-

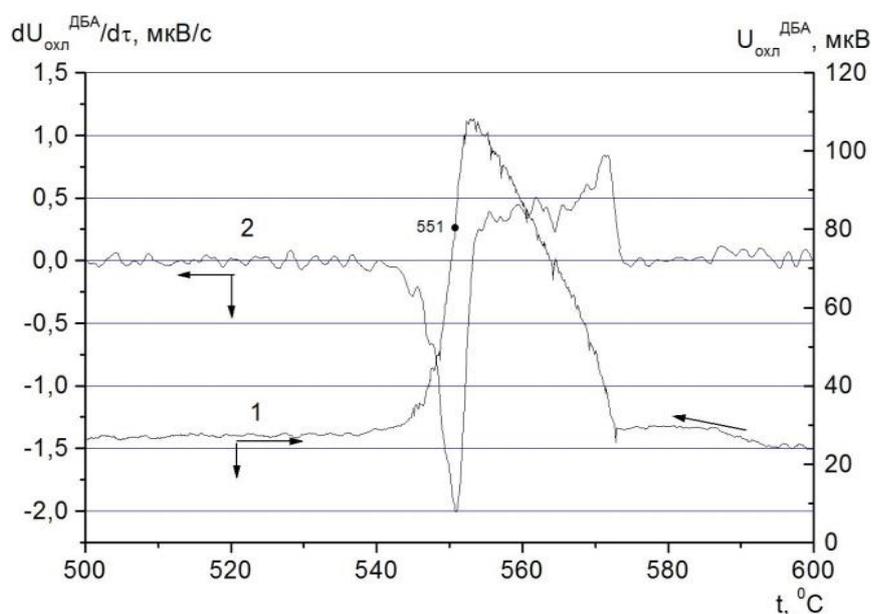


Рис.87. Производная по времени в зависимости от температуры для участка дифференциальной кривой охлаждения сплава 16Si-Al: 1 – дифференциальная кривая охлаждения, 2 – производная по времени дифференциальной кривой.

ливо виден перегиб, определяемый экзотермическим эффектом при выделении частиц кремния.

В анализируемом сплаве 16Si-Al в среде сжатого до 100 МПа аргона температура плавления эвтектики при нагреве повышается с $BK_{\text{эвт}}=6 \cdot 10^{-2}$ К/МПа, весьма близким к литературным данным [7, 29, 30] для чистого алюминия.

Баротермографический эксперимент со сплавом 20Si-Al [72,75] проводили в обычном для термического анализа режиме однократного нагрева и охлаждения с получением информации о температурах фазовых превращений при высоких давлениях.

На баротермограмме нагрева (рис.88, кривая 1) идентифицировали

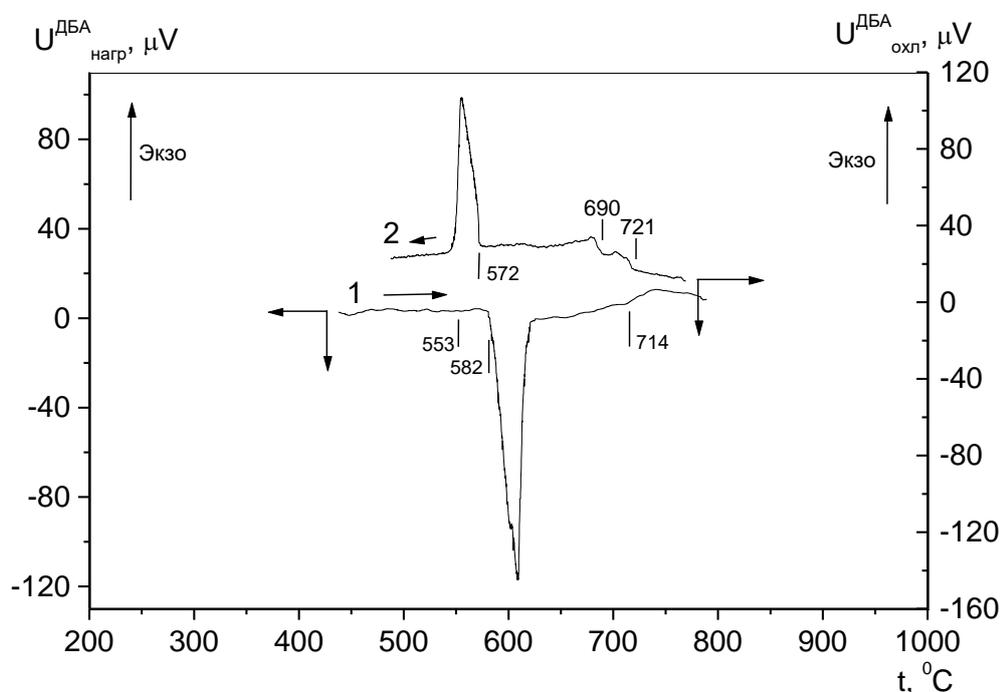


Рис.88. Баротермограммы сплава 20Si-80Al при давлении сжатого аргона 100 МПа.

три тепловых эффекта. По мере роста температуры первый, малой интенсивности эндотермический эффект при 553°C, определяется процессом растворения эвтектических и первичных кристаллов кремния в алюминиевой матрице. Такой процесс является термодинамически мотивированным, так как по данным [3, 30], при увеличении концентрации кремния в алюминии, в последнем происходит линейное уменьшение постоянной решетки, с

соответствующим уменьшением объема элементарной ячейки. Таким образом, растворение кремния в алюминии при приложенном всестороннем давлении является термодинамически предпочтительным. Второй, основной по интенсивности эффект, определяется плавлением эвтектики (Al+Si). Процесс превращения Т→Ж начинается при 582°C, что превосходит температуру плавления эвтектики при атмосферном давлении [2, 3] на 5°C. Третий эффект при 714°C определяется процессами, протекающими в жидкой фазе. Более подробное изложение механизма этого эффекта приводится ниже.

На баротермограмме охлаждения (рис. 88, кривая 2) идентифицировали три экзотермических эффекта. В соответствии с баротермограммой, по мере охлаждения, при 721°C, наблюдали возрастание температуры образца в жидкой фазе. При обсуждении этого явления следует принять во внимание исследования, направленные на изучение структуры жидкой фазы в бинарной системе Al-Si [82] и в системе Al-Si-Ni [83]. В этих работах показано, что в бинарной системе Al-Si при небольших превышениях температуры над температурой ликвидус, расплав представляет собой гетерогенную систему (эмульсию), в которой часть кремния, входящего в состав сплава, находится в виде упорядоченных частиц с размерами от 1 до 10 нм [82], что при допущении их сферической морфологии приводит к количеству элементарных ячеек в дисперсных частицах от 8 до 8000. В сплаве Al-Si-Ni [83] методом рентгеноструктурного анализа также наблюдали частичное упорядочение жидкой фазы, которое связывали с наличием частиц интерметаллидов Al_3Ni и $AlNi$. Таким образом, экзотермический эффект при 714°C на кривой охлаждения, и эндотермический при нагреве при 721°C можно связать с процессами дезинтеграции кластеров кремния при нагреве расплава, и их коагуляции при охлаждении образца.

При дальнейшем охлаждении кристаллизация эвтектики начинается при 572°C, что ниже равновесной температуры эвтектики сплава при

атмосферном давлении на 5°C по аналогичным со сплавами 10Si-Al, 12Si-Al и 16Si-Al причинам. В анализируемом сплаве 20Si-80Al в среде сжатого до 100 МПа аргона температура солидус (плавления эвтектики) при нагреве повышается с уменьшенным БК = 5 град/100 МПа, что для этого двухфазного сплава можно связать с противоположным изменением плотности алюминия и кремния при переходе в жидкую фазу (плотность алюминия уменьшается, а кремния возрастает) при результирующем незначительном увеличении удельного объема при плавлении сплава.

При понижении температуры системы следует ожидать твердофазного выделения частиц кремния в процессе распада пересыщенного твердого раствора (Al). Ввиду незначительной величины этого теплового эффекта для установления температуры превращения применяли построение производной по времени дифференциальной кривой охлаждения (рис. 89), где отчетливо

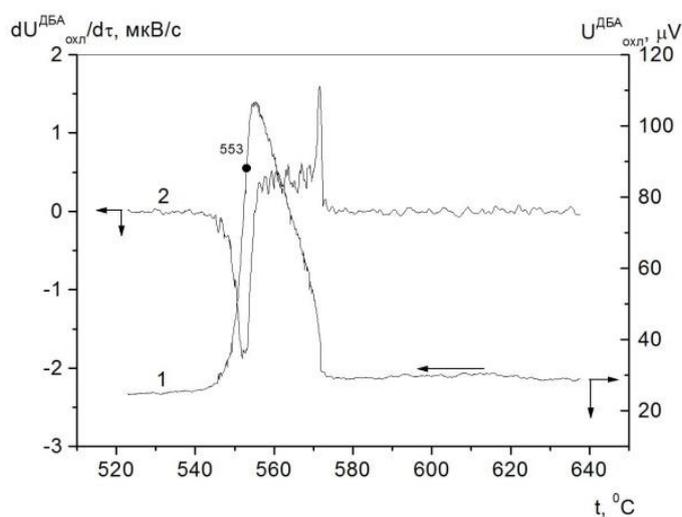


Рис.89. Кривая охлаждения ДБА сплава 20Si-80Al при 100 МПа (1) и ее производная по времени (2).

виден перегиб производной при 553°C , из которого следует значительное снижение скорости охлаждения образца, которое определяется экзотермическим эффектом при выделении частиц кремния.

Существенным отличием данных, полученных из цикла ДБА (рис.88, 89) от канонических, является наличие тепловых эффектов в твердой фазе

сплава, определяющихся выделением частиц кремния при 553°C при распаде твердого раствора на основе алюминия (Al).

Обобщение данных о температурах фазовых превращений при давлении ~ 100 МПа, полученных в ходе дифференциального баротермического анализа сплавов 10Si-Al, 12Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al приведено на рис.90. Из рисунка следует, что температура эвтектики

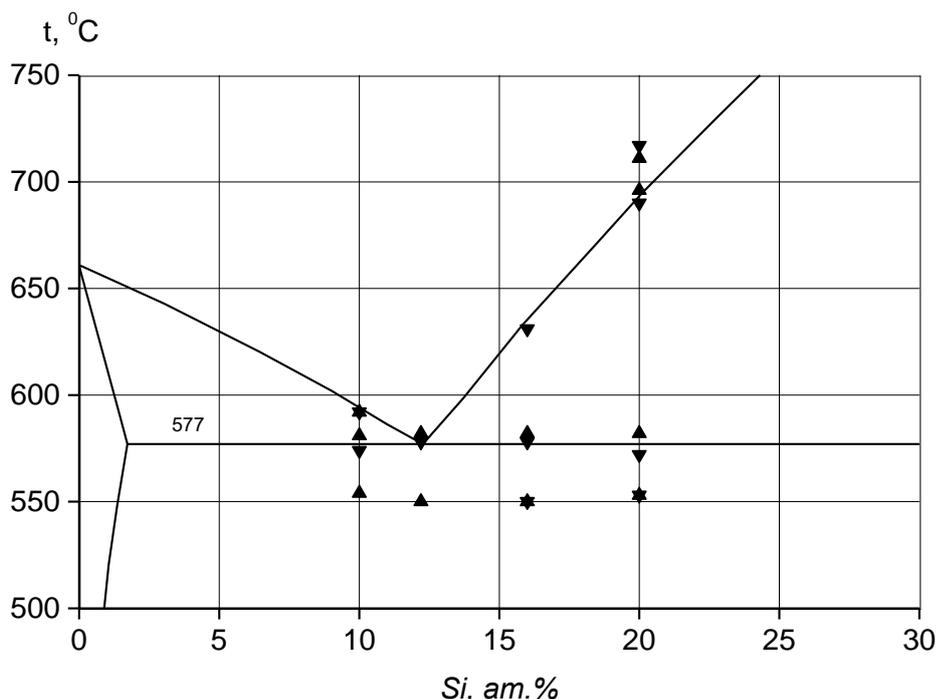


Рис.90. Фрагмент канонической диаграммы состояния Al-Si с экспериментальными точками, полученными дифференциальным баротермическим анализом при 100 МПа. Треугольник вершиной вверх – нагрев, вершиной вниз – охлаждение, звезда – наложение данных.

(солидус) при повышенном давлении повышается на 4-5 °C в режиме нагрева, а при охлаждении понижается ниже канонических данных для сплавов 10Si-Al и 20Si-Al, и практически совпадает с литературными для составов 12Si-Al и 16Si-Al. Такое поведение сплавов можно связать с противоположным изменением плотности алюминия и кремния при переходе в жидкую фазу (плотность алюминия уменьшается, а кремния возрастает) при результирующем незначительном увеличении удельного объема при

плавлении сплава. При кристаллизации сплава некоторое уменьшение температуры кристаллизации связывается как с возможным обычным переохлаждением расплава, так и с термодинамически промотированным пересыщением при переходе сплава из жидкого в твердое состояние.

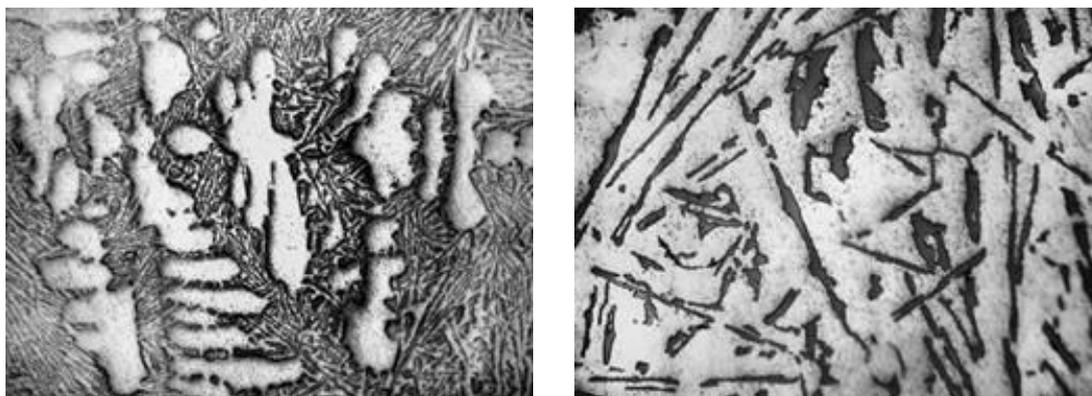
Температура ликвидуса исследованных сплавов также незначительно понижается в пределах до 5°C , что определяется изменением плотности материалов при переходе в жидкое состояние. Уменьшенные значения барических коэффициентов этого перехода по сравнению с литературными данными также можно связать с противоположными изменениями плотности твердой и жидкой фаз алюминия и кремния.

Особенностью фазовых превращений при высоком давлении сплава 20Si-Al является наличие теплового эффекта, связанного с дезинтеграцией кластеров кремния при плавлении, и их коагуляцией при охлаждении. Это превращение происходит в жидкой фазе.

Общим для всех исследованных сплавов являются твердофазные превращения при $\sim 550^{\circ}\text{C}$ растворения/выделения частиц кремния при нагреве и охлаждении, соответственно, сплавов при высоком давлении. Такие процессы определяются термодинамически мотивированными процессами растворения атомов кремния в решетке α -фазы, которое приводит к уменьшению постоянной решетки алюминия, что является предпочтительным в условиях высокого приложенного всестороннего давления.

Раздел III.3. Микроструктура двойных сплавов в системе Al-Si, закристиализованных при высоком давлении

Микроструктура сплава 10Si-Al, затвердевшего при 100 МПа (рис.91),

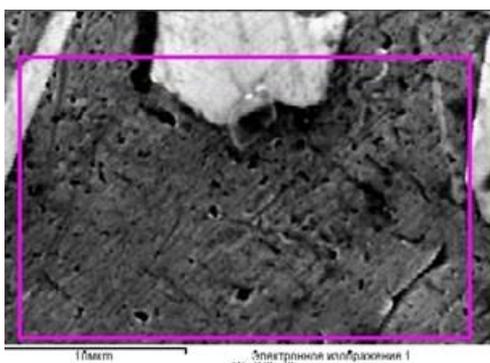


а

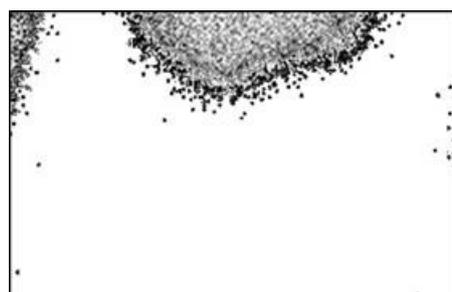
б

Рис.91. Микроструктуры сплава 10 ат.% Si-90 ат. % Al после цикла ДБА при 100 МПа: а – 100^{\times} , б – 500^{\times} .

значительно огрубляется по сравнению с исходным сплавом. Частицы кремния обладают в основном игольчатой морфологией, с длиной включений до 50-60 мкм при поперечном сечении игл 5-7 мкм. Длина осей первого порядка дендритов алюминиевой матрицы достигает нескольких сотен микрометров (оси 1 порядка), а осей второго порядка превышает 100 мкм. Изменение микроструктуры составляющих сплава определяются низкой скоростью охлаждения, исходя из условий баротермического эксперимента, а также практически безградиентными условиями кристаллизации в ячейке дифференциального термического анализа. Для дальнейшего уточнения морфологии мелкодисперсных частиц кремния использовали сканирующую электронную микроскопию. При этом установили, что электронные изображения в обратно рассеянных электронах обладают значительно пониженной контрастностью, и в связи с этим, малым разрешением. Для идентификации малых частиц кремния в алюминиевой матрице применяли получение изображений в излучении $SiK_{\alpha 1}$, с дальнейшей обработкой изображений в программе Adobe Photoshop CS6. Таким образом получали изображение, показанное на рис. 92б, на котором видно мелкодисперсное обрамление крупных кремниевых



а)

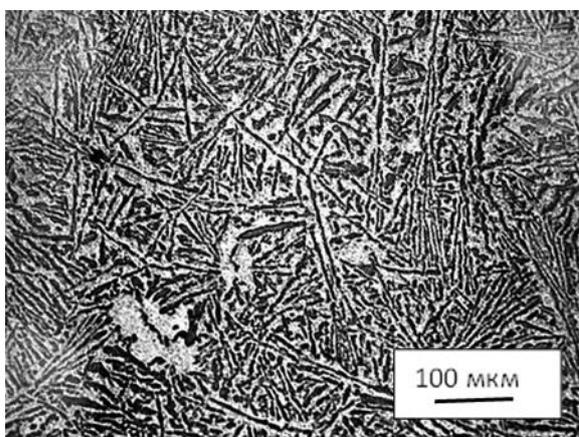


б)

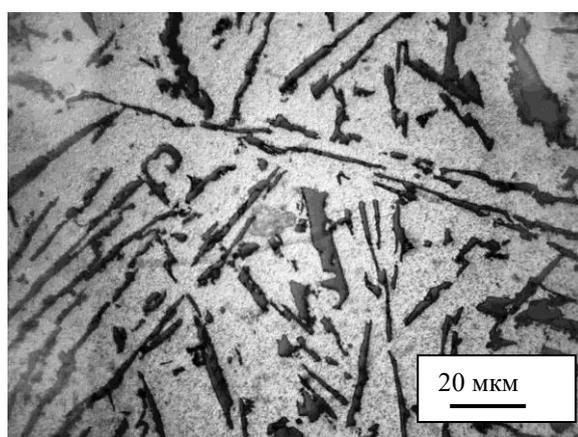
Рис.92. Изображения сплава 10Si-90Al в обратно рассеянных электронах (а), и в излучении $\text{SiK}_{\alpha 1}$ после обработки изображения (б).

частиц первичных и эвтектических кристаллов кремния мелкими выделениями кремния. Установить размеры мелких частиц кремния при использованной методике не представляется возможным, однако, достаточно обоснованно можно предположить, что они находятся в нанометровом диапазоне. Частицы такого размера, наиболее вероятно, являются результатом твердофазного распада (Al), который происходит, по баротермограмме охлаждения сплава, при $551\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Микроструктура сплава 12Si-87,8Al, затвердевшего при 100 МПа (рис.93 а, б), значительно огрубляется по сравнению с исходным сплавом.



а



б

Рис.93. Микроструктура сплава 12Si-88Al после цикла ДБА: а – 100^{\times} , б – 500^{\times} .

Частицы эвтектического кремния обладают в основном игольчатой морфологией, с длиной включений до 100 мкм при поперечном сечении игл 5-7 мкм. Огрубление микроструктуры сплава определяется низкой скоростью охлаждения, исходя из условий баротермического эксперимента. Дендриты алюминия (Al) на микроструктуре отсутствуют. Переход исходной доэвтектической структуры сплава к чисто эвтектической после кристаллизации при избыточном давлении можно объяснить возникающей неоднородностью расплава в ячейке дифференциального термического анализа и влиянием примесей [84].

Для дальнейшего уточнения морфологии мелкодисперсных частиц кремния использовали сканирующую электронную микроскопию (рис 94).

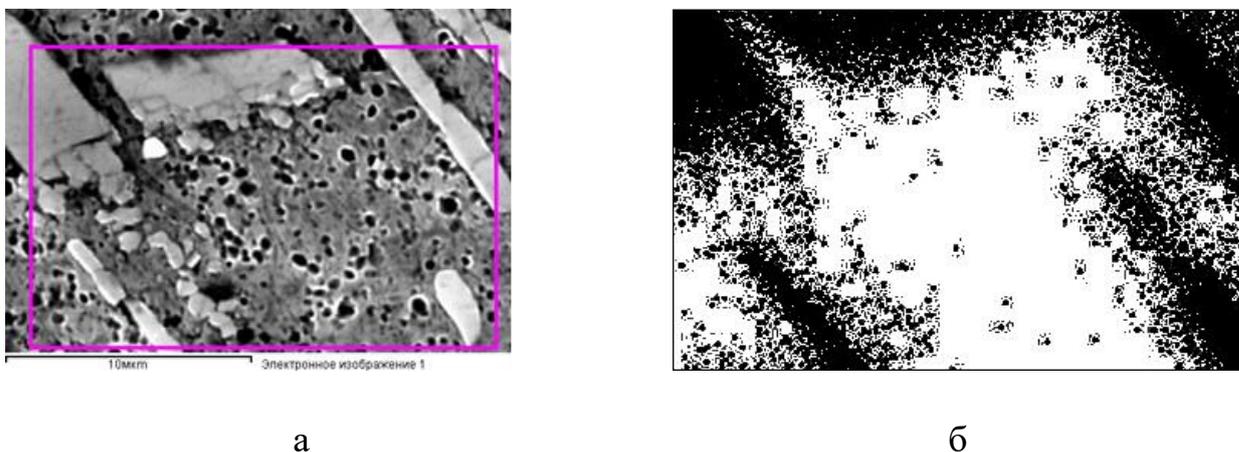


Рис.94. Микроструктуры образца сплава 12,2Si-87,8Al в обратно рассеянных электронах (а), и в излучении SiK α 1 после обработки изображения (б).

