

PACS numbers: 61.25.Mv, 61.66.Dk, 68.55.J-, 68.70.+w, 81.10.Fq, 81.30.Fb, 83.50.Uv

Исследование возможности формирования в сплавах Al расщепляющейся морфологии дендритов в условиях больших концентрационных градиентов

А. Г. Борисов, В. Ю. Шейгам

*Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины,
бульв. Академика Вернадского, 34/1,
03142 Киев, Украина*

Исследованы особенности дендритного роста при направленной кристаллизации в условиях больших концентрационных градиентов для пар Al–Zn, Al–Sn и Al–эвтектика Al–Si. Для проведения экспериментов было создано специальное устройство, в которое помещались встык два цилиндрических образца. Установлено, что расщепление дендритных стволов имеет место для пары Al–Zn на участке перехода от дендритов на основе Al к дендритам на основе Zn.

Ключевые слова: дендрит, концентрационный градиент, расщепление, смена преимущественного направления.

Досліджено особливості росту дендритів при спрямованій кристалізації в умовах великих концентраційних градієнтів для пар Al–Zn, Al–Sn та Al–евтектика Al–Si. Для здійснення експериментів було створено спеціальний пристрій, в якому розміщувалися у стик два циліндричні зразки. Встановлено, що розщеплення дендритних стволів має місце для пари Al–Zn на ділянці переходу від дендритів на основі Al до дендритів на основі Zn.

Ключові слова: дендрит, концентраційний градієнт, розщеплення, зміна переважного напрямку.

Corresponding author: Andriy Georgiyovych Borysov
E-mail: borisov@ukr.net

*Physico-Technological Institute of Metals and Alloys, N.A.S. of Ukraine,
34/1 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: A. G. Borysov and V. Yu. Sheigam, Study of a Possibility of Formation of a Splitting Morphology of Dendrites in Alloys of Al in Conditions of High Concentration Gradients, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 10: 1411–1422 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.10.1411.

Peculiarities of dendrite growth during directional solidification under heavy concentration gradients are studied for the Al–Zn, Al–Sn and Al–eutectic Al–Si pairs. Special device is constructed, and two butted cylindrical specimens are positioned into it. As found, a splitting of dendrite steams takes place for the Al–Zn pair in the transition region from Al-based dendrites to Zn-based ones.

Key words: dendrite, concentration gradient, splitting, change of preferential direction.

(Получено 28 августа 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие в автомобильной промышленности существует устойчивая тенденция по замене стальных деталей более лёгкими, изготовленными из сплавов системы Al–Si. При их производстве традиционно используется литьё под высоким давлением. Однако такой метод имеет существенные недостатки. Высокая температура заливки и турбулентность потока расплава при заполнении формы приводят, в частности, к образованию приповерхностной пористости, которая делает невозможной термообработку литых изделий для улучшения их механических свойств [1]. Для решения этой проблемы применяются технологии реолитья, которые выдвигают определённые требования к форме и размерам первичной фазы частично закристаллизованного сплава. Речь идёт о том, что необходимую жидкотекучесть такого сплава может обеспечить только недендритная морфология. Однако широкое применение такой прогрессивной технологии сдерживается тем, что физический механизм формирования такой морфологии не раскрыт [2]. Одним из возможных факторов, ответственных за возникновение такой морфологии, может быть смена преимущественного направления роста дендрита, косвенным подтверждением чему может служить расщепление дендрита хлористого аммония при смене преимущественного направления (при увеличении пересыщения) с $\langle 100 \rangle$ на $\langle 110 \rangle$ [3]. Кроме того, в литературе приводятся данные о смене преимущественного направления роста дендритов для сплава Al–Zn с $\langle 100 \rangle$ (при концентрации цинка 25% масс.) на $\langle 110 \rangle$ (при 55% масс. Zn) [4]. На основании этого представляется возможным предположить, что существует некоторая промежуточная концентрация, при которой оба указанных направления являются равноправными, т.е. как такового преимущественного направления не существует вовсе, что, в свою очередь, должно привести к недендритному, «хаотическому» росту.