Для идентификации малых частиц кремния в алюминиевой матрице применяли получение изображений в излучении SiK α 1, с дальнейшей обработкой изображений в программе Adobe Photoshop CS6 (рис. 94 б). На рис. 94б видно мелкодисперсное обрамление крупных кремниевых частиц эвтектических кристаллов кремния мелкими выделениями кремния. Частицы такого размера, наиболее вероятно, являются результатом твердофазного распада (Al), который происходит, исходя из баротермограммы охлаждения сплава (рис. 85, кривая 2), при 547°C.

Микроструктура сплава 16Si-84Al, затвердевшего при 100 МПа (рис. 95 а, б), также огрубляется по сравнению с исходным сплавом. Частицы

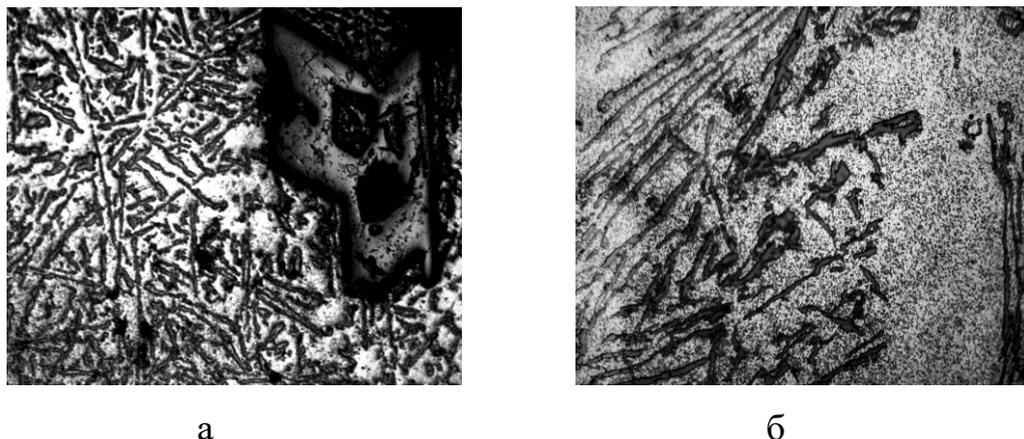


Рис. 95. Микроструктура с первичными и эвтектическими кристаллами кремния и порами в Al-матрице сплава 16Si-84Al после цикла ДБА (а – 50^{\times} , б – 500^{\times}).

эвтектического кремния обладают в основном игольчатой морфологией, с длиной включений до 1000 мкм при поперечном сечении игл ~ 10 мкм. Огрубление микроструктуры сплава определяется низкой скоростью охлаждения, исходя из условий баротермического эксперимента. Первичные кристаллы Si в сплаве также обладают значительными размерами.

Для уточнения наличия мелкодисперсных частиц кремния использовали сканирующую электронную микроскопию (рис. 96).

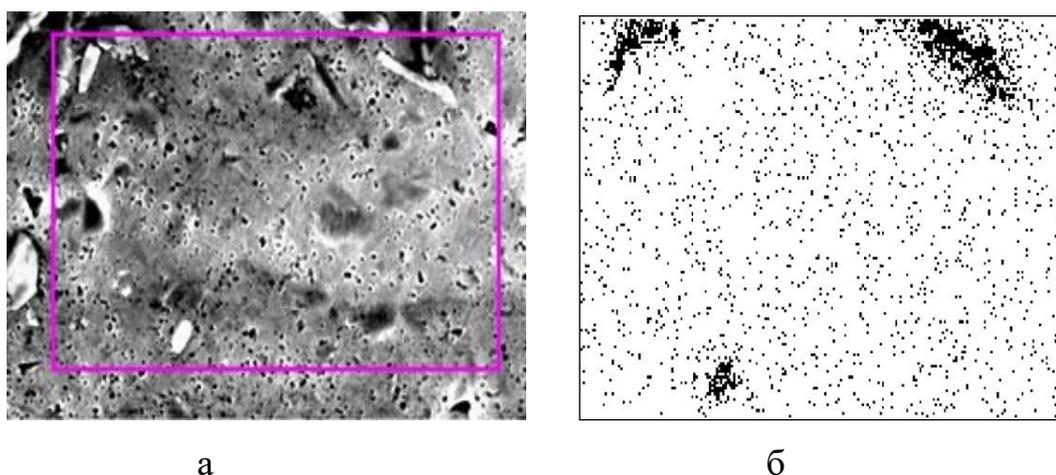


Рис.96. Микроструктуры образца сплава 16Si-84Al в обратно рассеянных электронах (а), и в излучении SiK α 1 после обработки изображения (б).

Для идентификации малых частиц кремния в алюминиевой матрице анализировали изображения в излучении $\text{SiK}\alpha_1$ (рис. 96б). На рис. 96б показано распределение наноразмерных частиц кремния в Al-матрице. Как видно, ультрадисперсные частицы равномерно распределены по объему алюминиевой матрицы. Распределение Si-наночастиц по размерам неоднородно, с максимумом для включений с эквивалентным диаметром 0,22 мкм (рис. 97).

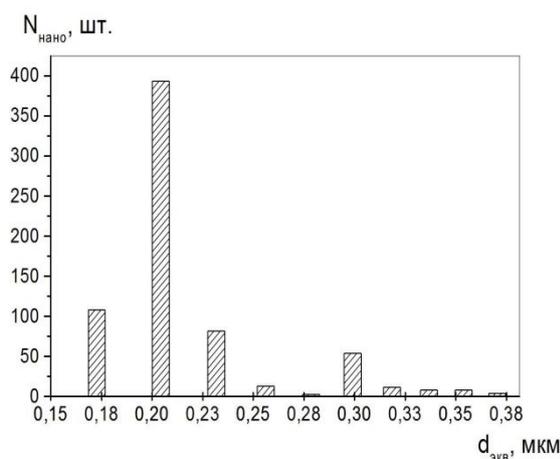


Рис.97. Гистограмма распределения наночастиц кремния по размерам в двойном сплаве 16Si-84Al.

Концентрация таких частиц достигает $1,1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, диаметр средней по размерам частицы составляет 0,22 мкм. По данным СЭМ, объемная доля Si-наночастиц составляет 0,6 об.%. Эти частицы, наиболее вероятно, являются результатом твердофазного распада (Al), который происходит, исходя из результатов ДБА сплава 16Si-84Al (рис. 86), при 551°C.

Микроструктура сплава 20Si-80Al, затвердевшего при 100 МПа, приведена на рис. 98. Частицы эвтектического кремния обладают в основном

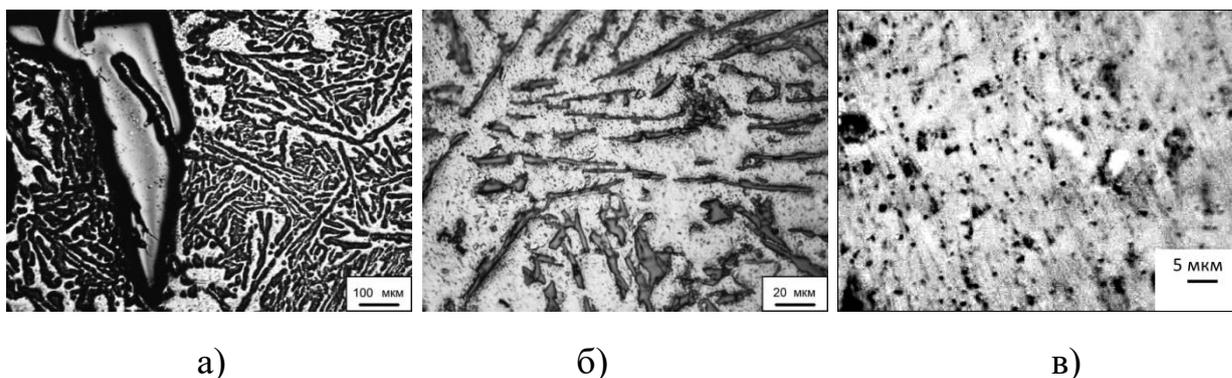


Рис.98. Микроструктура сплава 20Si-80Al после цикла баротермического сканирования при 100 МПа: а – кристалл первичного Si и эвтектический кремний (100^{\times}); б – эвтектические кристаллы Si в матрице (Al) (500^{\times}); в – исходное изображение для определения количественных характеристик пористости (1250^{\times}).

игольчатой морфологией, с длиной включений до 400-500 мкм при поперечном сечении игл 3-7 мкм, с отдельными крупными первичными кристаллами кремния. Изменение морфологии структурных составляющих сплава определяются низкой скоростью охлаждения расплава, исходя из условий баротермического эксперимента, а также практически безградиентными условиями кристаллизации в ячейке дифференциального термического анализа.

Для определения морфологии частиц кремния использовали сканирующую электронную микроскопию. При этом установили обррамление крупных эвтектических кристаллов кремния его мелкодисперсными выделениями (рис. 99б), которые, наиболее вероятно, являются результатом

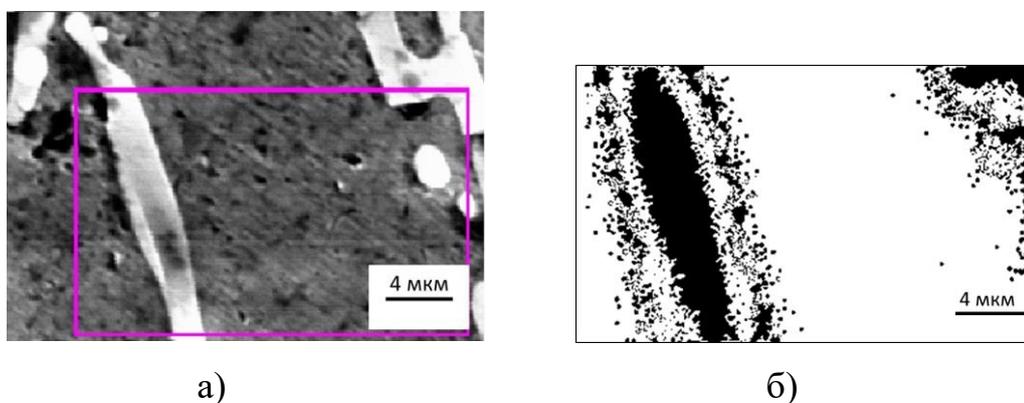


Рис.99. Микроструктуры образца сплава 20Si-80Al в обратно рассеянных электронах (а), и в излучении $SiK\alpha_1$ после обработки изображения (б).

твердофазного распада (Al) при 553°C, по баротермограмме охлаждения сплава (рис. 88, кривая 1, рис. 89, кривая 2).

Количественные характеристики фазовых составляющих сплавов в системе Al-Si приведены в табл. 9. Из этих результатов следует значительное

Таблица 9.

Количественные характеристики структурных составляющих сплавов в системе Al-Si после кристаллизации при 100 МПа.

Двойной сплав	α-фаза		Кремниевая фаза			
	Длина осей дендритов в I порядка, мкм	Длина осей дендритов в II порядка, мкм	Длина эвтектических кристаллов, мкм	Диаметр эвтектических кристаллов, мкм	Размеры первичных кристаллов, мкм	Наличие наночастиц
10 ат.%Si-Al	300-500	150-200	50-60	5-7	нет	да
12 ат.%Si-Al	-	-	До 100	5-7	нет	да
16 ат.%Si-Al	-	-	До 1000	10	1000	да
20 ат.%Si-Al	-	-	400-500	3-7	1000	да

огрубление алюминиевых дендритов, эвтектического кремния, а также кристаллов первичного кремния. Исходя из морфологии структурных составляющих, сформированных при кристаллизации в условиях повышенного всестороннего давления, можно заключить, что барический фактор в данном случае не оказывает заметного влияния на процессы кристаллизации сплавов. Более существенным являются термические условия кристаллизации, в частности, низкие скорости охлаждения и незначительные градиенты на фронте кристаллизации, которые определяют увеличенные размеры структурных составляющих сплавов при

кристаллизации при высоком давлении. Вместе с тем, для всех исследованных составов наблюдали наличие субмикронных частиц кремния, которые образовывались при распаде твердого раствора на основе алюминия.

Раздел III.4. Пористость в двойных сплавах системы Al-Si после кристаллизации при высоком давлении

Содержание микропор в сплаве 10Si-90Al (рис.100) после цикла баро-

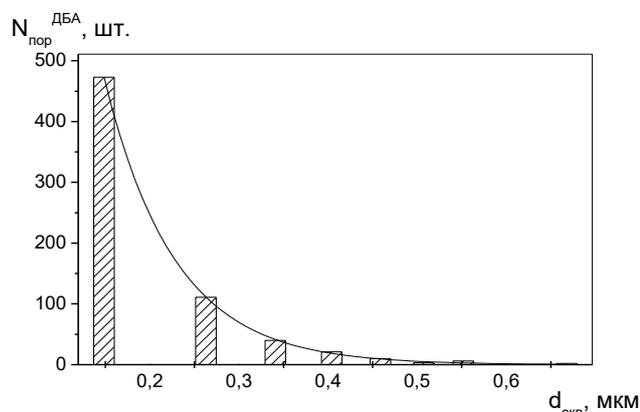


Рис.100. Гистограмма распределения пор по размерам в алюминиевой матрице сплава 12Si-88Al после цикла баротермографии.

термографии незначительно увеличивается до $1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, средний диаметр пор несколько уменьшается до 0,6 мкм; объем средней поры снижается до $1,1 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3$, и объемная доля пор близка к исходной, при величине 1,1 об.%.

Аналитическое выражение для распределения пористости по размерам в сплаве 10Si-90Al после цикла ДБА обладает увеличенным предэкспоненциальным множителем, величина которого определяется общим количеством анализируемых пор, а показатель экспоненты близок к исходным данным:

$$N_{\text{пор}}^{\text{ДБА}} = 1,9 \cdot 10^3 e^{-5,26d} \quad (16)$$

В сплаве 12Al-88Si после цикла баротермографии концентрация пор увеличивается до $1,8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, средний диаметр пор уменьшается до 0,25

мкм; объем средней поры снижается до $8,2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3$, и объемная доля пор уменьшается до 1,5 об. %.

Аналитическое выражение для распределения пористости по размерам в сплаве 12Si-88Al после цикла ДБА обладает увеличенным предэкспоненциальным множителем, величина которого определяется общим количеством анализируемых пор, а показатель экспоненты близок к данным исходного сплава:

$$N_{\text{пор}}^{\text{ДБА}} = 3,2 \cdot 10^3 e^{-12,6d}, \quad (17)$$

Содержание микропор в сплаве 16Si-84Al после цикла баротермографии увеличивается до $2,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, средний диаметр пор уменьшается до 0,28 мкм; объем средней поры снижается до $2,2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3$, но объемная доля пор увеличивается до 3,1 об. % за счет увеличения концентрации пор.

Данные о пористости в сплаве 20Si-80Al после проведенного баротермического исследования приведены в табл.10.

Таблица 10.

Количественные характеристики пористости исходных образцов сплава 20Si-Al, и после баротермического исследования

Состояние сплава	Концентрация пор, 10^{10} см^{-3}	Средний диаметр поры, мкм	Средний объем поры, 10^{-12} см^3	Объемная доля пор, %	Показатель экспоненты
Исходный	$2,7 \cdot 10^{10}$	1,2	0,96	10,4	-3,7d
После ДБА	$2,2 \cdot 10^{10}$	1,3	1,2	10,6	-2,3d

Из табл.10 следует, что количественные характеристики пористости в исходном образце, и в сплаве после цикла ДБА практически совпадают, что можно связать с диффузией аргона по границам зерен в объем пор при нагреве сплава с уравниванием давлений аргона в порах с внешним давлением, и обратным процессом при охлаждении сплава. Из аналитического выражения распределения пор по размерам после цикла ДБА следует некоторое уменьшение зависимости количества пор от их размеров.

Обобщение данных о пористости в сплавах с содержанием кремния 10, 12,2, 16 и 20 ат.% после кристаллизации при 100 МПа приведено в таблице 11.

Таблица 11.

Количественные характеристики пористости двойных сплавов системы Al-Si после кристаллизации при 100 МПа

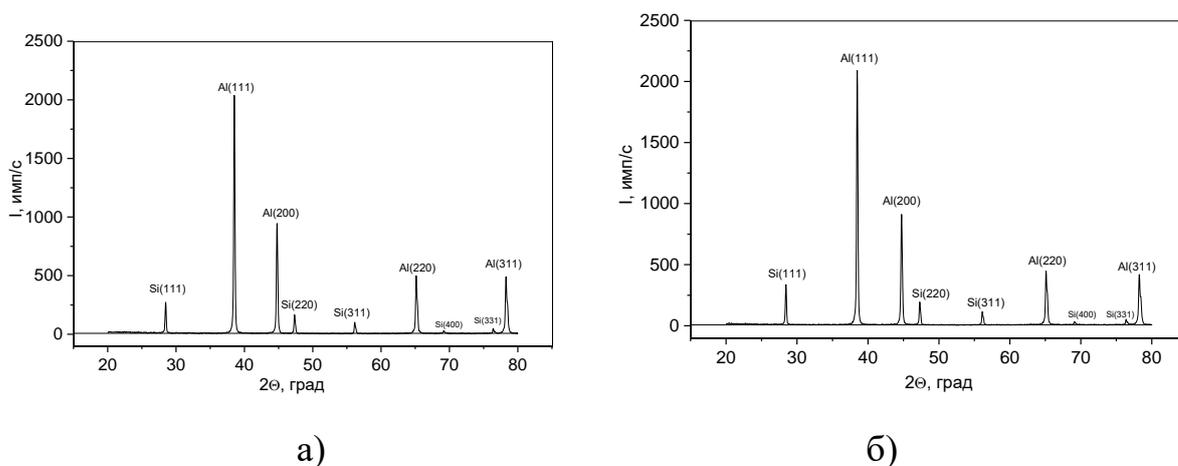
Двойной сплав	Концентрация, 10^{10} см ⁻³	Средний диаметр, мкм	Средний объем, 10^{-12} см ³	Объемная доля, %	Показатель экспоненты
10 ат.%Si-Al	10	0,6	0,11	1,1	-5,26d
12 ат.%Si-Al	180	0,25	0,0082	1,5	-12,6d
16 ат.%Si-Al	250	0,28	0,022	3,1	-10,4d
20 ат.%Si-Al	2,2	1,3	1,2	10,6	-2,3d

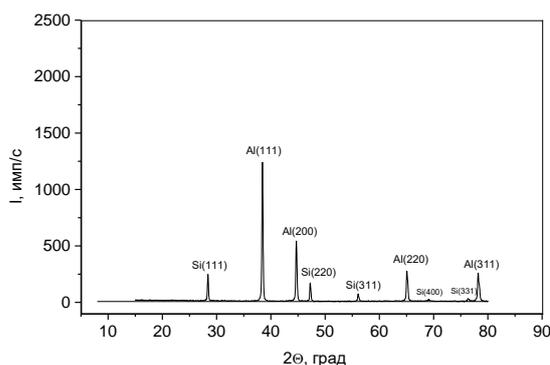
Из табл.11 следует, что при значительно изменяющихся концентрации и средних размеров пор в сплавах после кристаллизации при 100 МПа, наблюдается четкая тенденция к возрастанию общей пористости, при значительном ее росте для высококремнистого состава 20Si-80Al (> 10 об.%). Распределение пор по размерам во всех случаях носит экспоненциальный характер, а множитель при эквивалентном диаметре определяется общим количеством анализируемых пор в изображении. Количественные характеристики пористости в сплавах после кристаллизации образцов при высоком давлении в основном близки, то есть исходная пористость, определяющаяся условиями синтеза сплавов из порошков, не претерпевает заметных изменений после плавления и кристаллизации при высоком давлении. Это положение можно трактовать с точки зрения кинетики процессов баротермографии, при которых нагрев образцов происходит с

достаточно высокой скоростью (~ 7 град/мин), при которой не успевают протекать процессы пластической деформации в твердой фазе, и поры с практически не изменившимися размерами остаются в образовавшемся расплаве. Удаления пор из расплава за счет силы Архимеда также не происходит ввиду высокой вязкости расплава. Поэтому численные характеристики пористости остаются близкими к исходному после синтеза состоянию сплава.

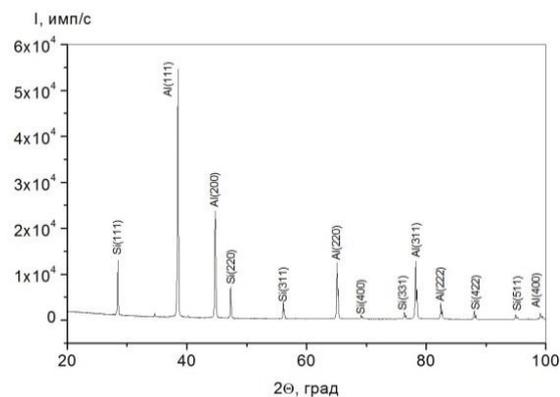
Раздел III.5. Рентгенофазовый анализ двойных сплавов системы Al-Si после дифференциального баротермического анализа

На рентгенограммах порошков сплавов 10Si-90Al, 12Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al установили наличие рефлексов, связанных только с фазами алюминия и кремния (рис.101). При оценке содержания кремния в сплавах





в)



г)

Рис.101. Рентгенограммы двойных сплавов системы Al-Si, затвердевших при 100 МПа: а - 10Si-90Al; б – 12Si-Al; в – 16Si-Al; г – 20Si-Al.

использовали соотношение, предложенное в [85], применявшееся далее для всех полученных дифрактограмм сплавов 12Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al:

$$C_{Si} = I_{Si(111)} / [(I_{Si(111)} + I_{Al(111)})] \cdot 100 \quad (18)$$

где $I_{Si(111)}$ и $I_{Al(111)}$ – интенсивности пиков (111) кремния и алюминия [имп/с], соответственно. По этой приближенной оценке, содержание кремния в сплаве 10Si-Al составило ~11,8 ат.%, в сплаве 12Si-Al ~13,6 ат.%, в сплаве 16Si-Al ~15 ат.% и в сплаве 20Si-Al ~ 13,5 ат.%. Проведенная в последнем случае оценка содержания кремния с помощью программного обеспечения PDXL показала его пониженное по сравнению с данными по синтезу и дифференциальному баротермическому анализу валовое содержание 13,5 ат.%, что может быть связано со снижением интенсивности рефлексов от микрочастиц кремния, экранированных обрамлением кремниевых субмикронных частиц, которое следует из результатов сканирующей электронной микроскопии (рис.99). Возможность подобного эффекта при количественном рентгенофазовом анализе рассматривается в [89].

Далее предположили, что пики кремния, в том числе рефлекс $Si(111)$ представляют собой суперпозицию рефлексов от частиц кремния, обладающих различными размерами, в соответствии с результатами

электронной микроскопии (рис.99), при этом более крупные частицы в основном определяют интенсивность пика (111), а уширение основания пика связано с наличием наночастиц кремния с менее упорядоченной структурой. Проведенное разложение пиков (111) кремния показало, что общий суммарный пик достаточно корректно разлагается на два пика с различной интенсивностью и шириной на полувысоте (рис.102). Из этих данных

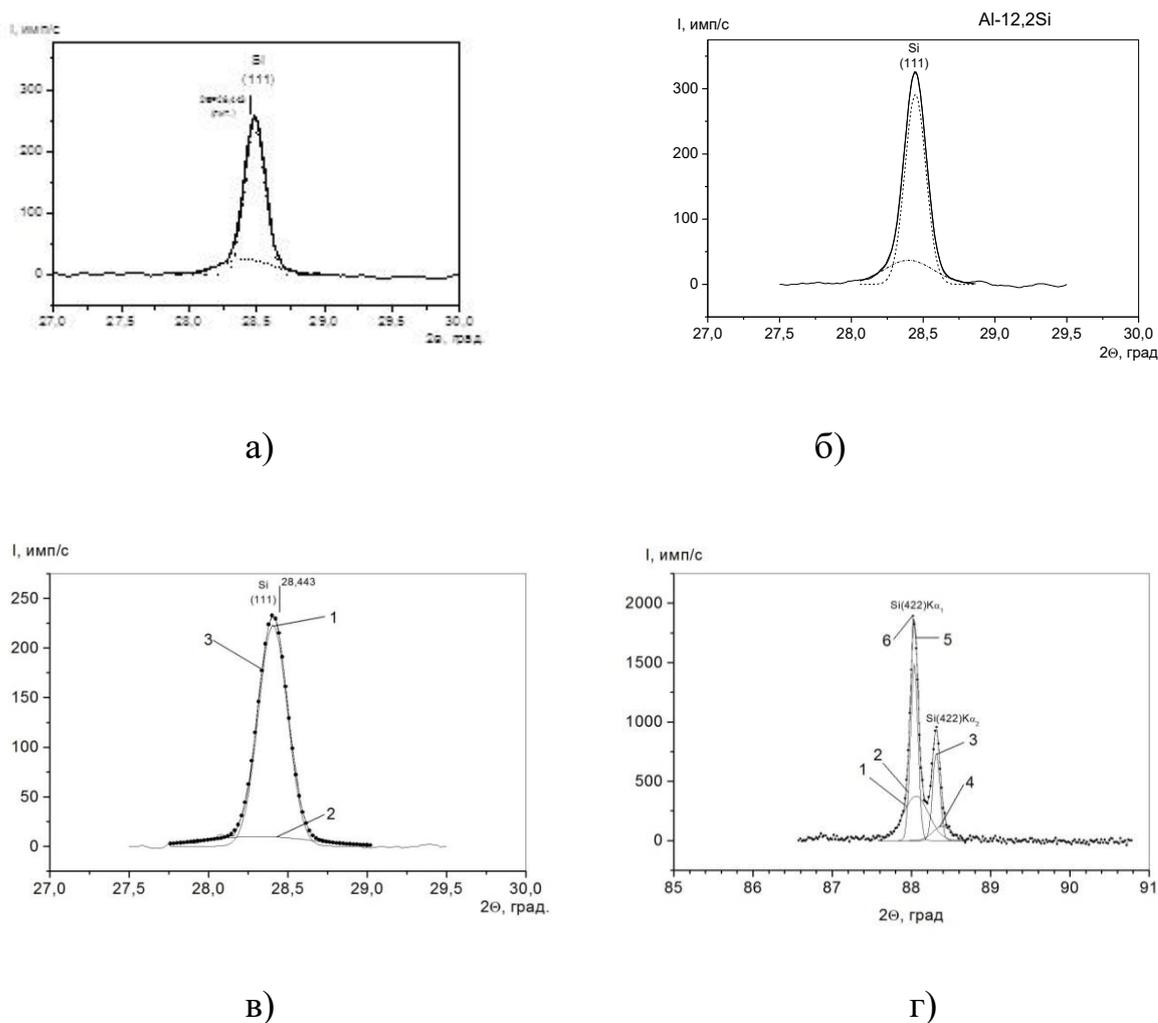


Рис.102. Результаты разложения пиков Si (111) и Si(422): а – фрагмент дифрактограммы Si(111) сплава 10Si-Al; б – фрагмент дифрактограммы Si(111) сплава 12Si-Al; в - фрагмент дифрактограммы Si(111) сплава 16Si-Al (1 – рефлекс от микрочастиц; 2 – рефлекс от наночастиц; 3 – суперпозиция пиков, наложенная на исходный рефлекс); г) фрагмент дифрактограммы Si(422) сплава 20Si-Al .

получили отношение интенсивности малого пика к основному для сплава 10Si-Al (рис.102а) порядка 11,6 %, что при переходе к содержанию

кремниевых наночастиц частиц в сплаве дает величину $\sim 1,3$ ат.%. Для сплава 12Si-Al указанное отношение интенсивностей имело величину 12,7 %, и для сплава 16Si-Al - 12,1 %, что при переходе к содержанию наночастиц приводило к величинам $\sim 1,7$ ат.% (для 12Si-Al) и $\sim 1,8$ % (для 16Si-Al), коррелирующим с незначительными тепловыми эффектами проведенного дифференциального баротермического анализа при твердофазном растворении и выделении наночастиц кремния в сплаве, а также с полученными СЭМ-изображениями в Si K α 1 излучении.

Полученные дифрактограммы использовали для определения постоянных решеток кремния и алюминия. Для этого в программе Origin обрабатывали пять пиков, принадлежащих кремнию, и четыре пика, принадлежавших алюминию. Определение постоянных ГЦК решеток алюминия и кремния проводили по уравнению:

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (19)$$

где λ – длина волны CuK α 1 излучения 1,5406 Å; Θ – брегговский угол; hkl – индексы Миллера

Так установили, что после кристаллизации при высоком давлении постоянная кристаллической решетки Si-микрочастиц в сплаве 10Si-Al после цикла ДБА уменьшается до $5,428 \pm 0,001$ Å, по сравнению с табличными данными постоянной решетки кремния $a_{Si} = 5,431$. Такое поведение кристаллической решетки микрочастиц кремния можно связать с механическими напряжениями сжатия, действующих со стороны алюминиевой матрицы на эвтектические кристаллы кремния. Параметр кристаллической решетки алюминия после кристаллизации при высоком давлении уменьшается до $4,047 \pm 0,001$ Å (табличное значение $a_{Al} = 4,049$ Å), что соответствует содержанию кремния в алюминии $\sim 1,3$ ат.% при неравновесной кристаллизации сплавов в системе Al-Si [3].

Из пяти обработанных рефлексов кремния следует, что после кристаллизации при высоком давлении постоянная кристаллической решетки Si-микрочастиц в сплаве 12,2Si-87,8Al практически не изменяется по сравнению с табличными данными и составляет $5,432 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Параметр кристаллической решетки алюминия после затвердевания сплава при высоком давлении ($4,050 \pm 0,001 \text{ \AA}$) также не изменяется, и соответствует табличному значению.

После плавления и затвердевания при высоком давлении постоянная кристаллической решетки микрочастиц кремния в сплаве 16Si-Al несколько возрастает до $5,434 \pm 0,003 \text{ \AA}$ по сравнению с табличными данными постоянной решетки кремния $a_{\text{Si}} = 5,431 \text{ \AA}$. Увеличение постоянной решетки кремния можно связать с образованием в кремниевых частицах высокой плотности дислокаций, возникающих в процессе кристаллизации первичных и эвтектических кристаллов кремния в условиях всестороннего давления, и разупорядочением кристаллической структуры Si-наночастиц при распаде твердого раствора (Al). Параметр кристаллической решетки алюминия при кристаллизации при высоком давлении увеличивается до $4,052 \pm 0,002 \text{ \AA}$, что может определяться повышением плотности дислокаций в алюминиевой матрице.

На рентгенограмме сплава 20Si-80Al, полученной на более чувствительном дифрактометре "Rigaku (Япония)", также идентифицировали только Al и Si рефлексы. В допущении, что пики дублета кремния (422) представляют собой суперпозицию рефлексов от частиц кремния, обладающих различными размерами, в соответствии с результатами электронной микроскопии (рис. 99), при этом более крупные частицы в основном определяют интенсивность пиков для дублета $\text{CuK}\alpha_1$ и $\text{CuK}\alpha_2$ Si(422), а уширение оснований пиков дублета связано с наличием мелкодисперсных частиц кремния. Проведенное разложение дублета (422) кремния показало, что общий сложный пик достаточно корректно разлагается на четыре пика с различной интенсивностью и шириной на

полувысоте (рис. 102г), что на качественном уровне также свидетельствует о бимодальном распределении частиц кремния по размерам, согласующемся с результатами СЭМ. Параметры кристаллических решеток алюминия (4,049 Å) и микрочастиц кремния (5,431 Å), по расчетам в программе PDXL, практически не отличались от рентгеноструктурных данных карт ICDD, а также от расчетов в программе Origin по пяти пикам кремния, и четырем алюминия.

Выводы

Таким образом, для полноты информации, подробно изучена микроструктура исходных сплавов системы Al-Si, полученных сплавлением из порошков алюминия и кремния, с последующей быстрой кристаллизацией в кварцевых капиллярах. Морфология структурных составляющих исходных сплавов для доэвтектического и эвтектического составов представляла дендриты первичного алюминия с осями первого порядка 50-200 мкм. В доэвтектическом сплаве микрокристаллы кремния состояли из полиэдрических сростков. В сплаве эвтектического состава микроструктуру сплава представляют также дендриты первичного алюминия, и игловидные мелкодисперсные кристаллы эвтектического кремния. В заэвтектическом составе 16Si-Al микроструктура состояла из α -матрицы, а кремниевая фазовая составляющая представлена в виде объемных первичных, и игольчатых эвтектических микрокристаллов кремния. В высококремнистом исходном сплаве 20Si-Al первичные кристаллы кремния приобретали значительные, до сотен микрометров, размеры, а иглы эвтектического кремния достигали длины 20-40 мкм при диаметре 3-6 мкм. Во всех исходных сплавах наблюдали высокую пористость, определяющуюся условиями синтеза сплавов.

Начальным этапом физико-химических исследований фазовых превращений в сплавах являлось проведение дифференциального баротермического анализа в диапазоне температур до 750⁰С, при давлениях в

момент фазовых превращений ~ 100 МПа. Температура солидуса для исследованных сплавов повышается до $3-5^{\circ}\text{C}$ при нагреве, и ниже канонических значений на $3-5^{\circ}\text{C}$ при нагреве. Температура ликвидуса незначительно понижается для сплавов 10, 12 и 16 ат.% Si, и практически совпадает с каноническими значениями для сплава с 20 ат.% Si. В последнем сплаве в жидкой фазе при давлении 100 МПа происходит диссоциация кластеров кремния при нагреве, и их коагуляция при охлаждении, что отражается на дифференциальных кривых. Высокая пористость сплавов остается практически неизменной после плавления и кристаллизации при высоком давлении, что связывается с кинетикой процессов нагрева в ходе дифференциального баротермического анализа.

После плавления/кристаллизации при высоком давлении происходит значительное огрубление микроструктуры сплавов с увеличением размеров обоих структурных составляющих. Это обстоятельство связано с термическими условиями при кристаллизации минислитков в условиях малых скоростей охлаждения и отсутствием градиентов на фронте кристаллизации при затвердевании образцов. Вместе с тем, в микроструктуре установлено наличие субмикронных частиц кремния, появляющихся в результате твердофазного распада твердого раствора на основе алюминия с термодинамически мотивированной повышенной концентрацией кремния.

Отличительной особенностью полученных результатов являются наличие твердофазных превращений при $\sim 550^{\circ}\text{C}$ во всех исследованных сплавах, связанные с термодинамически промотированным высоким давлением процессом растворения кремния в решетке алюминия с уменьшением при высоких температурах ее постоянной.

Постоянная кристаллической решетки алюминия с содержанием кремния 10 ат.%Si уменьшается до $4,047 \pm 0,001$, для сплавов 12 и 20 ат.%, в пределах погрешности определения остается неизменной, а в сплаве 16Si-Al наблюдали ее некоторое увеличение до $4,052 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

Глава IV. МИКРОСТРУКТУРА БАРОТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ СПЛАВОВ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ Al-Si

Раздел IV.1. Микроструктура баротермически обработанных двойных силуминов

Баротермическую обработку проводили на установке HIRP 20-70-200-2000 фирмы "ABRA" (Швейцария) в среде аргона с использованием системы графитовых нагревателей. После размещения образцов в рабочем объеме давление повышали до ~ 53 МПа, после чего линейно поднимали температуру до температуры изобарно-изотермической экспозиции со скоростью 10 град/мин. При этой температуре давление достигало 100 ± 2 МПа. Температуру экспозиции поддерживали с точностью ± 1 °С в течение всего времени экспозиции (3 часа). После проведения цикла баротермического воздействия образцы охлаждали со скоростью 7 град/мин до 300 °С, и далее до комнатной температуры с более высокой скоростью. Выбор температуры баротермической обработки проводили на основании результатов дифференциального баротермического анализа (ДБА) исследованных сплавов 10Si-Al, 12Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al [67-76]. В ходе проведенного ДБА было установлено, что в процессе нагрева и охлаждения в исследованных сплавах при всестороннем давлении аргона $P \sim 100$ МПа, при температурах 548-553 °С происходило твердофазное растворение кремния при нагревании, и его выделение при распаде пересыщенного твердого раствора (Al) в процессе охлаждения. Часть кремниевых частиц при этом обладала субмикронными размерами [67-76]. Опираясь на эти результаты, проводили цикл баротермической обработки минислитков диаметром 3,6 мм и длиной 10 мм в течение 3 часов при температуре изобарно-изотермической экспозиции 560 ± 1 °С, что на ~ 7 °С превышало температуру твердофазного превращения по данным ДБА.

IV.1.1. Влияние баротермической обработки на микроструктуру доэвтектического двойного сплава 10 ат.%Si-90 ат.% Al

В ходе СЭМ исследования установили, что сплаве 10 ат.%Si-90 ат.% Al произошли существенные изменения микроструктуры [72,77-78] (рис. 103а).

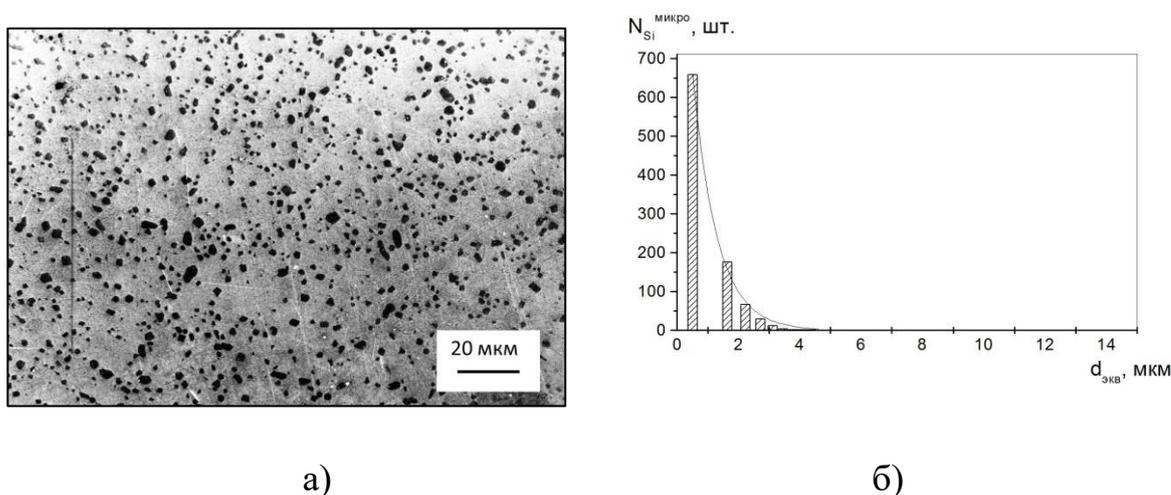


Рис.103. Микроструктура сплава 10Si-Al (СЭМ), сформированная в результате баротермической обработки сплава 10Si-Al при 100 МПа и 560 °С в течение 3 часов (2000^X) (а); гистограмма распределения микрочастиц кремния по размерам в сплаве 10Si-Al после баротермической обработки (б)

Во-первых, исходный, значительно пористый, сплав приобрел полную плотность. Дефекты микроструктуры в виде пор в твердом растворе на основе алюминия не были обнаружены во всем диапазоне увеличений, использованных как при световой, так и при сканирующей электронной микроскопии (в последнем случае получали изображения до 60000^X в обратно рассеянных электронах). Этот результат достаточно очевиден, так как приложенное всестороннее давление в 100 МПа существенно превосходит предел текучести ~ 10 МПа при температуре 500 °С для сплава с содержанием кремния 0,72 масс.%, установленный по результатам одноосного сжатия в температурном интервале 30-500 °С [22]. С учетом более высокой температуры, использованной при баротермической обработке, экстраполируя результаты, полученные в [22], в область более высоких температур, следует ожидать снижения предела текучести сплава 10Si-Al при 560 °С до нескольких единиц МПа. Тогда приложенное

всестороннее давление в 100 МПа многократно превосходит предел текучести сплава, определяя протекание процессов интенсивной пластической деформации пор, затем смыкания их стенок и дальнейшего диффузионного сваривания пришедших в контакт поверхностей. Рассматривая процесс диффузионной сварки, исходили из полученной в [18] температурной зависимости коэффициента самодиффузии атомов алюминия для обычных условий, полагая, что при использованном в работе давлении 100 МПа возможно лишь незначительное барическое снижение коэффициента самодиффузии алюминия, аналогично результатам по влиянию давления на коэффициенты диффузии в жаропрочных никелевых сплавах ($D^{150\text{МПа}} \sim 0,9D^{0,1\text{МПа}}$) [20]:

$$D_{\text{Al/Al}} = 5,07 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-143 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}/RT) \quad (20)$$

где $D_{\text{Al/Al}}$ – коэффициент самодиффузии алюминия [$\text{м}^2/\text{с}$]; R – газовая постоянная [$\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$]; T – температура [K].

Исходя из выражения (20), за время изобарно-изотермической экспозиции (10800 с) при 560°C в соответствии с уравнением Эйнштейна

$$l_{\text{Al/Al}}^{833} = (D_{\text{Al/Al}}^{833} \tau)^{1/2} \quad (21)$$

где $l_{\text{Al/Al}}^{833}$ – диффузионное смещение атомов алюминия [см]; $D_{\text{Al/Al}}^{833}$ – коэффициент самодиффузии алюминия при 833 К [$\text{см}^2/\text{с}$]; τ – время диффузии [с], рассчитывали диффузионное смещение атомов алюминия при температуре 833 К и времени баротермической обработки $\tau = 10800$ с. При этих условиях смещение атомов алюминия в процессе самодиффузии достигает 76 мкм (рис.104, кривая 1), откуда следует, что приведенные в контакт по механизму

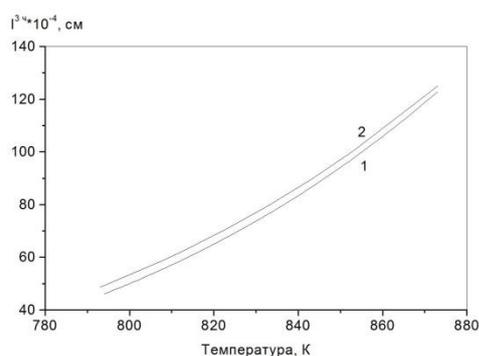


Рис.104. Температурные зависимости расстояния самодиффузии атомов Al (1) и расстояния диффузии атомов Si (2) за 3 часа, рассчитанные по данным [18].

пластической деформации стенки пор алюминиевой матрицы полностью консолидируются, что и определяет полную плотность сплава в результате баротермической обработки.

Существенные изменения происходили и в морфологии кремниевых микрочастиц (рис.103а). Конгломератный характер кремниевых включений после баротермической обработки трансформировался в микроструктуру с дискретными частицами кремния. При этом частицы кремния практически равномерно распределены по всему объему образца, включая дендритные оси кристаллов первичного алюминия. Из этого экспериментального факта следует, что при температуре изобарно-изотермической экспозиции происходил интенсивный процесс растворения кремния в алюминии, приводивший к высокой степени гомогенизации сплава. Это обстоятельство, по нашему мнению, обусловлено термодинамически мотивированным процессом растворения кремния в алюминии при приложенном всестороннем давлении, который приводит к уменьшению постоянной решетки твердого раствора на основе алюминия [3], и к уменьшению его удельного объема. Причем в случае неравновесной кристаллизации уменьшение постоянной решетки алюминия может достигать 5% (до $a_{Al}=4,030 \text{ \AA}$), а концентрация растворенного кремния может превосходить 10 ат.% [3]. Увеличенная растворимость кремния в алюминии (до 15 ат.%) отмечена и при высоком давлении в 54 кбар [29]. Таким образом, при

баротермическом воздействии на сплав 10Si-Al в алюминиевой матрице может растворяться повышенное количество кремния, превосходящее значение 1,38 ат.% исходя из равновесной двойной диаграммы Al-Si [1-3], и не исключено, что растворяется вся кремниевая фазовая составляющая для исследуемого сплава. Подтверждением этой модели может служить морфология кремниевых частиц (рис.105). По данным СЭМ, все

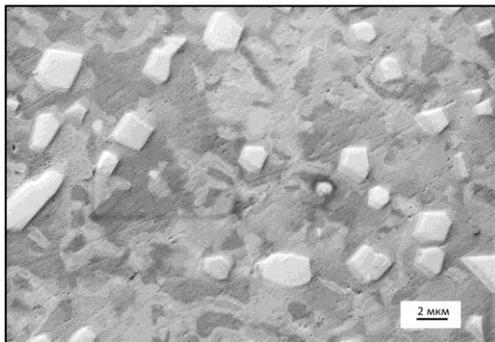


Рис. 105. СЭМ изображение микрочастиц кремния в алюминиевой матрице сплава 10Si-Al после баротермической обработки с параметрами $P=100$ МПа, $t = 560$ °С, $t = 3$ часа (10800^X).

кремниевые микрочастицы обладают одинаковой полиэдрической морфологией, которая свойственна росту кристаллов при заметном пересыщении относительно равновесных условий. Таким образом, из СЭМ изображения следует, что все микрокристаллы кремния образовались в результате полного растворения исходных частиц кремния при термодинамическом промотировании образования пересыщенного твердого раствора (Al) в процессе экспозиции при 100 МПа и 560°С, и распада образовавшегося твердого раствора при последующем охлаждении с выделением кремниевых микрокристаллов.

Кремниевые микрокристаллы распределены в алюминиевой матрице достаточной однородно, их преимущественной локализации в междендритных пространствах кристаллов первичного алюминия, характерной для исходного сплава, не наблюдали. Для объяснения этого экспериментального факта учитывали температурную зависимость

равновесного коэффициента диффузии кремния в алюминии при обычных условиях [90], также предполагая его незначительное уменьшение при всестороннем давлении в 100 МПа [20]:

$$D_{Si/Al} = 3,95 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-140 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}/RT) \quad (22)$$

где $D_{Si/Al}$ – коэффициент диффузии кремния в алюминии [$\text{м}^2/\text{с}$]; R – газовая постоянная [$\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$]; T – температура [K].