Для определения возможности смены преимущественного направления роста дендритов алюминия под влиянием увеличения

концентрации второго компонента и появления области с ветвящейся недендритной структурой в настоящей работе были проведено исследование роста таких дендритов в условиях больших концентрационных градиентов — от одного чистого компонента до другого. В качестве второго компонента использовались цинк (эффект ожидался на основании литературных данных [4]) и олово (практически не растворяется в алюминии). Для исследования влияния кремния в качестве компонента использовалась эвтектика Al–Si, поскольку максимальная концентрация кремния в расплаве при росте первичного алюминия не может превышать эвтектической.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Компонент с большей плотностью помещался на дно устройства, охлаждение велось со стороны более тугоплавкого компонента, которым во всех случаях был алюминий. Конструкция устройства (см. далее) предусматривала использование образцов диаметром 19 мм и высотой 30 мм.

Для их получения гранульная шихта алюминия марки А995 ГОСТ 11069-2011 (ДСТУ 1106-2003), олова ОВЧ-000 ГОСТ 860-60, цинка ЦВЧ ГОСТ 3640-65 и сплава АК12оч ГОСТ 1583-93 (содержание кремния 12,3% масс.) плавилась в алундовом тигле и затем заливалась в оболочку из алюминиевой фольги диаметром 19,5 мм. После затвердевания образца алюминиевую фольгу с него снимали. Стыкующиеся торцевые поверхности образцов полировали.

Схема устройства, использовавшегося в экспериментах с парами Al–Sn и Al–Zn, приведена на рис. 1, а. Работа проводилась следующим образом. В стальной корпус 4 (рис. 1) устанавливали алундовую трубку 6. Дно устройства набивали огнеупорной смесью 7 на базе SiC толщиной 5–10 мм. Устройство помещали в лабораторную печь сопротивления СНОЛ, в которой производили прокалку огнеупорной набивки при температуре 750°C в течение 1 часа. После окончания процесса прокалки устройство извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры. Далее на дно устройства помещали образец олова или цинка 5, затем на него устанавливали образец алюминия 3. Для защиты поверхности от окисления образец алюминия покрывали флюсом ARSAL 2125 толщиной 10–15 мм 2. Устройство помещали в лабораторную печь СНОЛ. Температуру печи доводили до расплавления алюминия и в него на расстоянии 5–8 мм от поверхности устанавливали хромель-алюмелевую термопару. Температура алюминия и олова или цинка доводилась до 720°C. Для разрушения плёнки окиси алюминия на границе стыка расплавленный образец кратковременно перемешивался керамической палочкой, после чего расплав выдерживался в покое в течение 20 мин. После этого печь выключалась, извлекалась термопара, а

поверхность образца для создания направленной кристаллизации обдувалась воздухом под давлением 0,1–0,15 атм. После затвердевания образца устройство из печи извлекалось и охлаждалось до комнатной температуры. Для извлечения образца алундовую трубку разбивали. Полученный образец разрезали по вертикальной оси на две половины. Плоскость разреза полировали и травили 10% водным раствором HF.

Кроме того, исследовали пару Al–(Al + 12% масс. Si). Схема применяемого устройства приведена на рис. 1, б. Отличительной его особенностью является наличие в конструкции нижнего стального вкладыша 8. На верхней торцевой поверхности вкладыша имеется огнеупорная набивка на базе карбида кремния толщиной 0,5–1 мм. После прокалики набивки в устройстве в течение 1 часа при температуре 750°C и охлаждения до комнатной температуры в него уста-