В соответствии с выражением (22), за время изобарно-изотермической экспозиции ($\tau = 10800 \text{ с}$) при 833 К согласно уравнению Эйнштейна, расстояние диффузии $l_{Si/Al}^{833} = (D_{Si/Al}^{833} \tau)^{1/2}$, где $l_{Si/Al}^{833}$ – диффузионное смещение атомов кремния в алюминии [см]; $D_{Si/Al}^{833}$ – коэффициент диффузии кремния в алюминии при 833 К [$\text{см}^2/\text{с}$]; τ – время диффузии [с]. При этих условиях смещение атомов кремния в процессе диффузии достигает 80 мкм (рис.105, кривая 2), откуда следует, что атомы кремния могут достаточно однородно распределяться в объеме сплава, включая междендритные пространства. Эта модель хорошо согласуется с данными СЭМ (рис.103а).

После подготовки СЭМ изображения (рис.103а) в программе Adobe Photoshop CS6, с помощью программы ImageJ получали количественную информацию о кремниевой фазовой составляющей сплава 10Si-Al после проведенного цикла баротермического воздействия. Получили гистограмму распределения микрочастиц кремния по размерам, представленную на рис. 103б. Видно, что распределение частиц по размерам хорошо аппроксимируется экспоненциальной зависимостью, в аналитической форме имеющей вид:

$$N_{Si}^{\text{микро}} = 1,2 \cdot 10^3 \cdot e^{-1,3d_{\text{экв}}} \quad (23)$$

где $N_{Si}^{\text{микро}}$ – количество микрочастиц кремния [шт.]; $d_{\text{экв}}$ – эквивалентный диаметр кремниевой микрочастицы [мкм].

Исходя из полученного распределения, средний эквивалентный диаметр частицы имел значение $1,6 \pm 0,3$ мкм. Объемная доля частиц, исходя из общей площади, занимаемой кремниевой фазой [91], составляла $7,7 \pm 1,5$ об.%. При этом поверхностная и объемная концентрации микрочастиц были равны $3,9 \cdot 10^6$ см⁻² и $7,7 \cdot 10^9$ см⁻³, соответственно. При указанной поверхностной концентрации частиц, среднее межцентровое расстояние между частицами имело величину 5,1 мкм. Отметим пониженное, по сравнению с содержанием по синтезу (10 ат.%), валовое содержание микрочастиц кремния в сплаве, полученное количественной металлографией. Для сравнения можно привести количественные данные о микроструктуре промышленного силумина АК7пч после обычной термической обработки [9], в котором фазовые составляющие при поверхностной плотности $4,9 \cdot 10^5$ см⁻² имели средний размер 5,6 мкм, со средним межцентровым расстоянием 15,6 мкм, что заметно отличается от количественных характеристик кремниевой фазовой составляющей исследуемого сплава 10Si-Al.

Для получения более полной информации о степени дисперсности кремниевой фазовой составляющей использовали СЭМ при более высоком, до 60000^{\times} , увеличении (рис.106). Из приведенного изображения видно, что в

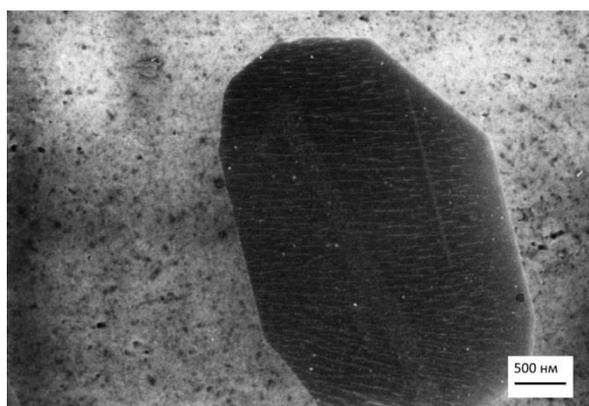
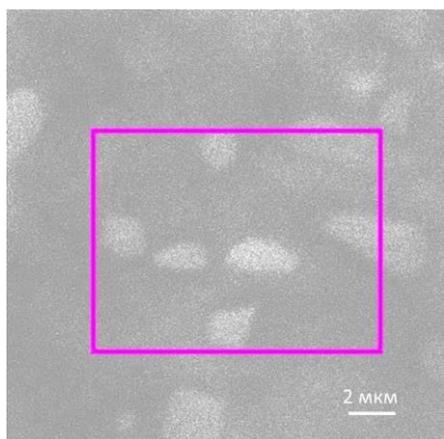


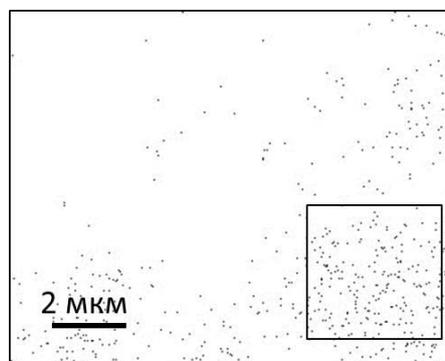
Рис.106. Кремниевые наночастицы в алюминиевой матрице, сформированные в результате распада пересыщенного твердого раствора (Al) в процессе баротермической обработки сплава 10Si-Al (60000^{\times}).

алюминиевой матрице присутствуют гораздо более дисперсные частицы кремния, $\sim 50-60$ нм в диаметре с заметной концентрацией. Для уточнения

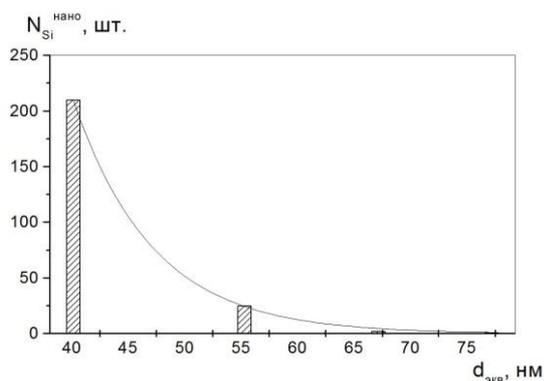
этого обстоятельства применяли получение СЭМ изображений в характеристическом SiK_α излучении (рис.107). Дальнейшей обработкой получали



а)



б)



в)

Рис.107. Результаты электронно-микроскопического исследования: а - СЭМ - изображение сплава 10Si-Al в обратно рассеянных электронах с выделенной областью для дальнейшей съемки в характеристическом SiK_α излучении; б - инвертированное изображение в характеристическом SiK_α излучении с областью, в которой определяли количественные характеристики наночастиц кремния; в - полуколичественная гистограмма распределения по размерам наночастиц кремния по результатам обработки изображения сплава 10Si-Al в характеристическом SiK_α излучении.

инвертированное изображение для анализа. Отметим, что светлые участки исходного SiK_α -изображения соответствовали частицам кремния как

выходящих на плоскость шлифа, так и находящихся на некотором расстоянии от поверхности, так как при нанометровом диапазоне размеров частиц, характеристическое излучение могли генерировать и частицы, находящиеся в объеме вблизи поверхности образца. Ввиду этого далее выделяли и анализировали только наиболее яркие рефлекс изображения, которые соответствовали частицам, находящимся в плоскости шлифа. Из рис.107б видно, что наночастицы кремния в алюминиевой матрице распределены неравномерно, и далее получали оценочную количественную информацию по области изображения с максимальной концентрацией частиц (область выделена на рис. 107б). Для этой области гистограмма распределения частиц по размерам показана на рис.107в. Распределение, аналогично микрочастицам, хорошо аппроксимировалось экспонентой вида:

$$N_{\text{Si}}^{\text{нано}} = 6,5 \cdot 10^5 \cdot e^{-0,14d_{\text{экв}}} \quad (24)$$

где $N_{\text{Si}}^{\text{нано}}$ - количество наночастиц кремния [шт.]; $d_{\text{экв}}$ – эквивалентный диаметр наночастицы [нм].

Полуколичественные характеристики наноразмерной структурной составляющей сплава имели следующие значения: объемная концентрация 2 об.%; средний диаметр частицы 43 нм; поверхностная концентрация $1,4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ с межцентровым расстоянием 277 нм; объемная концентрация $5,2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Следует подчеркнуть, что величины поверхностной и объемной концентраций получены для области с максимальной плотностью наночастиц, т.е. эти характеристики изменяются для различных областей сплава от нуля до приведенных выше значений, при этом валовое содержание Si-наночастиц будет меньше установленного значения в 2 об.% (~ 1 об.%). Полученные данные о наличии наночастиц в сплаве 10Si-Al согласуются с результатами работы [92], в которой авторами методом атомно-ионной томографии также установлено образование наночастиц кремния для двух доэвтектических сплавов системы Al-Si в области твердых растворов с содержанием кремния до 0,72 ат.% в ходе исследования

выделения кремния после отжига выше температуры солвус в сплавах при малых скоростях охлаждения (до 0,001 К/с) в обычных условиях.

IV.1.2. Формирование микроструктуры эвтектического сплава 12 ат.%Si-88 ат.% Al при баротермическом воздействии

Микроструктура сплава 12 ат.%Si-88 ат.% Al после БТО [72,78,79] приведена на рис. 108а. При анализе изображения установили, что материал

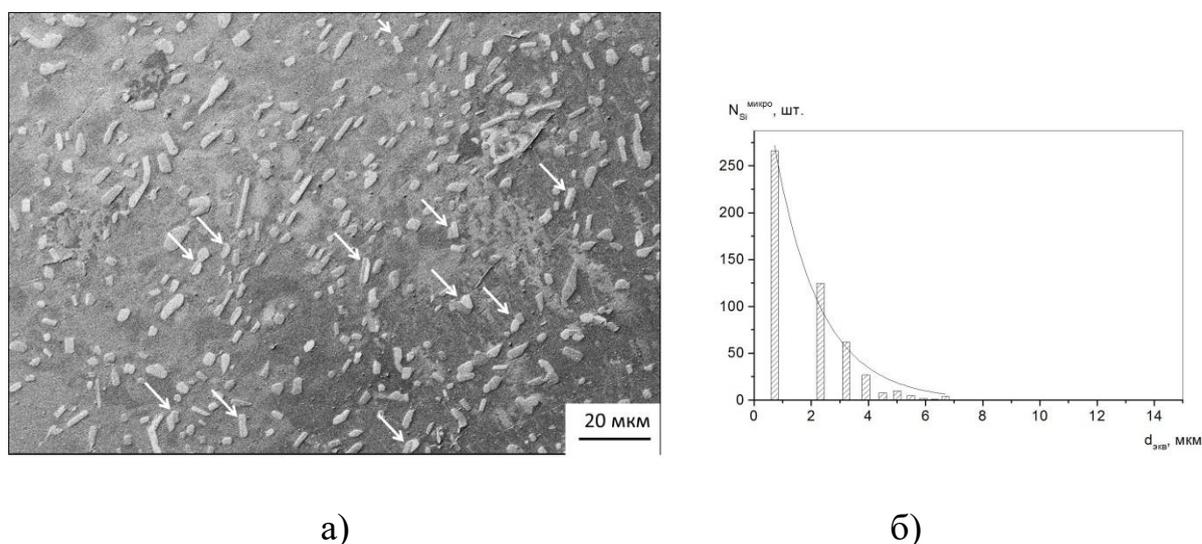


Рис.108. Микроструктура сплава 12Si-Al (СЭМ), сформированная в результате баротермической обработки сплава 12Si-Al при 100 МПа и 560 °С в течение 3 часов (2000^X). Стрелками отмечены двойниковые микрокристаллы кремния (а); гистограмма распределения микрочастиц кремния по размерам в сплаве 12Si-Al после баротермической обработки (б).

приобрел полную плотность. Дефекты микроструктуры в виде пор в твердом растворе на основе алюминия не были обнаружены во всем диапазоне увеличений световой и сканирующей электронной микроскопии (до 27000^X). Механизм удаления пористости приведен в разделе IV.1.1.

Изменение морфологии кремниевых микрочастиц показано на рис.108а. Игольчатый характер исходных кремниевых включений после баротермической обработки трансформировался в микроструктуру с полностью фрагментированными частицами. При этом частицы кремния

практически равномерно распределены по всему объему образца, включая дендритные оси алюминия. Из этого экспериментального факта следует, что при температуре изобарно-изотермической экспозиции происходил интенсивный процесс растворения кремния в алюминии, приводивший к высокой степени гомогенизации сплава. Это обстоятельство, по нашему мнению, обусловлено термодинамически мотивированным процессом растворения кремния в алюминии при приложенном всестороннем давлении, который приводит к уменьшению постоянной решетки твердого раствора на основе алюминия [3], и к уменьшению его удельного объема. Подтверждением этой модели может служить морфология кремниевых частиц (рис.108а). По данным СЭМ, основная часть кремниевых микрочастиц обладает полиэдрической морфологией, которая свойственна росту кристаллов при заметном пересыщении относительно равновесных условий. Из СЭМ изображения следует, что значительная часть микрокристаллов кремния образовалась в результате почти полного растворения исходных игловидных кристаллов кремния при термодинамическом промотировании образования пересыщенного твердого раствора (Al) в процессе экспозиции при 100 МПа и 560⁰С, и распада образовавшегося твердого раствора при последующем охлаждении с выделением кремниевых микрокристаллов. Вместе с тем, среди микрочастиц кремния отмечена небольшая, ~ 2,1 % от общего количества частиц в изображении, доля частиц с двойниковой структурой, отмеченных стрелками на рис. 104а. Это обстоятельство связано, по-видимому, с двойниковой структурой исходных кремниевых частиц, кристаллизовавшихся из расплава при значительных переохлаждениях в процессе затвердевания в капилляре. Это предположение находит подтверждение в работе [93], в которой установлена двойниковая структура кремниевых игл при кристаллизации сплава Al-Si, с составом, близким к эвтектическому. Таким образом, при баротермической обработке сплава 12Si-Al происходит частичное растворение ~ 10 ат.% кремния, а ~ 2 ат.% остаются нерастворенными. Из

этого можно определить предел растворимости кремния в алюминии в равновесных условиях баротермического воздействия при 560⁰С и 100 МПа вблизи 10 ат.%, что значительно превосходит предел растворимости кремния при температуре эвтектики при обычных условиях [1-3].

Кремниевые микрокристаллы распределены в алюминиевой матрице достаточной однородно, их преимущественной локализации не наблюдали. Объяснение этого экспериментального факта, связанное с диффузионной активностью кремния в алюминии указано в разделе IV.1.1.

После подготовки СЭМ изображения (рис.108а) в программе Adobe Photoshop CS6, с помощью программы ImageJ получали количественную информацию о кремниевой фазовой составляющей сплава 12Si-Al после проведенного цикла баротермического воздействия. Получили гистограмму распределения микрочастиц кремния по размерам, представленную на рис. 104б. Видно, что распределение частиц по размерам хорошо аппроксимируется экспоненциальной зависимостью, в аналитической форме имеющей вид:

$$N_{Si}^{\text{микро}} = 4,2 \cdot 10^2 e^{-0,6d_{\text{экв}}} \quad (25)$$

где $N_{Si}^{\text{микро}}$ – количество микрочастиц кремния [шт.]; $d_{\text{экв}}$ – эквивалентный диаметр кремниевой микрочастицы [мкм].

Исходя из полученного распределения, средний эквивалентный диаметр частицы имел значение $2,7 \pm 0,3$ мкм. Объемная доля частиц, исходя из общей площади, занимаемой кремниевой фазой [14], составляла $10,2 \pm 1,5$ об.%. При этом поверхностная и объемная концентрации микрочастиц были равны $2,0 \cdot 10^6$ см⁻² и $2,8 \cdot 10^9$ см⁻³, соответственно. При указанной поверхностной концентрации частиц, среднее межцентровое расстояние между частицами имело величину 7,0 мкм. Отметим пониженное, по сравнению с содержанием по синтезу (12 ат.%), валовое содержание микрочастиц кремния в сплаве, полученное количественной металлографией.

Для получения более полной информации о степени дисперсности кремниевой фазовой составляющей использовали СЭМ при более высоком, до 27000^{\times} , увеличении (рис.109). Из приведенного изображения видно, что в

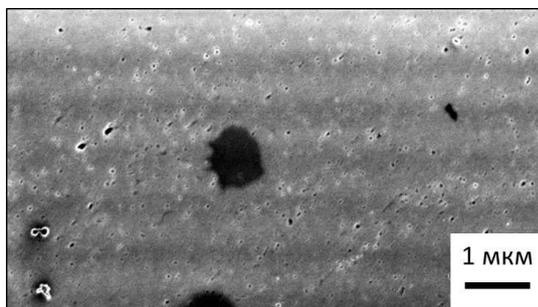
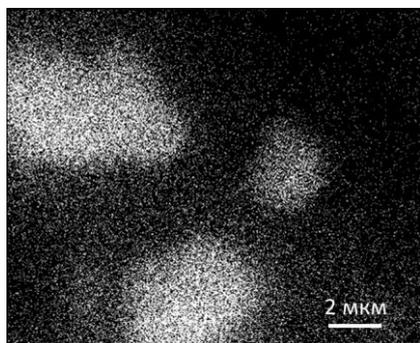
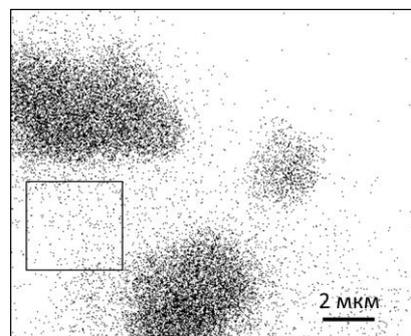


Рис.109. Кремниевые наночастицы в алюминиевой матрице, сформированные в результате распада пересыщенного твердого раствора (Al) в процессе баротермической обработки сплава 12Si-Al (27000^{\times}).

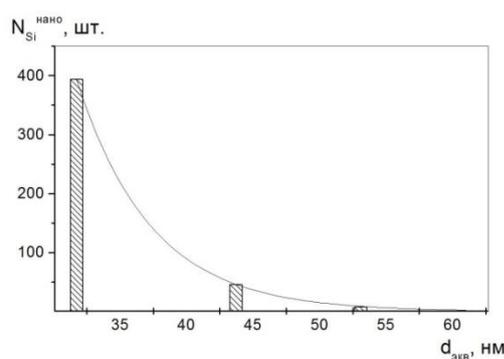
алюминиевой матрице присутствуют гораздо более дисперсные частицы кремния, ~ 30 -50 нм в диаметре с заметной концентрацией. Для уточнения этого обстоятельства применяли получение СЭМ изображений в характеристическом SiK_{α} излучении (рис.110) (методика изложена в разделе IV.1.1.).



а)



б)



в)

Рис.110. Результаты электронно-микроскопического исследования: а - СЭМ - изображение сплава 12Si-Al в обратно рассеянных электронах с выделенной областью для дальнейшей съемки в характеристическом $\text{SiK}\alpha$ излучении; б - инвертированное изображение в характеристическом $\text{SiK}\alpha_1$ излучении с областью, в которой определяли количественные характеристики наночастиц кремния; в - полуколичественная гистограмма распределения по размерам наночастиц кремния по результатам обработки изображения сплава 12Si-Al в характеристическом $\text{SiK}\alpha$ излучении.

Гистограмма распределения наночастиц по размерам показана на рис.110в. Распределение, аналогично микрочастицам, хорошо аппроксимировалось экспонентой вида:

$$N_{\text{Si}}^{\text{нано}} = 1,1 \cdot 10^5 e^{-0,18d_{\text{экв}}} \quad (26)$$

где $N_{\text{Si}}^{\text{нано}}$ - количество наночастиц кремния [шт.]; $d_{\text{экв}}$ - эквивалентный диаметр наночастицы [нм].

Оценочные количественные характеристики наноразмерной структурной составляющей сплава имели следующие значения: объемная концентрация 3,3 об.%; средний диаметр частицы 34 нм; поверхностная концентрация $3,7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ с межцентровым расстоянием 164 нм; объемная концентрация $2,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Следует отметить, что величины поверхностной и объемной концентраций получены для области с максимальной плотностью наночастиц, т.е. эти характеристики изменяются для различных областей сплава от нуля до приведенных выше значений, при этом валовое содержание Si-наночастиц будет меньше установленного значения в 3,3 об.%

(~ 1,5 об.%). Полученные результаты о наличии наночастиц в сплаве 12Si-Al согласуются с данными работы [92].

IV.1.3. Твердофазное формирование микроstructures заэвтектического сплава 16 ат.%Si-84 ат.% Al при баротермическом воздействии

В результате проведения БТО сплава 16 ат.%Si-84 ат.% Al [72,78,80] получили микроstructure (рис.111) полностью плотного материала по

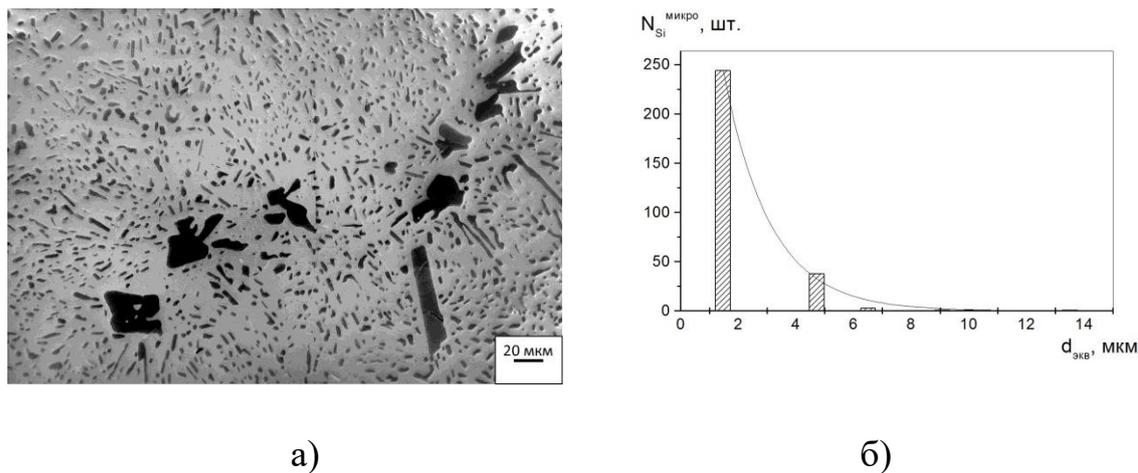


Рис.111. Микроstructure сплава 16Si-Al (СЭМ), сформированная в результате баротермической обработки сплава 16Si-Al при 100 МПа и 560 °С в течение 3 часов (1000^X, размер изображения 385x270 мкм²). Массивные частицы – кристаллы первичного кремния (а); гистограмма распределения по размерам микрочастиц кремния, исключая первичные кристаллы, в сплаве 16Si-Al после баротермической обработки (б).

механизму, изложенному в разделе IV.1.1. Существенные изменения происходили и в морфологии кремниевых микрочастиц (рис.111а), которые связывали с термодинамически промотированном процессе растворения кремния в алюминии с уменьшением постоянной решетки последнего при высоком давлении [3, 29-30]. В результате получили микроstructure с фрагментированными частицами кремния, а морфология первичных кристаллов кремния оставалась без заметных изменений. Тонкие микрочастицы кремния практически равномерно распределены по всему объему образца. Подтверждением повышенной растворимости кремния в алюминии при высоком давлении может служить морфология кремниевых

частиц (рис.111а). По данным СЭМ, морфологию микрочастиц можно разделить на два вида. Один представляет собой частицы сфероидизированной формы, с отношением длины к ширине порядка 1. Другой тип частиц обладает вытянутой морфологией, с отношением длина/ширина от 2 до ~20. Если принять, что округлые частицы сформировались в результате растворения и последующего выделения при охлаждении, а удлиненные частицы представляют собой нерастворенные фрагменты игл эвтектического кремния, то при полуколичественной оценке соотношения продолговатых и округлых частиц следует, что доля преципитатов, выделявшихся из пересыщенного твердого раствора (Al), составляет порядка 8-10 об.%. То есть, при валовом содержании кремния в 16 ат.% растворению в процессе баротермического воздействия подверглось порядка 8-10 ат.% кремния, что значительно превосходит предел растворимости кремния в алюминии при обычных условиях, исходя из канонических равновесных диаграмм состояния Al-Si [1-3].

Баротермическую обработку сплава 16Si-Al проводили одновременно в одном процессе с фиксацией тепловых эффектов по методике дифференциального баротермического анализа [54]. Подготовка образцов для термического анализа и способ регистрации дифференциального сигнала достаточно подробно изложены в [54]. Отличие состояло в том, что один из образцов сплава 16Si-Al располагали в тигле ячейки ДБА, а несколько других с близкой геометрией находились при практически идентичных термических условиях. Полученная таким образом кривая ДБА представлена на рис. 112.

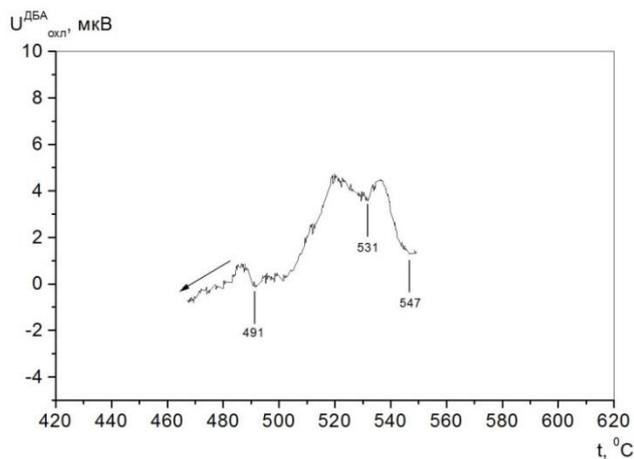


Рис. 112. Фрагмент баротермограммы охлаждения сплава 16Si-Al после экспозиции при температуре 560⁰С и давлении 100 МПа в течение 3 ч.

Незначительная амплитуда экзотермических пиков, (~ 3%) от амплитуды пика кристаллизации сплава при высоком давлении [74] полученных при распаде твердого раствора (Al), коррелирует с результатами [92] для выделения кремния из пересыщенного твердого раствора (Al) при обычных условиях. Исходя из кривой, начало выделения кремния при распаде твердого раствора после экспозиции сплава при 560⁰С и 100 МПа начинается при 547⁰С, что находится в хорошем соответствии с данными [74] (550⁰С). Сложный характер пика можно связать со стадиями распада твердого раствора (Al). При этом вначале происходит рост оставшихся нерастворенными частиц кремния. Затем при 531⁰С начинается зарождение и рост микрочастиц кремния в алюминиевой матрице. Этот процесс завершается при 520⁰С, и при 491⁰С начинается выделение частиц нанометровых размеров.

Кремниевые микрокристаллы распределены в алюминиевой матрице однородно, их преимущественной локализации не наблюдали. Трактовка этого экспериментального факта изложена в разделе IV.1.1.

После подготовки СЭМ изображения (рис.111а) в программе Adobe Photoshop CS6, с помощью программы ImageJ получали количественную информацию о кремниевой фазовой составляющей сплава 16Si-Al после

проведенного цикла баротермического воздействия. Получили гистограмму распределения микрочастиц кремния по размерам, представленную на рис. 104б. Видно, что распределение частиц по размерам хорошо аппроксимируется экспоненциальной зависимостью, в аналитической форме имеющей вид:

$$N_{\text{Si}}^{\text{микро}} = 6,0 \cdot 10^2 e^{-0,6d_{\text{экв}}} \quad (27)$$

где $N_{\text{Si}}^{\text{микро}}$ – количество микрочастиц кремния [шт.]; $d_{\text{экв}}$ – эквивалентный диаметр кремниевой микрочастицы [мкм].

Исходя из полученного распределения, средний эквивалентный диаметр частицы имел значение $3,6 \pm 0,3$ мкм, а объем средней частицы $2,4 \cdot 10^{-11}$ см³. Объемная доля частиц, исходя из общей площади, занимаемой кремниевой фазой [91], составляла $14,2 \pm 1,5$ об.%. При этом поверхностная и объемная концентрации микрочастиц были равны $1,1 \cdot 10^6$ см⁻² и $1,2 \cdot 10^9$ см⁻³, соответственно. При указанной поверхностной концентрации частиц, среднее межцентровое расстояние между ними имело величину 9,5 мкм. Отметим пониженное, по сравнению с содержанием по синтезу (16 ат.%), валовое содержание микрочастиц кремния в сплаве, полученное количественной металлографией. Это обстоятельство связано с инструментальными возможностями количественной металлографии, не позволявшими получать информацию о микро- и наночастицах кремния на одном СЭМ-изображении.

Для получения более полной информации о степени дисперсности кремниевой фазовой составляющей использовали СЭМ при более высоком, до 27000^{\times} , увеличении (рис.113). На изображении двойниковая частица крем-

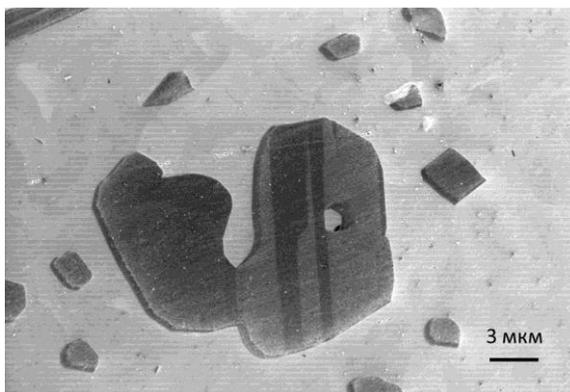
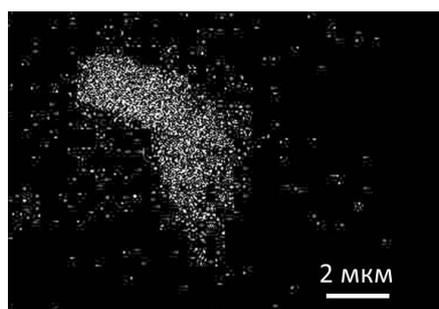
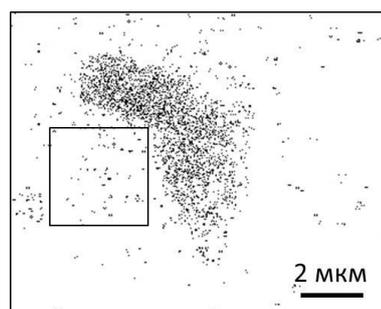


Рис.113. Фрагменты первичных кристаллов кремния, микро- и наночастицы в алюминиевой матрице, сформированные в результате распада пересыщенного твердого раствора (Al) в процессе баротермической обработки сплава 16Si-Al (10000^{X}).

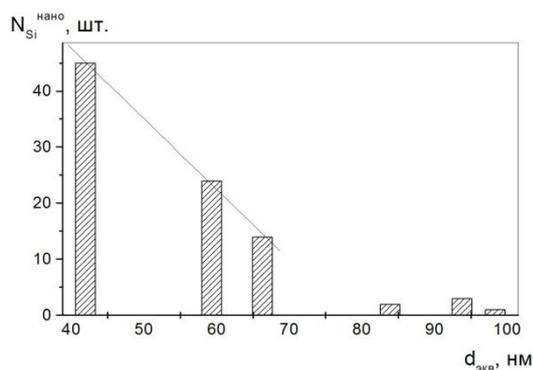
ния, которая, по данным [93], сформировалась на стадии затвердевания синтезированного сплава. Из приведенного изображения видно, что в алюминиевой матрице присутствуют гораздо более дисперсные частицы кремния, $\sim 40\text{-}100$ нм в диаметре с заметной концентрацией. Для уточнения этого обстоятельства применяли получение СЭМ изображений в характеристическом SiK_{α} излучении (рис.114а). Дальнейшей обработкой получали инвертированное изображение для анализа по методике разд. IV.1.1.



а)



б)



в)

Рис.114. Результаты электронно-микроскопического исследования: а - СЭМ - изображение сплава 16Si-Al в обратно рассеянных электронах с выделенной областью для дальнейшей съемки в характеристическом $\text{SiK}\alpha$ излучении; б - инвертированное изображение в характеристическом $\text{SiK}\alpha_1$ излучении с областью, в которой определяли количественные характеристики наночастиц кремния; в - полуколичественная гистограмма распределения по размерам наночастиц кремния по результатам обработки изображения сплава 16Si-Al в характеристическом $\text{SiK}\alpha$ излучении.

Распределение по размерам основной доли наночастиц хорошо аппроксимировалось линейной зависимостью:

$$N_{\text{Si}}^{\text{нано}} = 98 - 1,3d_{\text{экв}} \quad (28)$$

где $N_{\text{Si}}^{\text{нано}}$ - количество наночастиц кремния [шт.]; $d_{\text{экв}}$ - эквивалентный диаметр наночастицы [нм].

Количественные характеристики наноразмерной структурной составляющей сплава имели следующие значения: объемная концентрация 1,5 об.%; средний диаметр частицы 57 нм; поверхностная концентрация $5,9 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ с межцентровым расстоянием 400 нм; объемная концентрация $1,4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Следует отметить, что величины поверхностной и объемной концентраций получены для области с максимальной плотностью наночастиц, т.е. эти характеристики изменяются для различных областей сплава от нуля до приведенных выше значений, при этом валовое

содержание Si-наночастиц будет меньше установленного значения в 1,5 об.% (~ 0,7 об.%).

Полагая, что размеры части кремниевых наночастиц могут находиться за пределами разрешающей способности обычной сканирующей электронной микроскопии, применили просвечивающую электронную микроскопию. Изображение ПЭМ (рис.115) показало наличие развитой неупорядоченной

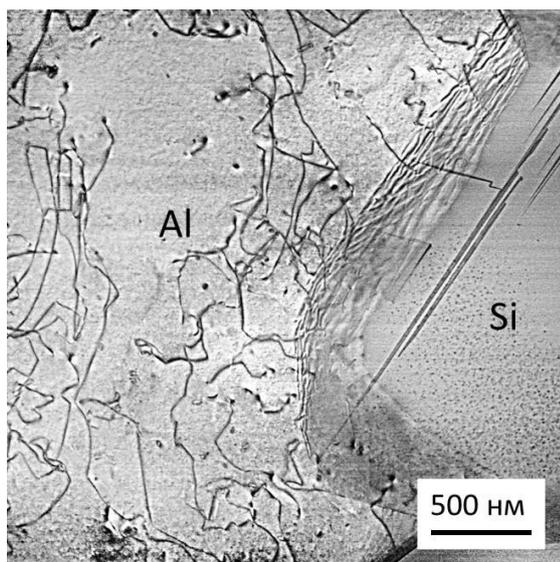
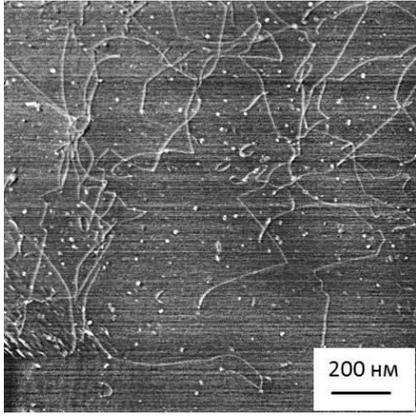


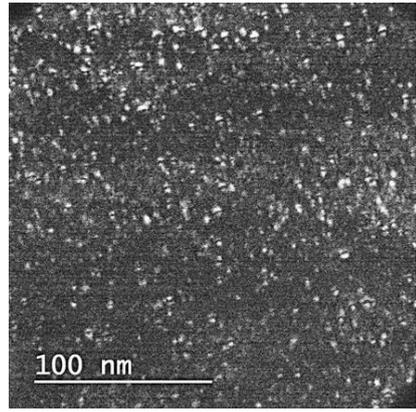
Рис.115. Просвечивающая электронная микроскопия двойного сплава 16Si-Al после баротермической обработки при 100 МПа, 560⁰С, 2 ч.

дислокационной структуры в алюминиевой матрице. Микрочастица кремния (рис.115), образовавшаяся с высокой степенью вероятности, при распаде пересыщенного твердого раствора (Al), обладает полисинтетической нанодвойниковой структурой, свидетельствуя о неравновесном характере распада твердого раствора.

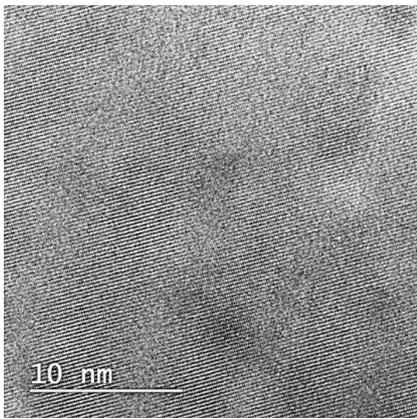
Дальнейшие ПЭМ-исследования проводили при возрастающих увеличениях (рис. 116). На рис. 116а приведено темнопольное изображение



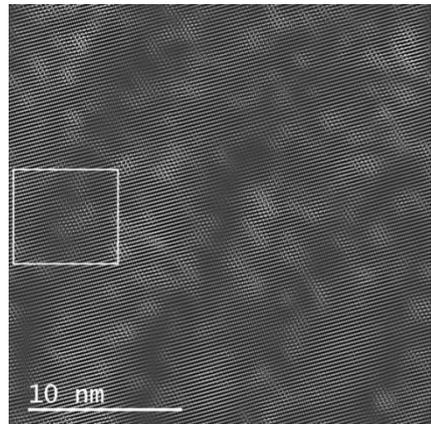
a)



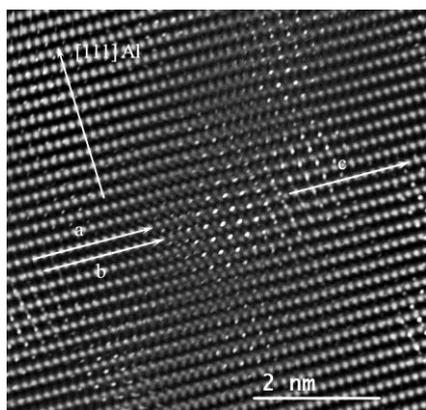
б)



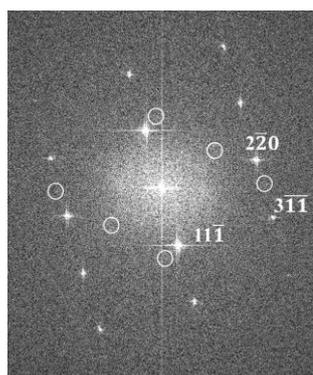
в)



г)



д)



е)

Рис.116. Дислокационная структура и наночастицы кремния по данным ПЭМ в двойном сплаве 16Si-Al после баротермической обработки при 100 МПа, 2 ч, 560⁰С. а – темнопольное изображение двумерных дислокаций и дислокационных петель в алюминии; б - дислокационные петли в алюминии; в – исходное ПЭМ-изображение общего вида структуры сплава с элементами «дислокация+наночастица Si»; г - Фурье-преобразование изображения «в» с выделенной областью, содержащей изображения краевых дислокаций в алюминии и кремниевой наночастицы; д – фрагмент изображения «г» с краевыми дислокациями в Al-матрице (ось зоны <112> Al ГЦК), серый цвет, и упорядочение интенсивностей электронов, дифрагированных на кристаллической структуре кремниевой наночастицы (белый цвет). Стрелками “а”, “б” и “с” отмечены атомные плоскости (111) Al, образующие типичную для образца краевую дислокацию. На Фурье-картине (е) отмечены области, использованные при обратном Фурье-преобразовании.

алюминиевой матрицы, из которого следует, что наряду с сетками дислокаций, в алюминии находятся дислокационные петли с размерами поперечного сечения порядка единиц нанометров. Такой контраст может возникать как на дислокационных петлях, так и на сечениях двумерных дислокаций. Количественная оценка дислокационных петель, с учетом того, что ПЭМ-изображение получали от всего объема фольги толщиной 80 нм, показала их весьма высокую плотность, порядка $1,2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Увеличение разрешения (рис. 116б) позволило уточнить плотность дислокационных петель, величина которой в этом случае достигала $2,7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, что близко к предельной концентрации дислокаций в металлах после деформационной обработки.

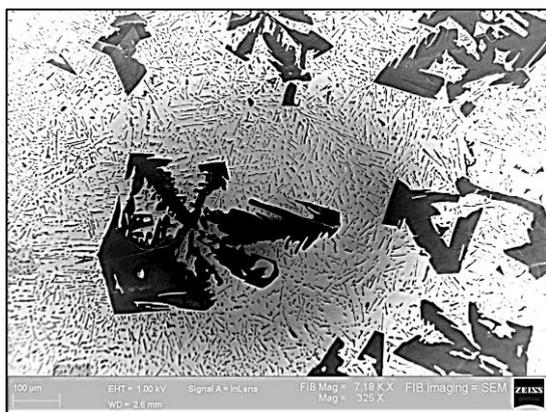
ПЭМ-изображение прямого разрешения, полученное при увеличении $8 \cdot 10^5$ (рис.116в), показало неоднородный характер распределения интенсивностей от кристаллической структуры алюминия. Отметим, что на изображении прямого разрешения наблюдается результат наложения волновых функций электронов, дифрагированных на кристаллических плоскостях, находящихся в отражающем положении при заданной ориентировке. Результирующая картина, как сумма таких отражений, зависит от многих факторов. Однако, применяя подход, позволивший получить достоверную информацию о наноразмерных преципитатах β'' в сплаве системы Al-Mg-Si [94], применяли Фурье-преобразование изображения рис. 116в, результаты которого приведены на рис. 116г. В последнем случае выделяли и обрабатывали фрагмент изображения, что позволило получить изображение рис. 116д. Кристаллографическое направление [111] находится в плоскости фольги, и на изображении наблюдаются атомные плоскости (111) Al. Видно, что типичные для анализируемого изображения две плоскости “а” и “б” прерываются, и после этого в том же направлении находится одна плоскость “с”. Такое положение кристаллографических плоскостей соответствует краевой дислокации. Подобную картину можно наблюдать на полученном просвечивающей электронной микроскопией изображении от интенсивно пластически деформированного при высоком давлении циркония авторами [95]. Следует отметить, что при образовании краевой дислокации объем кристалла, прилегающий к этому дефекту структуры, уменьшается, и это обстоятельство предпочтительно с точки зрения термодинамики, если учесть, что сплав находился при достаточно высоком давлении, которое способствует переходу части кристалла в состояние с уменьшенным объемом. С другой стороны, краевые дислокации, наличие которых установлено ПЭМ, являются местом преимущественного выделения частиц кремния при распаде твердого раствора (Al). На рис. 116д видна наночастица кремния в месте нарушения периодичности расположения атомов алюминия, т.е. при распаде твердого раствора (Al) при высоком

давлении происходит образование пары «краевая дислокация-наночастица кремния». Отсюда достаточно обоснованно можно предположить, что дислокационная структура (Al) с высокой, до $2,7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ плотностью дислокаций, соответствует практически столь же высокой концентрации наночастиц кремния. Таким образом, в процессе баротермической обработки, начиная со стадии нагрева, и затем при изобарно-изотермической экспозиции, в объеме сплава 16Si-Al происходит термодинамически мотивированная генерация краевых дислокаций, в которых при охлаждении и распаде твердого раствора (Al) происходит выделение наночастиц кремния.

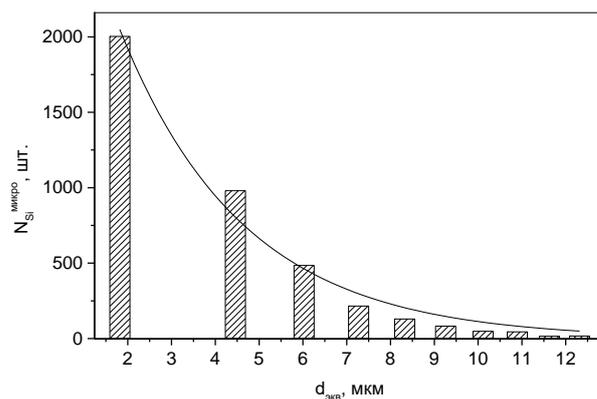
Полученные результаты о наличии наночастиц в сплаве 16Si-Al согласуются с данными работы [92], в которой авторами методом атомно-ионной томографии установлено образование наночастиц кремния для двух доэвтектических сплавов системы Al-Si в области твердых растворов с содержанием кремния до 0,72 ат.% в ходе исследования выделения кремния при обычном давлении после отжига выше температуры солвус в сплавах для малых скоростей охлаждения (до 0,001 К/с).

IV.1.4. Влияние баротермической обработки на микроструктуру высококремнистого двойного сплава 20 ат.% Si-80 ат.% Al

Микроструктура баротермически обработанного сплава 20 ат.%Si-80 ат.% Al [72, 78] состояла из полностью беспористой α -матрицы (раздел IV.1.1.), первичных и фрагментированных (исходно эвтектических) частиц кремния (рис.117). Дендриты первичного кремния обладали значительными



а)



б)

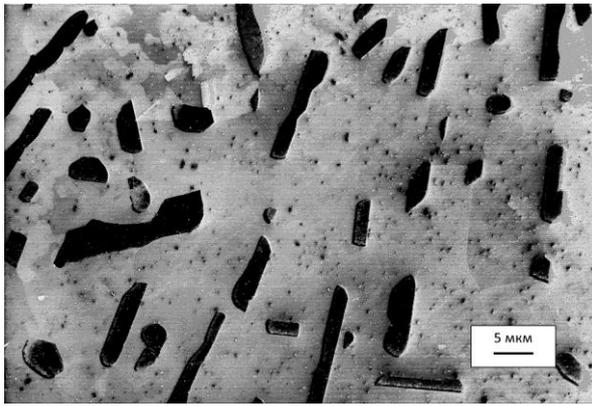
Рис.117. Микроструктура сплава 20Si-Al после баротермической обработки при 100 МПа/560⁰С/3 ч (325^Х) (а); гистограмма распределения по размерам фрагментированных микрочастиц кремния (б), исключая первичные кристаллы.