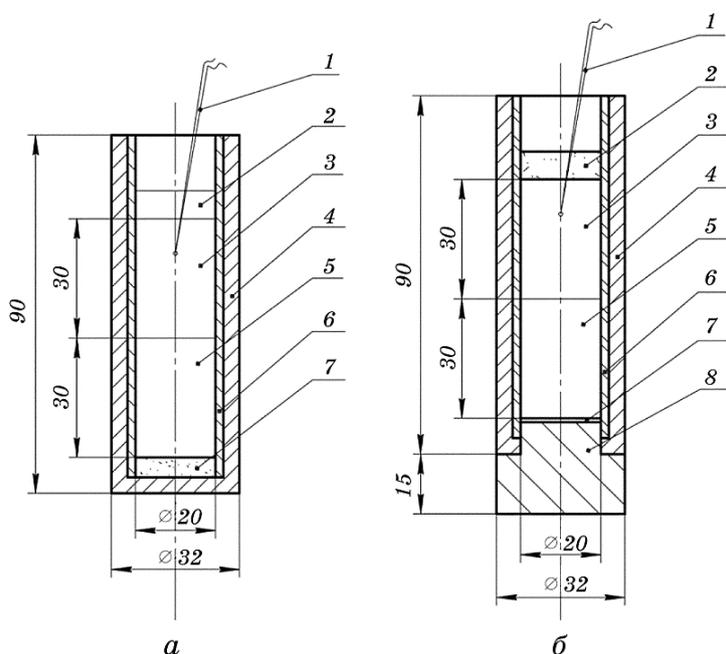


Рис. 1. Схемы устройств, применявшихся в экспериментах. Устройство для пары алюминий–цинк, алюминий–олово (а): 1 — термопара ХА; 2 — покровный флюс; 3 — образец алюминия; 4 — стальной корпус; 5 — образец цинка или олова; 6 — керамическая трубка; 7 — набивка SiC. Устройство для пары алюминий–алюминий + 12% кремния (б): 1, 2, 4, 6, 7 — как на рис. 1, а; 3 — образец Al + 12% Si; 5 — образец алюминия ДСТУ 1106-2003; 8 — стальной вкладыш.

Fig. 1. Schemes of equipment for experiments. Device for the Al–Zn and Al–Sn pairs (a). Device for the Al–Al + 12% Si eutectic pair (b).

навливали образец алюминия А995, на который помещали образец сплава Al + 12% масс. Si. Сверху алюминиевый образец покрывали флюсом ARSAL 2125 толщиной 10–15 мм 2. Устройство с образцами помещали в лабораторную печь сопротивления СНОЛ. После расплавления сплава Al + 12% масс. Si в него устанавливали хромель-алюмелевую термопару 1. При температуре 720°C производили технологическую выдержку в течение 15 мин. Затем устройство извлекали из печи и для создания направленной кристаллизации вкладыш 8 устройства устанавливали в ванну с холодной водой на глубину 15 мм. После охлаждения устройства до комнатной температуры разбивали алундовую трубку, и полученный образец извлекали и разрезали вдоль оси для получения половины образца. Плоскость разреза подготавливали для выявления микроструктуры и обрабатывали 10% водным раствором фтороводородной кислоты HF. Полученные шлифы исследовались с помощью оптической и электронной микроскопии.

Ориентация дендритов и их ветвей определялась из правил кристаллографической симметрии. Из них следует, что при росте дендрита и его ветвей в направлении $\langle 100 \rangle$ в пространстве не существует такой плоскости сечения, в которой угол между стволом и ветвями отличался бы от 90° , хотя, в принципе, на шлифах можно увидеть «кажущиеся» структуры с другим углом. Однако такие структуры образованы не собственно телом стволов и ветвей, а цепочками «обрубков» ветвей, выходящих в плоскость шлифа. В частности на рис. 2 приведена ситуация сечения «правильного» дендрита со стволами и ветвями $\langle 100 \rangle$ плоскостью $\{111\}$.

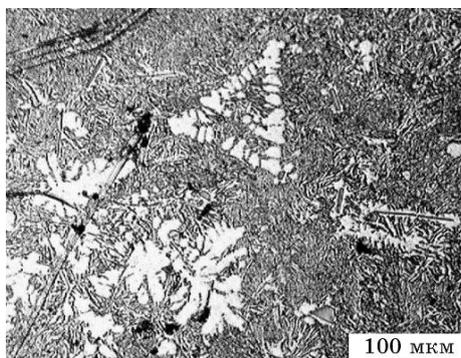


Рис. 2. «Кажущаяся» треугольная структура — сечение «правильного» дендрита со стволами и ветвями $\langle 100 \rangle$ плоскостью $\{111\}$. Сплав Al–10,4% масс. Si, отлитый в металлический кокиль.