размерами, до 600 мкм, с неупорядоченным расположением в объеме сплава. Морфология таких кристаллов свидетельствует о незначительном влиянии проведенной баротермической обработки на их геометрию. Вместе с тем, иглы эвтектического кремния заметно диспергировались, с образованием значительной части полиэдрических кристаллов. Обработкой изображения рис.117а в программе ImageJ получали распределение микрочастиц кремния по размерам (рис.117б). Полученное распределение соответствовало экспоненциальной зависимости

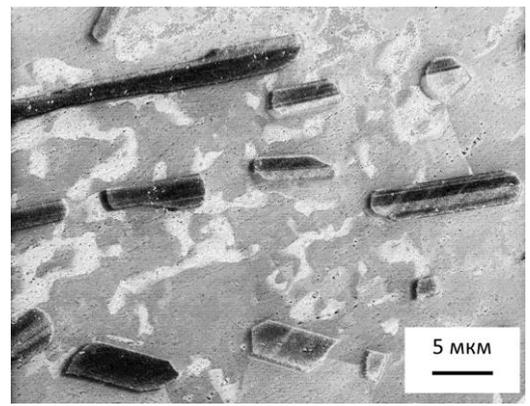
$$N_{Si}^{\text{микро}} = 1,6 \cdot 10^2 \cdot e^{-0,3d_{\text{экв}}} \quad (29)$$

где $N_{Si}^{\text{микро}}$ – количество частиц кремния [шт.], $d_{\text{экв}}$ – эквивалентный диаметр частицы [мкм]. Средний эквивалентный диаметр микрочастицы имел значение 5,4 мкм.

При более высоком СЭМ разрешении получили изображение (рис.118а), в соответствии с которым в микроструктуре сплава установили



а)



б)

Рис.118. СЭМ изображение микроstructures сплава 20Si-Al после баротермической обработки с микро- и наночастицами кремния (а); нерастворившиеся в процессе БТО двойниковые кристаллы эвтектического кремния и полиэдрические частицы, образовавшиеся при распаде пересыщенного раствора (Al) (б).

наличие ультрадисперсных частиц кремния с размерами < 1 мкм. Присутствие в микроstructures двойниковых продолговатых микрокристаллов кремния (рис.104б) и полиэдрических частиц связывали с частичным растворением эвтектических игл кремния, образованием твердого раствора (Al) (механизм изложен в разд.IV.1.1.) и последующего его распада с образованием полиэдрических монокристаллических частиц.

Для уточнения степени дисперсности кремниевой фазовой составляющей применяли получение СЭМ изображений в характеристическом SiK_α излучении (рис.119) . Дальнейшей обработкой

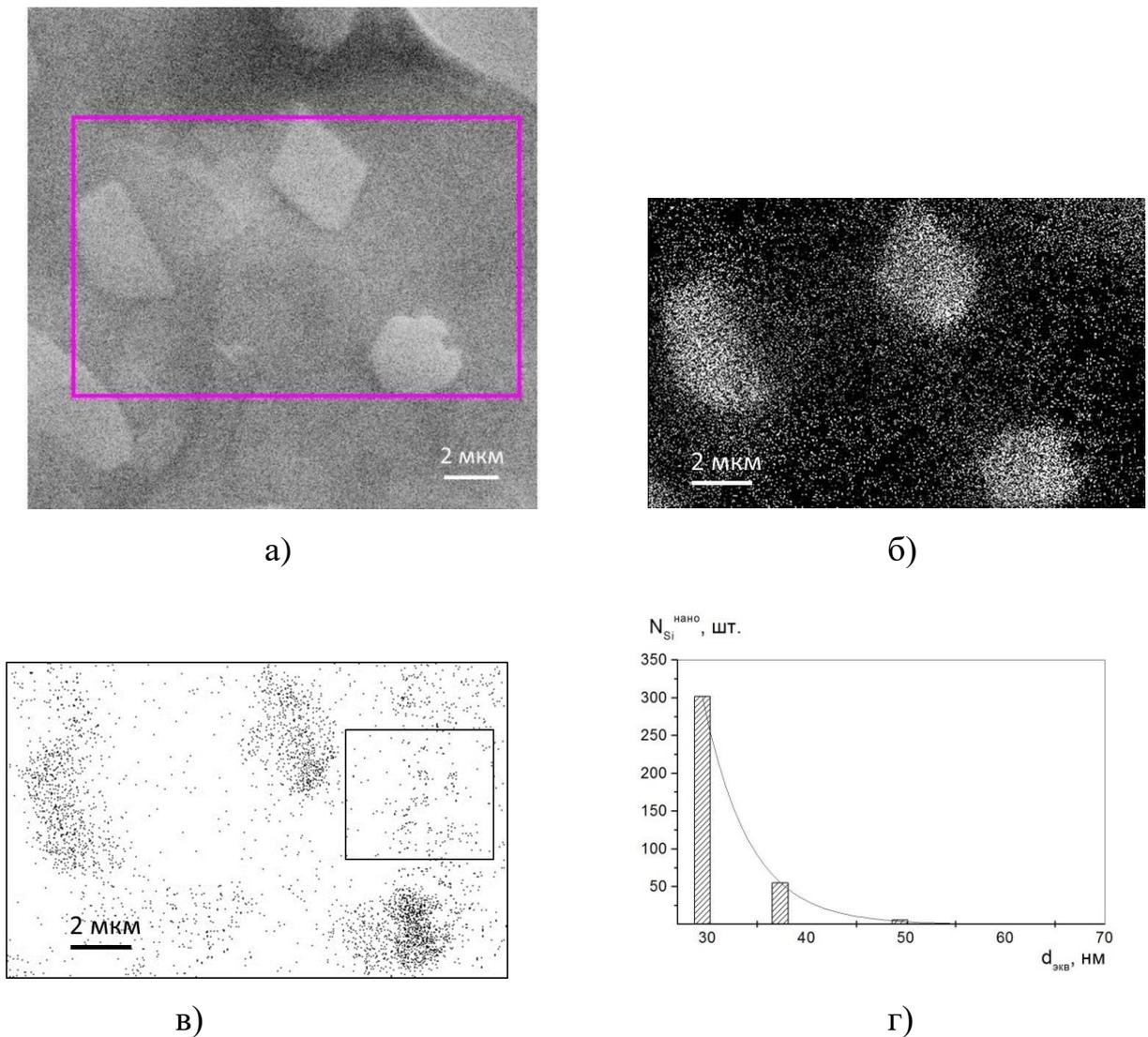


Рис.119. Последовательность визуализации субмикронных частиц сканирующей электронной микроскопией. а – исходное СЭМ изображение; б - изображение в SiKa излучении; в – инвертированное изображение для полуколичественного анализа; г – гистограмма распределения наночастиц по размерам.

получали инвертированное изображение для анализа (рис.119б). Далее получали количественную информацию по области изображения (выделена на рис. 119в). Для этой области гистограмма распределения частиц по размерам показана на рис.119г. Распределение по размерам наночастиц хорошо аппроксимировалось экспоненциальной зависимостью:

$$N_{Si}^{\text{нано}} = 1,8 \cdot 10^5 e^{-d_{\text{эKB}}} \quad (30)$$

где $N_{Si}^{\text{нано}}$ - количество наночастиц кремния [шт.]; $d_{\text{экв}}$ - эквивалентный диаметр наночастицы [нм].

Полуколичественные характеристики наноразмерной структурной составляющей сплава 20Si-Al имели следующие значения: объемная концентрация 1,9 об.%; средний диаметр частицы 32 нм; поверхностная концентрация $2,3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$; объемная концентрация $1,1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Обобщая полученные результаты, при рассмотрении поверхностной концентрации микрочастиц кремния в сплавах после баротермической обработки, установили концентрационную зависимость, представленную на рис. 120. Эта зависимость хорошо аппроксимировалась выражением:

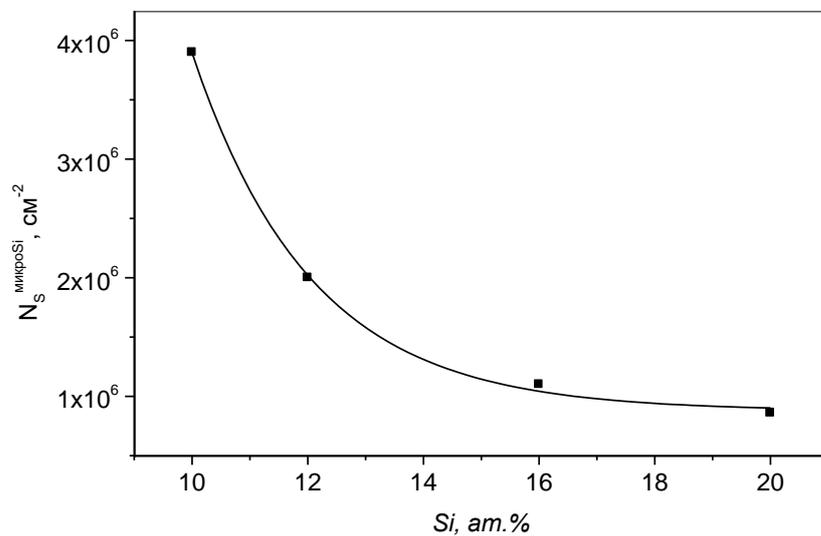


Рис. 120. Концентрационная зависимость поверхностного содержания микрочастиц кремния в двойных силуминах после баротермической обработки при 100 МПа/560⁰С/3 ч.

$$N_S^{Si \text{ микро}} = 8,8 \cdot 10^5 + 3,9 \cdot 10^8 \cdot e^{-0,5C_{Si}} \quad (31)$$

где $N_S^{Si \text{ микро}}$ – поверхностная концентрация микрочастиц кремния [шт.], C_{Si} – содержание кремния в сплаве [ат.%]. С помощью полученного выражения можно прогнозировать заметный рост концентрации микрочастиц в сплавах при уменьшении содержания кремния $C_{Si} < 10$ ат.%. в двойных сплавах Al-Si после баротермической обработки с использованными параметрами.

Из полученных результатов следует также концентрационная зависимость среднего эквивалентного диаметра микрочастиц (рис. 121).

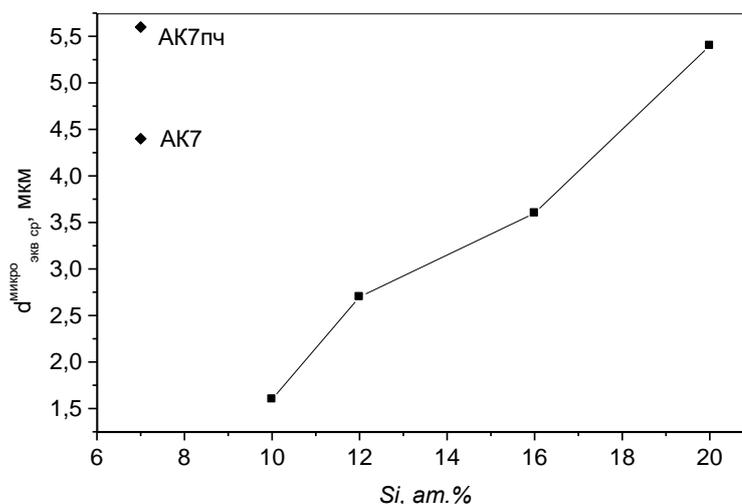


Рис. 121. Концентрационная зависимость среднего размера кремниевых частиц в исследованных сплавах после БТО при 100 МПа/560⁰С/3 ч и средние размеры микрочастиц кремния в сплавах АК7 и АК7пч [21] после обычной термической обработки.

Видно, что полученная зависимость линейно связывает средний диаметр частиц с концентрацией, и удовлетворительно аппроксимируется выражением:

$$d_{\text{экв ср}}^{\text{микро}} = -1,9 + 0,36 \cdot C_{\text{Si}} \quad (32)$$

где $d_{\text{экв ср}}^{\text{микро}}$ — средний эквивалентный диаметр микрочастицы [мкм], C_{Si} — концентрация кремния [ат.%]. Из приведенной концентрационной зависимости следует, что размер микрочастиц кремния после баротермической обработки в сплаве с 10 и 12 ат.% Si значительно меньше, чем размеры микрочастиц в промышленных сплавах АК7 и АК7пч (с содержанием 7 масс.% Si) после обычной термической обработки, что имеет заметную практическую значимость.

Раздел IV.2. Рентгенофазовый анализ баротермически обработанных двойных сплавов системы Al-Si

На рентгенограммах порошковых образцов сплавов 10Si-Al, 12,2Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al после проведенной БТО установили наличие рефлексов, связанных только с фазами алюминия и кремния (рис.122). При оценке

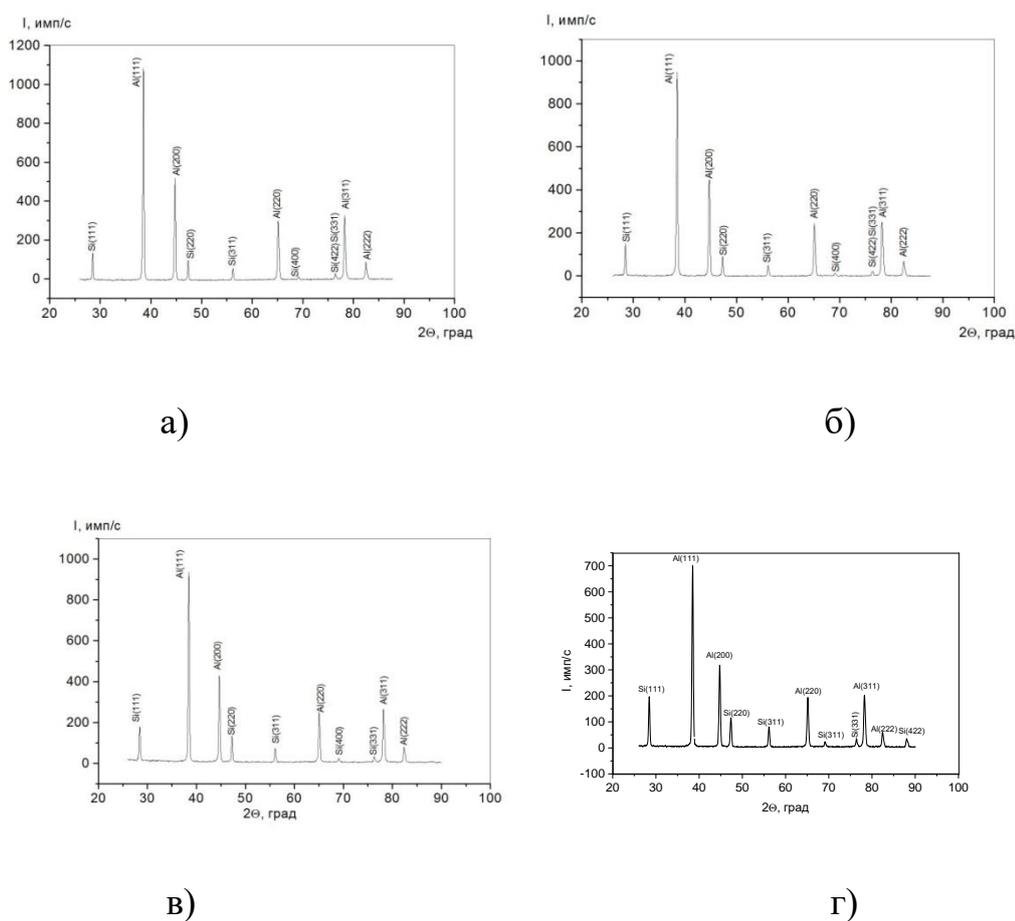


Рис.122. Результаты рентгендифракционного исследования: а, б, в, г - дифрактограммы порошков сплавов 10Si-Al, 12,2Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al после баротермической обработки, соответственно.

содержания кремния в сплаве использовали соотношение (18) главы III. В соответствии с этим выражением, по дифрактограммам рис. 122, валовое содержание кремния в сплавах 10Si-Al, 12,2Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al составило $11,0 \pm 2$ ат.%, $13,4 \pm 2$ ат.%, $15,9 \pm 2$ ат.% и $21,8 \pm 2$ ат.%, соответственно, отвечающих концентрациям кремния в сплавах по синтезу.

В полученных спектрах обрабатывали все пять пиков Al (hkl) и пять пиков Si (hkl) с выделением $K\alpha_1$ составляющей и определением ее максимума для установления параметров кристаллических решеток алюминия и кремния (рис. 123). Из результатов разложения следует, что после БТО

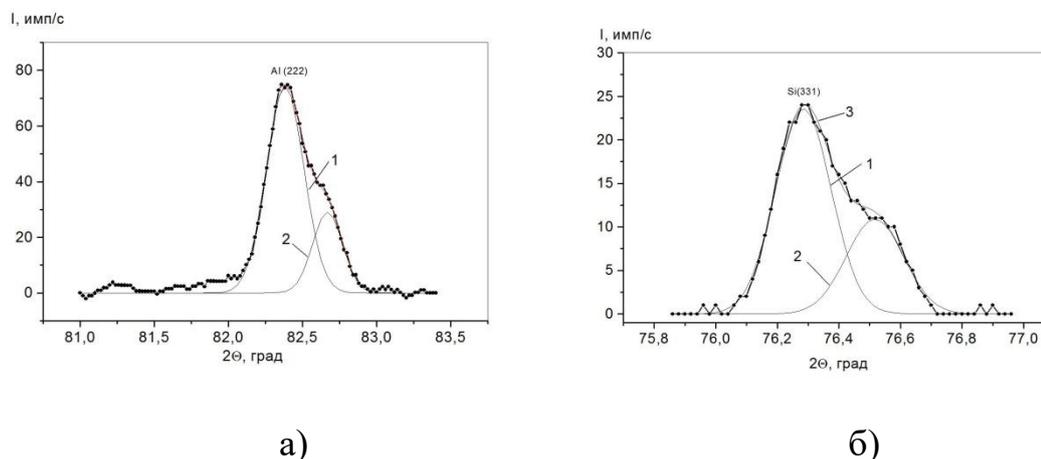


Рис.123. Типичные результаты разложения пиков Al и Si для определения постоянных решеток: а - результаты разложения пика Al (222) (сплав 16Si-Al), где 1 – компонента пика $CuK_{\alpha 1}$, 2 – компонента пика $CuK_{\alpha 2}$; б- результаты разложения пика Si (331) (сплав 16Si-Al), где 1 – компонента пика $CuK_{\alpha 1}$, 2 – компонента пика $CuK_{\alpha 2}$, 3 – суперпозиция пиков 1 и 2.

постоянные кристаллических решеток кремниевой и алюминиевой структурных составляющих имели значения, представленные в таблице 12.

Таблица 12.

Значения постоянных решеток кремния и алюминия в сплавах 10Si-Al, 12,2Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al после баротермической обработки с параметрами 100МПа/560⁰С/3 ч по результатам обработки пиков на дифрактограммах.

Содержание кремния в сплавах, ат.%	$a_{Al}^{БТО}, \text{Å}$	$a_{Si}^{БТО}, \text{Å}$
10	4,048 ±0,001	5,427± 0,002
12	4,052±0,002	5,434±0,002
16	4,054 ± 0,002	5,439 ±0,003
20	4,049±0,001	5,430±0,002

Из табл. 12 следует, что кристаллические решетки алюминия и кремния практически не меняются для содержания кремния в сплавах 10 и 20 ат.%, несколько возрастают для 12,2 ат.%, и имеют максимальные значения для 16

ат.% Si. Это можно связать с высокой плотностью дислокаций в α -матрице и наличием нанометровых частиц кремния, приводящих к увеличению постоянных решеток компонентов сплавов по сравнению с табличными значениями ($a_{Al}^{\text{табл}} = 4,049 \text{ \AA}$, $a_{Si}^{\text{табл}} = 5,431 \text{ \AA}$).

Выводы.

На основании результатов дифференциального баротермического анализа по твердофазному растворению/выделению кремния при давлении 100 МПа в алюминиевой матрице при $\sim 550^{\circ}\text{C}$ определили параметры баротермической обработки: давление 100 МПа, температура изобарно-изотермической экспозиции 560°C , продолжительность обработки 3 часа. При этих условиях провели обработку всех исследованных сплавов: 10Si-Al, 12Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al. После БТО исходная высокая исходная пористость во всех сплавах удаляется с образованием полностью плотного материала по механизму пластической деформации и диффузионной сварки стенок пор. В ходе совмещенного эксперимента, в котором одновременно проводили баротермическую обработку и регистрировали тепловые эффекты в сплаве 16Si-Al, установили наличие экзотермического теплового эффекта, связанного с выделением кремния при 548°C . Кремниевая эвтектическая составляющая, исходно в виде сросшихся конгломератов (в сплаве 10Si-Al) и игольчатых микрокристаллов (в сплавах 12Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al) кремния в результате баротермической обработки полностью (10Si-Al) или частично (12Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al) трансформируется во всех сплавах с образованием мелкодисперсных частиц кремния. Процесс растворения кремния в алюминии термодинамически промотируется уменьшением удельного объема алюминия при растворении в нем атомов кремния, что приводит к повышенной (до 10 ат.% Si) растворимости кремния при давлении 100 МПа и температуре 560°C . Вывод о повышенной растворимости кремния в алюминии при повышенном давлении следует из

металлографически установленного соотношения двойниковых и полиэдрических микрокристаллов кремния в объеме α -матрицы.

При определении дисперсности частиц кремния методами СЭМ установлено наличие в структуре всех баротермически обработанных сплавов нанометровых преципитатов, а в сплаве 16Si-Al просвечивающей электронной микроскопией определили размеры наночастиц кремния ~ 10 -20 нм. При этом в сплаве 16Si-Al при анализе ПЭМ-контрастов установили высокую плотность краевых дислокаций, порядка $2,7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, а в ядрах дислокаций отмечено образование кремниевых наночастиц.

Получены концентрационные зависимости поверхностного содержания и эквивалентного среднего диаметра кремниевых микрочастиц со значительным ростом их концентрации при уменьшении концентрации кремния в сплавах в первом случае, а во втором показано, что в ходе баротермической обработки удается получить размеры сформированных Si-микрочастиц существенно меньше по сравнению с процессами обычной термической обработки промышленных силуминов.

Кристаллические решетки алюминия и кремния после баротермической обработки практически не меняются для содержания кремния в сплавах 10 и 20 ат.%, несколько возрастают для 12,2 ат.%, и имеют максимальные значения для 16 ат.% Si. Это можно связать с высокой плотностью дислокаций в α -матрице и наличием нанометровых частиц кремния, приводящих к увеличению постоянных решеток компонентов сплавов по сравнению с табличными значениями.

Глава V. СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ Al-Si

Раздел V.1. Термическое расширение баротермически обработанных двойных сплавов Al-Si

При измерении температурных зависимостей коэффициентов термического расширения (КТР) четырех исследованных сплавов (рис.124) устано-

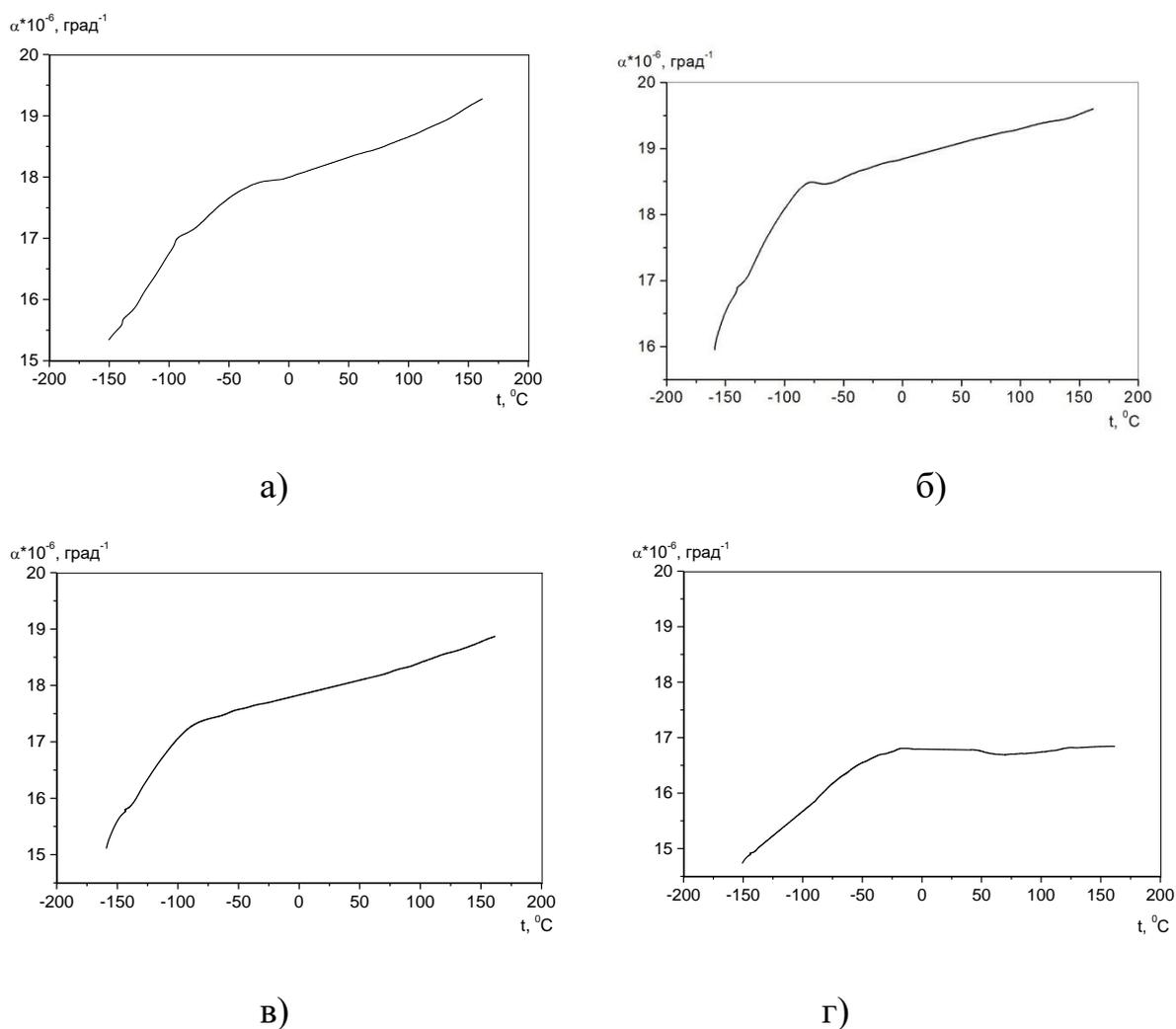


Рис.124. Температурные зависимости коэффициентов термического расширения сплавов 10Si-Al (а), 12Si-Al (б), 16Al-Si (в) и 20Si-Al (г) после баротермической обработки.

вили, что после цикла баротермического воздействия кривые температурных зависимостей КТР смещаются в сторону уменьшенных значений, при этом средний КТР сплава 10Si-Al для интервала температур 20-100 $^{\circ}\text{C}$ (рис.124а)

снижается до значения $\alpha_{\text{БТО}}^{20-100} = 18,4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, величина которого ниже указанного в [86] ($21,1 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$). Относительное уменьшение коэффициента термического расширения составляет 11,6%.

Для сплава 12Si-Al средний КТР для интервала температур 20-100 °С (рис.124б) снижается до значения $\alpha_{\text{БТО}}^{20-100} = 19,1 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ([86] $20,3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$).

Кривая температурной зависимости КТР сплава 16Si-Al (рис.124в) после цикла баротермического воздействия смещается в сторону уменьшенных значений, при этом средний КТР снижается до значения $\alpha_{\text{БТО}}^{20-100} = 17,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ([86] $19,9 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$). Относительное уменьшение коэффициента термического расширения баротермически обработанного сплава 16Si-Al по сравнению с исходным составляет ~ 12%.

Средний КТР сплава 20Si-Al, исходя из температурной зависимости КТР (рис.124г), снижается до значения $\alpha_{\text{БТО}}^{20-100} = 16,7 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ([86] $18,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$). Относительное уменьшение коэффициента термического расширения баротермически обработанного сплава по сравнению с исходным составляет ~ 12%.

Заметное снижение коэффициентов термического расширения (рис. 125) определяется, во-первых, удалением микропористости и устранением

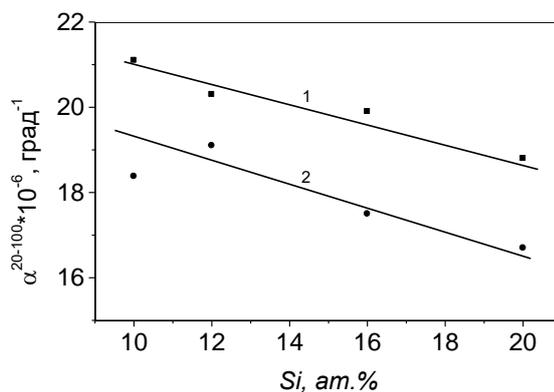


Рис.125. Концентрационная зависимость среднего в температурном интервале $20 \leq t \leq 100^\circ\text{C}$ коэффициента термического расширения термически обработанных (кривая 1) [86] и баротермически обработанных (кривая 2) двойных сплавов Al-Si.

дополнительного фактора, увеличивающего КТР; во-вторых, частичным разупорядочением кристаллической решетки кремниевой наноструктурной фазовой составляющей сплавов с уменьшением КТР, что также приводит к снижению коэффициентов термического расширения исследованных сплавов.

Раздел V.2. Микротвердость двойных сплавов Al-Si.

V.2.1. Микротвердость сплавов после превращений $T \rightarrow J \rightarrow T$ при высоком давлении.

Значительные размеры дендритов (Al) в сплавах 10Si-Al, 12Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al закристаллизованных при высоком давлении (рис. 91,93,95,98), давали возможность корректного измерения микротвердости по Виккерсу твердого раствора на основе алюминия с использованием нагрузки 10 г и времени экспозиции 15 с. В этом случае длина диагоналей отпечатков не превышала 40 мкм, и их края располагались на расстоянии не менее 30-40 мкм от микрокристаллов Si. Средние значения микротвердости (Al) по 7 отпечаткам в сплавах 10Si-Al, 12Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al, полученные по такой методике, составили 149 МПа, 152 МПа, 170 МПа и 156 МПа, соответственно, что находится в хорошем соответствии со значениями микротвердости высокочистого алюминия [10]. С учетом погрешности проводимых измерений микротвердости твердого раствора в сплавах 10Si-Al, 12Si-Al и 20Si-Al, ее значение можно принять неизменной. В случае состава 16Si-Al некоторое повышение HV можно связать с повышенным содержанием субмикронных частиц в α -матрице.

V.2.2. Микротвердость сплавов после баротермической обработки при высоком давлении.

После статического баротермического воздействия с параметрами 100 МПа/560⁰C/3 ч микроструктура сплавов существенно изменялась

(рис.103,108,111,117) и измерения микротвердости проводили при вдавливании индентора в двухфазный материал при наличии микро- и наночастиц с различными концентрациями в отпечатках площадью ~ 800 $\mu\text{м}^2$ (табл.13).

Таблица 13.

Количественные характеристики микро- и наночастиц в образцах и значения микротвердости сплавов Al-Si после БТО.

Двойной сплав	Поверхностная концентрация Si микрочастиц, см^{-2}	Поверхностная концентрация Si наночастиц, см^{-2}	Микротвердость HV, МПа
10Si-Al	$3,9 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^9$	276,6
12Si-Al	$2,0 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^9$	294,3
16Si-Al	$1,1 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^{11}$	289,0
20Si-Al	$8,6 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^9$	328,3

Наличие в сплавах после БТО кремниевых микро – и наночастиц понижало значение микротвердости (табл. 13), что заметно ниже микротвердостей исходных сплавов, имевших значения 530, 571, 601 и 610 МПа для составов 10Si-Al, 12Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al, соответственно, и коррелировали со значениями микротвердости ряда промышленных силуминов [87]. Снижение микротвердости можно связать с морфологией кремниевой структурной составляющей, которая в исходных сплавах обладает игольчатой морфологией, и оказывает большее сопротивление внедрению индентора, чем в случае дискретного распределения микро- и наночастиц в сплаве после баротермической обработки. Высокая концентрация дислокаций (с учетом результатов просвечивающей

электронной микроскопии) в сплаве 16Si-Al дополнительно уменьшала значение микротвердости до 289 МПа. Аналогичные причины определяют пониженное значение микротвердости сплава 20Si-Al.

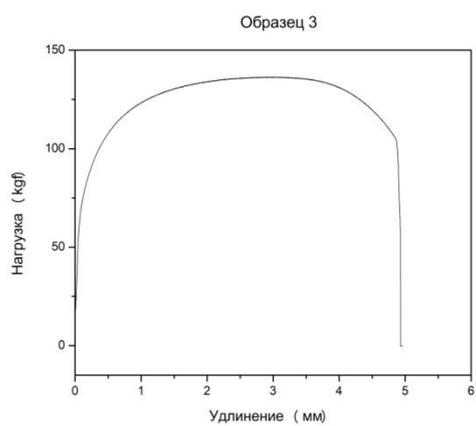
Раздел V.3. Механические свойства баротермически обработанных двойных силуминов

Проведение механических испытаний потребовало получения образцов сплавов увеличенных размеров. С этой целью получали отливки состава 8Si-Al, 12S-Al и 16Si-Al длиной 120 мм и диаметром 15 мм заливкой расплава в графитошамотные формы. После БТО отливок вытачивали образцы с необходимой геометрией (рис. 126). Для каждого синтезированного состава

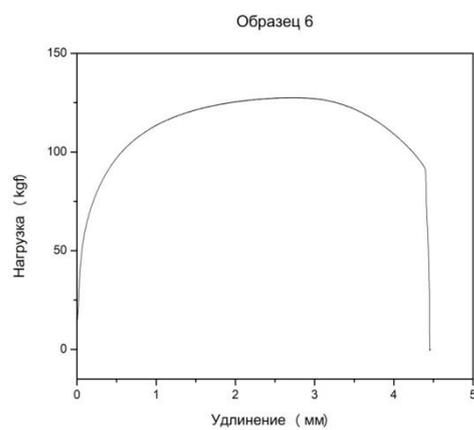


Рис. 126. Типичный вид образцов двойных силуминов одного состава для проведения механических испытаний.

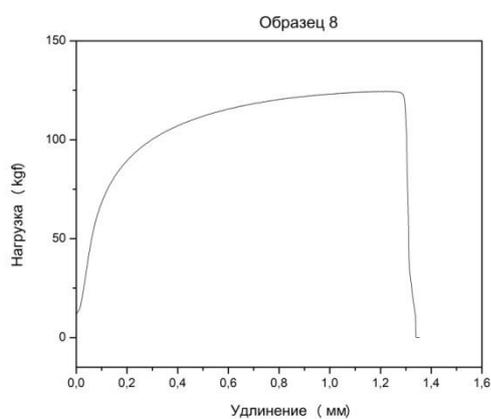
готовили по три образца, после чего проводили испытания на разрыв. Типичные экспериментальные кривые в координатах «удлинение-нагрузка» приведены на рис. 127. После обработки полученных данных, строили



а)



б)



в)

Рис. 127. Типичные экспериментальные кривые в координатах «удлинение-нагрузка» сплавов системы Al-Si после БТО: а – сплав 8Si-Al; б – сплав 12Si-Al; в – сплав 16Si-Al.

кривые в координатах «напряжение-деформация» (рис.128), из которых

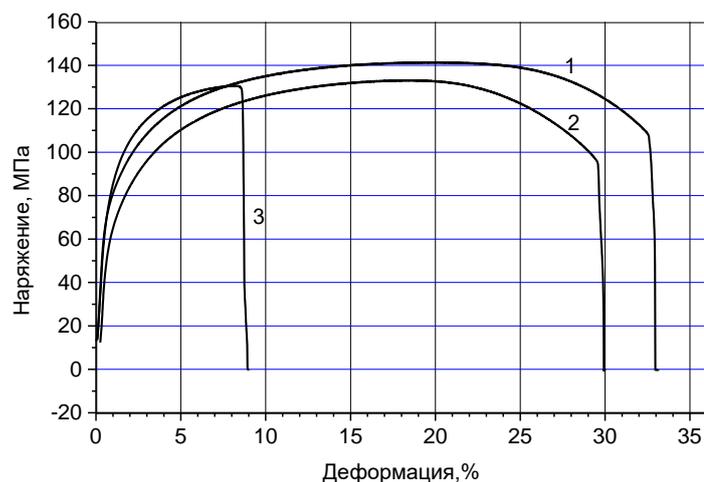


Рис.128. Типичные кривые в координатах «напряжение-деформация» сплавов системы Al-Si после БТО: 1 – сплав 8Si-Al; 2 – сплав 12Si-Al; 3 – сплав 16Si-Al.

получали необходимую информацию о механических свойствах двойных сплавов (таблица 14).

Таблица 14.

Механические свойства баротермически обработанных двойных сплавов системы Al-Si

№№ обр.	Относительное удлинение, %	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Содержание кремния в образцах, ат. %
1	37,2	59	142	8
2	32,8	71	142	
3	32,3	73	141	
4	24,8	68	129	12
5	28,4	67	125	
6	29,0	65	133	
7	7,4	76	125	16
8	9,0	76	131	
9	10,2	74	130	

Из полученных экспериментальных данных следует, что предел прочности исследуемых сплавов находится на уровне 135-142 МПа (рис.129а), но

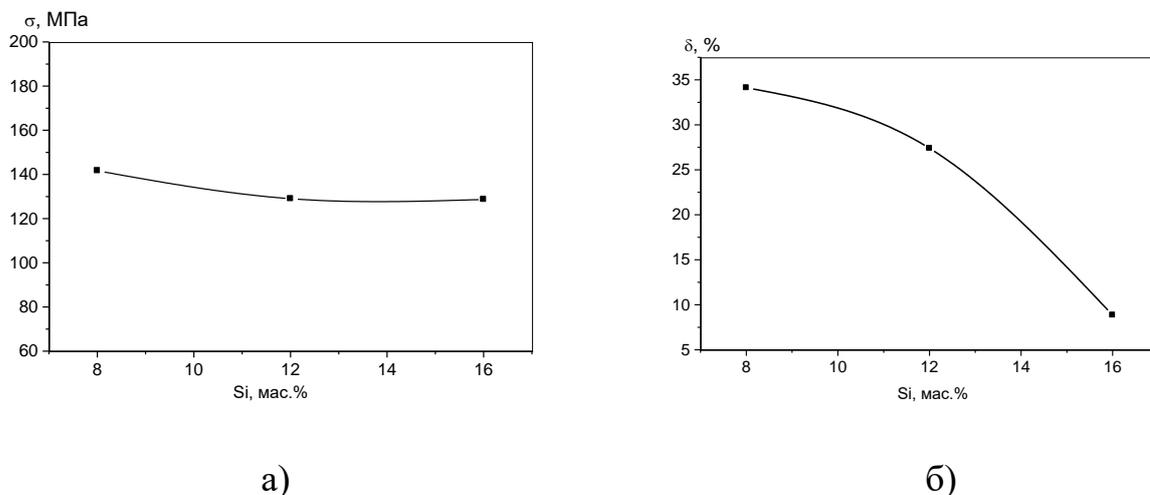


Рис. 129. Концентрационные зависимости прочности (а) и пластичности (б) баротермически обработанных двойных сплавов в системе Al-Si.

относительное удлинение имеет весьма высокие значения, и его среднее значение в сплаве 8Si-Al достигает 34% (рис.129б). С увеличением концентрации кремния в сплавах пластичность резко снижается, до $\delta_{\text{ср}} \sim 9\%$ для состава 16Si-Al, в микроструктуре которого наблюдали значительное количество грубых дендритов первичного кремния. Для сравнения можно указать, что в промышленном силумине АК12, относительное удлинение, в зависимости от способа литья и вида термической обработки, находится в пределах 1-4%, при схожих значениях прочности. Пластичность двойных сплавов 8Si-Al и 12Si-Al, которую удастся получить после баротермической обработки, даже несколько превосходит значения пластичности достаточно чистого алюминия с содержанием основного компонента 99,5% ($\delta = 29\%$) [88] Достигнутая в результате баротермической обработки высокая пластичность сплавов 8Si-Al и 12Si-Al может найти практическое применение.

Выводы

Установлены температурные зависимости коэффициентов термического расширения (КТР) четырех исследованных сплавов после баротермического воздействия. Во всех изученных сплавах средние значения коэффициентов термического расширения в интервале температур 20-100⁰С имеют пониженные по сравнению со сплавами после обычной термической обработки значения, при этом отношение $\alpha^{20-100}_{\text{БТО}}/\alpha^{20-100}_{\text{ТО}} \sim 0,9$, что определяется, во-первых, полным удалением микропористости и устранением дополнительного фактора, увеличивающего КТР; во-вторых, частичным разупорядочением кристаллической решетки кремниевой наноструктурной фазовой составляющей сплавов.

Микротвердость алюминиевой матрицы после плавления и кристаллизации при давлении 100 МПа имела значения 149 МПа, 152 МПа, 170 МПа и 156 МПа для сплавов 10Si-Al, 12Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al, соответственно, что находится в хорошем соответствии со значениями микротвердости высокочистого алюминия. С учетом погрешности проводимых измерений микротвердости твердого раствора в сплавах 10Si-Al, 12Si-Al и 20Si-Al, ее значение можно принять неизменной. В случае состава 16Si-Al некоторое повышение HV можно связать с повышенным содержанием субмикронных частиц в α -матрице.

В сплавах после баротермической обработки при 100 МПа/560⁰С/3 ч микроструктура сплавов заметно меняется с высокой степенью диспергирования кремниевой фазы, ввиду чего измерения микротвердости возможны только для двухфазного материала. В этом случае значения микротвердости имели значения 276,6; 294,3; 289,0 и 328,3 МПа при значениях этой величины в исходных сплавах 530, 571, 601 и 610 МПа для составов 10Si-Al, 12Si-Al, 16Si-Al и 20Si-Al, соответственно. Снижение микротвердости после БТО можно связать с морфологией кремниевой структурной составляющей, которая в исходных сплавах обладает

игольчатой морфологией, и оказывает большее сопротивление внедрению индентора, чем в случае дискретного распределения микро- и наночастиц в сплаве после баротермической обработки. Высокая концентрация дислокаций в сплаве 16Si-Al дополнительно уменьшает значение микротвердости до 289 МПа. Аналогичные причины определяют пониженное значение микротвердости сплава 20Si-Al.

Исследованиями механических свойств двойных сплавов показано, что предел прочности исследуемых сплавов находится на уровне 135-142 МПа, а относительное удлинение имеет весьма высокие значения, и его среднее значение в сплаве 8Si-Al достигает 34%. С увеличением концентрации кремния в сплавах пластичность резко снижается, до $\delta_{\text{ср}} \sim 9\%$ для состава 16Si-Al, в микроструктуре которого наблюдали высокую концентрацию грубых дендритов первичного кремния. По сравнению с силумином АК12, относительное удлинение двойных баротермически обработанных сплавов 8Si-Al и 12Si-Al увеличивается более, чем 8-кратно, при близких значениях прочности. Пластичность двойных сплавов 8Si-Al и 12Si-Al, которую удается получить после баротермической обработки, даже несколько превосходит значения пластичности достаточно чистого алюминия с содержанием основного компонента 99,5%. Достигнутая в результате баротермической обработки высокая пластичность сплавов 8Si-Al и 12Si-Al может найти практическое применение.

Общие выводы

1. Проведен комплекс физико-химических исследований фазовых превращений в двойных сплавах алюминий-кремний с содержанием кремния 10, 12, 16 и 20 ат.% с использованием в качестве основной методики дифференциального баротермического анализа в диапазоне температур до 790°C при давлении сжатого аргона ~ 100 МПа.
2. Установлено повышение температуры солидуса сплавов до $3-5^{\circ}\text{C}$ при нагреве, и понижение канонических значений на $3-5^{\circ}\text{C}$ при охлаждении. Температура ликвидуса незначительно понижается для сплавов с 10, 12 и 16 ат.% Si, и практически совпадает с каноническими данными для сплава с 20 ат.% Si, при этом в высококремнистом сплаве 20Si-Al в жидкой фазе при давлении 100 МПа происходит диссоциация кластеров кремния при нагреве (714°C), и их коагуляция при охлаждении (721°C).
3. Показано наличие твердофазных превращений при $\sim 550^{\circ}\text{C}$ во всех исследованных сплавах, связанных с термодинамически промотированным высоким давлением процессом растворения кремния в кристаллической решетке алюминия с уменьшением при высоких температурах ее постоянной.
4. Фазовые составляющие сплавов (α -матрица, микрокристаллы эвтектического и первичного кремния) после плавления и кристаллизации при высоком давлении существенно огрубляются, что в основном определяется теплофизическими условиями кристаллизации в ходе баротермических экспериментов. В микроструктуре сплавов после ДБА установлено наличие субмикронных частиц кремния, образующихся в результате твердофазного распада твердого раствора на основе алюминия с термодинамически мотивированной повышенной концентрацией кремния.
5. Микротвердость по Виккерсу алюминиевой матрицы в сплавах 10Si-Al, 12Si-Al и 20Si-Al после плавления и кристаллизации при давлении 100 МПа находится в хорошем соответствии со значениями микротвердости высокочистого алюминия. Для состава 16Si-Al увеличение HV связано с повышенным содержанием субмикронных частиц Si в α -матрице. Высокая пористость сплавов остается практически неизменной с близкими количественными характеристиками после плавления и кристаллизации при высоком давлении, что связывается с кинетикой процессов нагрева в ходе дифференциального баротермического анализа.

6. На основании результатов дифференциального баротермического анализа и количественного металлографического анализа твердофазного растворения/выделения кремния при давлении 100 МПа в алюминиевой матрице определены параметры баротермической обработки: давление 100 МПа, температура изобарно-изотермической экспозиции 560⁰С, продолжительность обработки 3 часа, проведены баротермическая обработка двойных сплавов системы Al-Si при 100 МПа/560⁰С/3 ч и комплекс физико-химических исследований по исследованию микроструктуры и свойств баротермически обработанных сплавов.
7. В результате проведения БТО высокая для всех сплавов исходная микропористость удаляется по механизму пластической деформации и диффузионного массопереноса, и формируются полностью плотные материалы.
8. В ходе баротермической обработки процесс растворения кремния в алюминии термодинамически промотируется уменьшением удельного объема алюминия при растворении в нем атомов кремния, что приводит к повышенной (до 10 ат.% Si) растворимости кремния при давлении 100 МПа и температуре 560⁰С.
9. В баротермически обработанных сплавах поверхностная плотность микрочастиц экспоненциально падает, а размеры частиц растут линейно с увеличением концентрации кремния. В исследованных сплавах при давлении 100 МПа при распаде пересыщенного твердого раствора кремния в алюминии формируется микроструктура с высокой плотностью дислокаций с образованием комплексов «наночастица кремния-краевая дислокация».
10. В баротермически обработанных двойных сплавах Al-Si коэффициент термического расширения составляет ~ 0,9 от значения КТР термически обработанных двойных силуминов, предел прочности находится на уровне 135-142 МПа, а относительное удлинение достигает 29-34%, что сравнимо с пластичностью чистого алюминия.