Fig. 2. Apparent triangle structure—cross-section of ‘correct’ dendrite with stem and branches $\langle 100 \rangle$ by plane $\{111\}$. Alloy Al–10.4% wt. Si casted in steel mould.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Общая характеристика структуры образцов

Микроструктура образцов исследовалась по вертикальной оси шлифа от верхнего до нижнего краёв образца. Для пары Al–Zn было установлено, что в процессе направленной кристаллизации формируются три макроскопические зоны (рис. 3, *a*). В верхней и нижней части образца наблюдаются области (А и Б) практически чистых металлов (соответственно Al и Zn), в которых микроструктура не выявляется. Эти области разделены между собой переходной областью, где происходит изменение морфологии растущих кристаллов.

При исследовании образца Al–Sn выяснилось, что в верхней части образца также формируется зона чистого металла (А), состоящая из алюминия. Однако в отличие от предыдущего случая снизу

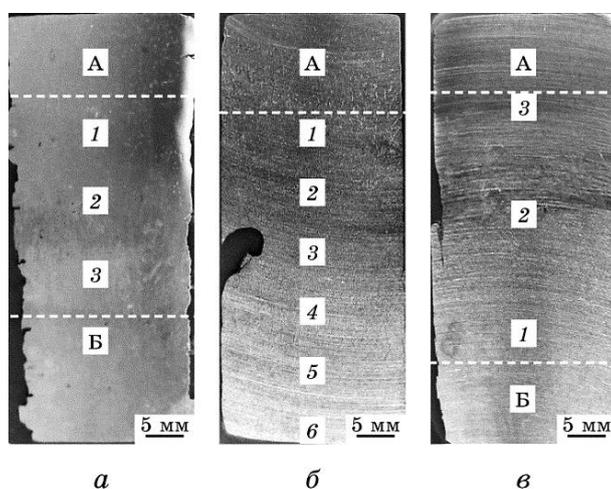


Рис. 3. Расположение макроскопических зон по поверхности образцов: пара Al–Zn (*a*), пара Al–Sn (*б*), пара Al–эвтектика Al–Si (*в*); А и Б — зоны чистых компонентов, в которых микроструктура не разрешалась, отделённые пунктиром от переходной зоны. В этой зоне прямоугольниками с номерами выделены области с характерной микроструктурой, фотографии которой приведены далее на рис. 4, 6 и 7. Нумерация 1, 2, 3, ... на данном рисунке соответствует обозначениям *a*, *б*, *в* на рисунках с микроструктурами.

Fig. 3. Location of macroscopic zones studied on cross-section of samples: Al–Zn pair (*a*), Al–Sn pair (*б*), Al–eutectic Al–Si pair (*в*); A and B—zones of pure components, separated by dotted lines from transition zone. In this zone, rectangles with numbers represent areas with typical microstructures represented further in Figs. 4, 6 and 7. Numbering 1, 2, 3, ... in present Figure corresponds to signs *a*, *б*, *в* on the Figures with microstructures.

образца зона чистого олова не образовалась, таким образом, переходная зона тянется от границы зоны А до нижней торцевой поверхности образца (рис. 3, б).

Для образца Al-эвтектика Al-Si, как и для пары Al-Zn, в верхней и нижней частях наблюдались зоны чистой эвтектики и чистого алюминия соответственно (рис. 3, в). Между зонами чистых компонентов расположена переходная зона.

3.2. Морфологические особенности переходных зон

При рассмотрении переходной зоны образца Al-Zn установлено, что можно выделить три области с характерной морфологией, обозначенные цифрами 1, 2 и 3 на рис. 3, а. Микроструктуры этих зон