Список литературы

1. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов: в 2 т. М., Metallurgizdat (1962) 1188 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем. тт. 1, 2, 3. П/р Н.П.Лякишева. М., Машиностроение (1996, 1997, 2001)
3. J.L. Murray, A.J. McAlister. The Al-Si (Aluminum-Silicon) System. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol.5, No 1 (1984) 74-84
4. J. Westerlund, A. Vimercati. Four Decades of HIP Progress. Met. Powd. Rev. February (2000) 14–21
5. Г.С. Гарибов, В.И. Ананьев, А.С. Коряковцев, Л.Г. Кузьмичева. Улучшение качества лопаток из жаропрочных никелевых сплавов методом высоко-температурной газостатической обработки. Газотурб.технологии. ноябрь-декабрь (2004) 14-16
6. S.M.Barinov, V.F.Ponomarev, V.Ja.Shevchenko, D.Skawran. Effect of Post-Hot Isostatic Pressing on Mechanical Properties of Zirconia-Toughened Alumina. J.Mat.Sci.Lett., 14 (1995) 871-872
7. Е.Ю. Тонков. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. М., Metallurgia. Т. 1–2. (1988) 791 с.
8. Е.Н. Каблов, Е.Р. Голубовский. Жаропрочность никелевых сплавов. М., Машиностроение (2005) 464 с.
9. Н.А. Белов. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: Изд. дом МИСиС (2010) 511 с.
10. Свойства алюминия // Справочник по цветным металлам [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.libmetal.ru/al/al%20prop.htm>
11. <http://cdn-as3.myvirtualpaper.com/s/soedinitel/aliegosplavy/.../aliegosplavy.pdf>
12. L. Ceschini, A. Morri, G. Sambogna. The effect of hot isostatic pressing on the fatigue behavior of sand-cast A356-T6 and A204-T6 aluminum alloys. J Mater Process Technol. 204 (2008) 231–238

13. C.C. Chama. Distribution of Al 332 12Fe3Si and (FeAl6)Si in a hipped Al-10.71 wt% Si casting. *Mater. Charact.* 37(4) (1996) 177–181
14. A. Zulfia, H.V. Atkinson, H. Jones, S. King. Effect of Hot Isostatic Pressing on Cast A357 Aluminum Alloy with and without SiC Particle Reinforcement. *J.Mat.Sci.*, 34 (1999) 4305-4310
15. D.Bouvard and E.Ouedraogo. Modeling of Hot Isostatic Pressing: A New Formulation Using Random Variables. *Acta Metall.*, v.35, No 7 (1987) 2323-2328
16. E.K.H. Li, P.D. Funkenbusch. Modeling of the of the Densification Rates of Monosized and Bimodal-Sized Particle Systems during Hot Isostatic Pressing (HIP). *Acta Metall.*, v.37, No 6 (1989) 1645-55
17. S.V. Nair, J.K. Tien. Densification Mechanism Map for Hot Isostatic Pressing (HIP) of Unequal Sized Particles. *Metall.Trans.A*, 18A (1987) 97-107
18. W.-B. Li, M.F. Ashby, K.E. Easterling. On Densification and Shape Change during Hot Isostatic Pressing. *Acta Metall.*, 35, No 12 (1987) 2831-2842
19. H.N.G. Wadley, R.J. Schaefer, A.H. Kahn, M.F. Ashby, R.B. Clough, Y. Geffen, J.J. Wlassich. Sensing and Modeling of the Hot Isostatic Pressing of Copper Pressing. *Acta Metal.Mater.* v. 39, No 5 (1991) 979-986
20. R. Shrinivasan, I. Weiss. Formation of Surface Depressions during Hot Isostatic Pressing (HIP). *Scripta Metallurg.Mater.*, v.24 (1990) 2413-2418
21. K. Takamizawa. Quantitative differential thermal analysis under high pressures. *Thermochim. Acta*, № 25 (1978) 1-10
22. J. Ledru, C.T. Imrie, J.M. Hutchinson, G.W.H. Höhne. High pressure differential scanning calorimetry: Aspects of calibration. *Thermochim. Acta*, № 446 (2006) 66-72
23. G.W.H. Hohne, W. Dollhopf, K. Blankenhorn, P.U. Mayr. On the pressure dependence of the heat of fusion and melting temperature of indium. *Thermochim. Acta*, № 273 (1996) 17-24

24. A. Lazicki, Y. Fei, R.J. Hemley. High-pressure differential thermal analysis measurements of the melting curve of lithium. *Sol. St. Com.*, № 150 (2010) 625-627
25. L.G. Khvostantsev, V.A. Sidorov. Phase Transitions in Antimony at Hydrostatic Pressure up to 9 GPa. *Phys. Stat. Sol. (a)*, № 82 (1984) 389-398
26. I.S. Gladkaya, G.N. Kremkova, N.A. Bendeliani, H. Lorenz, U. Kuehne. The binary system of BN-Mg₃N₂ under high pressures and temperatures. *J. Mat. Sci.*, № 29 (1994) 6616-6619
27. V.L. Solozhenko, V.Z. Turkevich. High pressure phase equilibria in the Li₃N-BN system: in situ studies. *Mat. Lett.*, № 32 (1997) 179-184
28. A. Morawski, T. Łada, K. Przybylski. High gas pressure treatments of MgB₂ material. *Physica C*, №387 (2003) 143–147
29. I. Fujishiro, H. Mii, M. Senoo, M. Akao. High Pressure Phase Diagram of Al-Si System. *J. Soc. Mat. Sci. Jap.*, vol.20, № 215 (1971) 952-955
30. H.Mii, M.Senoo, I.Fujishiro. Solid Solubility of Si in Al Under High Pressure. *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.15, № 5 (1976) 777-783
31. X.F. Yu, G.Z. Zhang, X.Y. Wang, Y.Y. Gao, G.L. Jia, Z.Y. Hao. Non-equilibrium microstructure of hyper-eutectic Al-Si alloy solidified under superhigh pressure. *J. Mat. Sci.*, № 34 (1999) 4149 – 4152
32. W. Wu, Q. Peng, J. Guo, S. Zhao. Phase transformation of Mg–Li alloys induced by super-high pressure. *Mat. Lett.*, № 117 (2014) 45–48
33. А.Г. Падалко, Г.В. Таланова, Е.Ю. Пономарева, В.В. Талют-Келпш, Г.И. Зубарев, В.Т. Федотов, А.Н. Сучков, Л.И. Шворнева, В.А. Баклан. Фазовые превращения при высоких давлениях и температурах и структура доэвтектического сплава 1Ni-99Al. *Металлы*, № 5 (2012) 46-53
34. А.Г. Падалко, Г.В. Таланова, Е.Ю. Пономарева, В.В. Талют-Келпш, Л.И. Шворнева, Г.И. Зубарев, В.Т. Федотов, А.Н. Сучков, В.А. Баклан. Баротермический анализ и структура эвтектического сплава Al+Ni (2,7 ат. %). *Ж. Неорг. Мат.*, т.48, № 6 (2012) 674-680

35. А.Г. Падалко, О.Г. Эллерт, Н.Н. Ефимов, В.М. Новоторцев, Г.В. Таланова, Г.И. Зубарев, В.Т. Федотов, А.Н. Сучков, К.А. Солнцев. Фазовые превращения при высоких давлении и температуре, микроструктура и магнитные свойства заэвтектического сплава 10Ni-90Al. Ж. Неорг. Мат., т.49, № 11 (2013) 1-8
36. А.Г. Падалко, О.Г. Эллерт, Н.Н. Ефимов, В.М. Новоторцев, Г.В. Таланова, Г.И. Зубарев, В.Т. Федотов, А.Н. Сучков, К.А. Солнцев. Баротермический анализ фазовых превращений, структура и магнитные свойства сплава 15Ni-85Al. Ж. Неорг. Мат., т. 49, № 11 (2013) 1-7
37. Y. Chen, L. Lu, Y. Wang, J. Liu, R. Zhang. Microstructure evolution and thermal expansion of Cu-Zn alloy after high pressure heat treatment. Trans. Nonfer. Met. Soc. China, vol. 21, № 10 (2011) 2205–2209
38. H. Fu, Q. Peng, J. Guo, B. Liu, W. Wu. High-pressure synthesis of a nanoscale YB₁₂ strengthening precipitate in Mg–Y alloys. Script. Mat., № 76 (2014) 33–36
39. Y. Minamino, T. Yamane, H. Araki, N. Takeuchi, Y.-S. Kang, Y. Miyamoto, T. Okamoto. Solid Solubilities of Manganese and Titanium in Aluminum at 0.1 MPa and 2.1 GPa. Metall. Mater. Trans. A, № 22A (1991) 783–786
40. T. Yamane, Y-S Kang, Y. Miyamoto, H. Araki, Y. Minamino. Solid solubility of chromium in aluminium at 0.1 MPa and 2.1 GPa. Journ. Mat. Sci. Lett., № 13 (1994) 1528-1529
41. H. Araki, T. Yamane, M. Nakano, Y. Minamino. Phase diagram of binary Ti-Ni alloys on Ti-rich side under a pressure of 2.2 GPa. Journ. Mat. Sci., № 39 (2004) 6645 – 6647
42. T. Yamane, K. Hisayuki, Y. Minamino, R. Nakao, H. Araki, K. Hirao. Partial Ti-Fe alloy phase diagrams at high pressure. Journ. Mat. Sci. Lett., № 19 (2000) 929– 930

43. H. Araki, T. Yamane, H. Yoshida, Y. Minamino, S. Saji, Y. Miyamoto. Phase diagrams of Ti-Co system at high pressure. *Journ. Mat. Sci. Lett.*, № 13 (1994) 355-357
44. T. Yamane, Y. Fujiishi, H. Araki, Y. Minamino, S. Saji, J. Takahashi, Y. Miyamoto. Phase diagrams of the Ti-Si system under high pressure. *Journ. Mat. Sci. Lett.*, № 13 (1994) 200-202
45. S.B. Jung, T. Yamane, Y. Minamino, H. Araki, S. Saji, W. Tojkowski, Y. Miyamoto. Activation volumes for diffusion of Cu, Fe and Si in Ni. *Journ. Mat. Sci. Lett.*, № 12 (1993) 1057-1058
46. T. Yamane, K. Hisayuki, H. Yoshida, Y. Minamino, H. Araki, K. Hiraο. Diffusion of platinum, vanadium and manganese in Ni₃Al phase under high pressure. *J. Mat. Sci.*, № 34 (1999) 1835 – 1838
47. A. Horiguchi, K. Sugaнuma, Y. Miyamoto, M. Shimada, M. Koizumi. Solid-State Interfacial Reaction in Molybdenum-Carbide Systems at High Temperature-Pressure, and its Application to Bonding Technique. *Journal Soc. Mat. Sci. Japan.*, vol.35, №388 (1986) 35-40
48. А.Г. Падалко, А.Н. Веселов, Г.В. Таланова. Термографическое исследование фазовых равновесий в сплаве на основе алюминия при высоких давлениях и температурах. *Металлы*, № 5 (2008) 65-71
49. А.Г. Падалко, Н.А. Белов, А.Н. Веселов, Г.В. Таланова. Термография фазовых превращений в доэвтектическом силумине Al – 7 % Si – 0,5 % Mg при высоких давлениях и температурах. *Металлы*, № 1 (2009) 73–78
50. Т.К. Акопян, А.Г. Падалко, Н.А. Белов, Г.С. Злобин, В.А. Баклан. Влияние повышенного давления на температуры фазовых превращений в высокопрочных алюминиевых сплавах системы Al – Zn – Mg – (Cu) – Ni – Fe. *Цвет. Мет.*, № 7 (2013) 81-87
51. К.В. Povarova, А.Г. Padalko, А.А. Drozdov, N.K. Kasanskaya, N.L. Korenovskii, O.A. Skachkov, A.N. Veselov, A.E. Morozov, I.O. Bannykh. Differential Barothermal Analysis in the course of reactive powder

- barothermal processing of RuAl alloys. *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol.80, № 3 (2005) 607-612
52. Т.К. Акопян, А.Г. Падалко, Н.А. Белов. Влияние горячего изостатического прессования на структуру и свойства нового экономнолегированного высокопрочного литейного алюминиевого сплава на базе системы Al-Zn-Mg-Cu-Ni-Fe. *Металлы*, № 6 (2015) 85-91
53. Т.К. Акопян, А.Г. Падалко, Н.А. Белов. Влияние высоких температур и гидростатического давления на структуру и свойства высокопрочного литейного алюминиевого сплава AM5. *Металлы*, № 4 (2016) 87-93
54. A.G. Padalko, A.N. Veselov, S.P. Avduhin, G.D. Nipan, V.P. Sanygin. Differential Barothermal Analysis (DBA) of Ni-base Alloys. *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol.72, No 3 (2003) 791-799
55. А.Г. Падалко, С.П. Авдюхин, А.Н. Веселов, Г.Д. Нипан, В.П. Саныгин. Влияние давления на фазовые превращения никель-алюминиевых сплавов. *Ж. Неорг. Мат.*, т.40, № 3 (2004) 282-285
56. A.G. Padalko, A.N. Veselov, S.P. Avduhin, G.D. Nipan, V.P. Sanygin. Pressure Effect on the Phase Transitions in Ni-base Multicomponent Systems. *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol.80, No 3 (2005) 599-606
57. Практика горячего прессования неорганических материалов. М., ИКЦ «Академкнига» (2007) 271 с.
58. A.G. Padalko, V.A. Baklan. Transformation in Metal Materials during Hot Isostatic Pressing. *Inorg. Mat.*, vol. 48, № 13 (2012) 1226–1242
59. А.Г. Падалко, Г.В. Таланова, Г.И. Зубарев, В.Т. Федотов, А.Н. Сучков, В.И. Царев. Термография фазовых превращений в эвтектических сплавах на основе никеля при высоких давлениях и температурах. *Металлы*, № 2 (2011) 3–9
60. M.Zhao , W. Zhou , Z. Shen , L. Song, P. Xiao. Determination and calculation of high-pressure ternary phase diagrams. *High Pres.Res.*, № 4 (1990) 502-504

61. C. Tatar, F. Yakuphanoglu. The effect of pressure on transformation temperatures and some physical parameters of Fe–32Mn–6Si–3Cr shape memory alloy. *Thermochim. Acta*, № 430 (2005) 129–133
62. L. Cao, X. Wu, S. Zhu, J. Mei, X. Wu, C. Bettles. The effect of HIPping pressure on phase transformations in Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr. *Mat. Sci. and Eng. A.*, vol. 598, № 1 (2014) 207–216
63. V. Garnier, E. Giannini, S. Hugi, B. Seeber, R. Flükiger. New apparatus for DTA at 2000 bar: thermodynamic studies on Au, Ag, Al and HTSC oxides. *Supercond. Sci. Technol.*, № 17 (2004) 395-400
64. M. Yokota, Y. Syono, S. Minomura. High-Pressure Phase Transformations in MnAl₂S₄ and MnGa₂S₄. *J. Solid State Chem.* № 3 (1971) 520-524
65. R. Li, R. Li, Y. Bai, Y. Qu, X. Yuan. Effect of specific pressure on microstructure and mechanical properties of squeeze casting ZA27 alloy. *Trans. Nonfer. Met. Soc. China*, № 20 (2010) 59-63
66. L. Manosa, X. Moya, A. Planes, O. Gutfleisch, J. Lyubina, M. Barrio, J-Ll Tamarit, S. Aksoy, T. Krenke, M. Acet. Effects of hydrostatic pressure on the magnetism and martensitic transition of Ni-Mn-In magnetic superelastic alloys. *Applied Physics Letters*, vol. 92 (2008) 012515
67. Е.В. Дедяева. Фазовые превращения в бинарном сплаве 10 ат.% Si– 90 ат. % Al при высоких давлениях и температурах. Сб. мат. X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». М., ИМЕТ РАН (2013) 485 с.
68. E. V. Dedyayeva, T. K. Akopian, A. G. Padalko, A. N. Suchkov, V. T. Fedotov. Barothermography, micro- and nanostructure of the hypoeutectic alloy in Al-Si system. *Abstr. The 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC11)*, August 17-21, Espoo, Finland (2014)
69. А.Г. Падалко, Е.В. Дедяева, Т.К. Акопян, Г.В. Таланова, Л.И. Шворнева, Г.И. Зубарев, В.Т. Федотов, А.Н. Сучков. Фазовые

- превращения в бинарном сплаве 10 ат.%Si-90 ат.%Al при высоких давлениях и температурах. *Металлы*, № 3 (2014) 15-22
70. Е.В. Дедяева. Твердофазные превращения в бинарных сплавах Al-Si при высоком давлении. Сб. мат. XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». М., ИМЕТ РАН (2014) 619 с.
71. E.V.Dedyayeva, T.K.Akopian, A.G.Padalko, A.N.Suchkov, V.T.Fedotov. Barothermography and microstructure of the hypoeutectic and eutectic alloys in Al-Si system. *J.Therm. Analysis and Calorim.*, 121(1) (2015) 485-490
72. Е.В. Дедяева, А.Г. Падалко, Г.В. Таланова, Л.И. Шворнева. Дифференциальный баротермический анализ фазовых превращений и баротермическая обработка двойных сплавов в системе Al-Si. Сб. тр. XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016). 16 – 23 сентября, С.-Петербург (2016) 205-207
73. А.Г. Падалко, Е.В. Дедяева, Т.К. Акопян, Г.В. Таланова, Л.И. Шворнева, Г.И. Зубарев, В.Т. Федотов, А.Н. Сучков. Влияние давления на фазовые превращения и структуру сплава Al с 12 ат. % Si. *Ж. Неорг. Мат.*, Т. 50, № 7, (2014) 719–725
74. Е.В. Дедяева, А.Г. Падалко, Т.К. Акопян, Г.В. Таланова, Л.И. Шворнева, Г.И. Зубарев, В.Т. Федотов, А.Н. Сучков. Баротермография фазовых превращений и структура заэвтектического сплава Al-16ат.% Si. *Цветные металлы*, №7 (2014) 76-80
75. Е. В. Дедяева, Т. К. Акопян, А. Г. Падалко, Г. В. Таланова, Г. И. Зубарев, А. Д. Изотов, А. Н. Сучков, В. Т. Федотов, Л. И. Шворнева. Фазовые переходы при высоком давлении и структура заэвтектического сплава Al-20 ат. % Si. *Ж. Неорг. Мат.*, т. 52, № 10 (2016) 1–8

- 76.Е.В. Дедяева. Термический анализ фазовых переходов при высоком давлении и структура высококремнистого сплава 20Si-80Al. XII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием) М., ИМЕТ РАН (2015)
- 77.Е. В. Дедяева, П. Н. Никифоров, А. Г. Падалко, Г. В. Таланова, Л. И. Шворнева. Влияние баротермического воздействия на микроструктуру и свойства доэвтектического двойного сплава Al-10 ат. % Si. Ж. Неорг. Мат., т.52, № 7 (2016) 1-9
- 78.Е.В. Дедяева. Влияние баротермической обработки на структуру и свойства сплавов двойной системы Al-Si. Сб. мат. XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». М., ИМЕТ РАН (2016) 426
- 79.Е.В. Дедяева, П.Н. Никифоров, А.Г. Падалко, Г.В.Таланова, Л.И.Шворнева. Формирование микроструктуры при баротермическом воздействии и свойства эвтектического сплава 12Si-Al. Металлы, № 5 (2016) 89-97
- 80.Е.В.Дедяева. Формирование микро- и наноструктурных составляющих в сплаве Al-16 ат.%Si при баротермическом воздействии. Сб. мат. XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов". 17-20 октября, М., ИМЕТ РАН (2017)
- 81.Е.В.Дедяева, Д.В.Зайцев, Е.А.Лукина, П.Н.Никифоров, А.Г.Падалко, Г.В.Таланова, К.А.Солнцев. Влияние баротермического воздействия на твердофазное формирование структуры и свойства заэвтектического сплава 16 ат.%Si-Al. Ж. Неорг. Мат., т. 54 № 2 (2018)
- 82.Л.А. Жукова, О.П. Аксенова, В.М. Замятин. Изменение энтальпии доэвтектического сплава Al-Si при нагревании в твердом и жидком состоянии. Расплавы, № 2 (2004) с. 36-39

83. S. Mudry, I. Shtablavyi. Cluster structure in Al-Si eutectic melt with solid Ni particles. Chem. Met. Alloys, № 1 (2008) 163-167
84. В.И. Добаткин, В.И. Елагин. Гранулируемые алюминиевые сплавы. М., «Металлургия» (1981) 176 с.
85. T.Fijiu, A.Tanaka, T.Takenaka. Processing of Perovskite $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ by Hot Isostatic Pressing and Its Dielectric Properties. Jpn.J.Appl.Phys. v.30, No 2B (1991) L298-L301
86. P. Hidnert, H.S. Krider. Thermal Expansion of Aluminum and Some Aluminum Alloys. J. of Res. National Bureau of Standards Vol. 48, No.3 (1952) Research Paper 2308
87. А.Г.Пригунова, Н.А.Белов, Ю.Н.Таран, В.С.Золоторевский, В.И.Напалков, С.С.Петров. Силумины. Атлас микроструктур и фрактограмм. М., МИСиС (1996) 175 с.
88. А.П. Гуляев. Металловедение. М., Metallurgia (1986) 544 с.
89. Л. М. Ковба, В.К. Трунов. Рентгенофазовый анализ. Изд-во МГУ (1976) 437 с.
90. S.-I. Fujikawa, K.-I. Hirano, Y. Fukushima. Diffusion of Silicon in Aluminum // Metal. Trans. A. 1978. V. 9A. December. P. 1811-1815.
91. С.А. Салтыков. Стереометрическая металлография // М.: Metallurgia. 1976. 270 с.
92. P. Schumacher, M. Reich, V. Mohles, S. Pogatscher, P.J. Uggowitzer, B. Milkereit. Correlation between supersaturation of solid solution and mechanical behaviour of two binary Al-Si-alloys // Mater. Sci. Forum. 2014. V. 794-796. P. 508-514.
93. M. Shamsuzzoha, L.M. Hogan. The twinned growth of silicon in chill-modified Al-Si eutectic // Journal of Crystal Growth. 82. 1987. P. 598-610.
94. E. Mortsell, S. Andersen, C. Marioara, J. Royset, J. Friis, R. Holmestad. Characterization of multicomponent Al alloys by

TEM, HAADF-STEM, EELS // Proc. 16th European Microscopy Congr.

2016. 28 Aug.-2 Sept., Lyon, France. P. 209-210.

95. A.P. Zhilyaev, F. Gálvez, A. Sharafutdinov, M.T. Pérez-Prado. Influence of the high pressure torsion die geometry on the allotropic phase transformations in pure Zr // Materials Science and Engineering. 2010. A 527. P. 3918–3928.