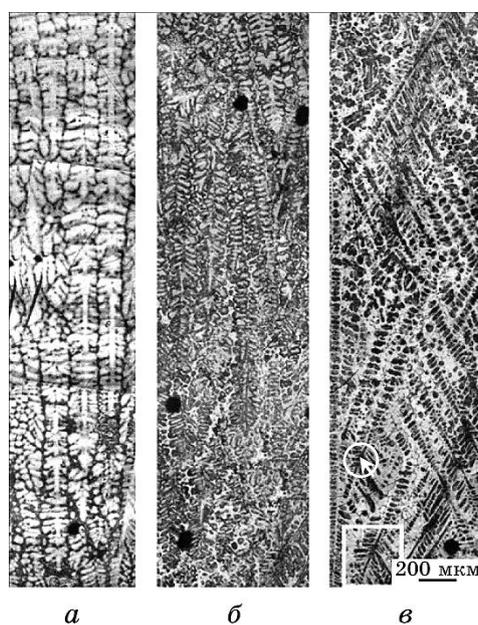


Рис. 4. Микроструктуры переходной области образца Al-Zn: зона роста дендритов алюминия (а), зона смены направления (б), зона роста дендритов цинка (в). Рост происходил сверху вниз. Стрелкой указано место, в котором проводился химический анализ состава ствола дендрита. Квадратом выделена область, представленная на следующем рисунке в увеличенном масштабе.

Fig. 4. Microstructures of transition zone of Al-Zn sample: zone of growth of Al-based dendrites (a), zone of change of growth direction (b), zone of growth of Zn-based dendrites (v). Growth occurs from top to bottom. The row marks a point where chemical analysis was carried out. The square marks an area presented with magnification in Fig. 5.

представлены на рис. 4. Напомним, что рост осуществлялся сверху вниз. На рисунке 4, *а* видны столбчатые дендриты алюминия, которые «исходили» из зоны чистого алюминия. За ними следовала зона недендритного расщепляющегося роста (рис. 4, *б*), из которой, в свою очередь, «исходили» дендриты другой ориентации (рис. 4, *в*). Градация оттенков серого цвета соответствует изменению концентрации растущих кристаллов: от алюминия (белый) к цинку (чёрный).

Как видно из сопоставления рис. 4, *а* и рис. 4, *в*, направление роста дендритов изменяется практически на 45° . Исходя из того, что для алюминия, обладающего гранцентрированной кубической решёткой, преимущественным направлением роста является $\langle 100 \rangle$ [6], такое поведение могло бы свидетельствовать о смене преимущественного направления с $\langle 100 \rangle$ на $\langle 110 \rangle$, как это утверждается в [4]. Однако, как показал химический анализ «изменённого» дендрита, его концентрация составляет 76% масс. цинка и только 24% алюминия. Исходя из этого, считать такой дендрит «алюминиевым» дендритом, который изменил преимущественное направление роста с $\langle 100 \rangle$ на $\langle 110 \rangle$, представляется не вполне корректным.

На рисунке 5, *а* показана микроструктура образца сплава Zn 72% масс.–Al 28% масс., полученного заливкой в стальной кокиль, а на рис. 5, *б* представлена обведённая квадратом часть рис. 4, *в*. Из сопоставления этих рисунков между собой следует, что наблюдаемые морфологии идентичны. Таким образом, можно прийти к заключе-

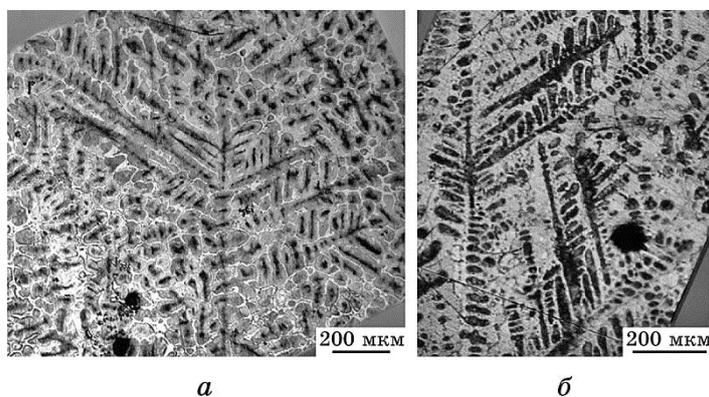


Рис. 5. Морфология дендритов цинка: *а* — микроструктура образца сплава Zn 72% масс.–Al 28% масс., полученного заливкой в стальной кокиль; *б* — часть рис. 4, *в* со стволем дендрита состава Zn 76% масс.–Al 24% масс.

Fig. 5. Morphology of Zn-based dendrites: *a*—microstructure of alloy Zn 72% wt.–Al 28% wt. casting in mould; *b*—part of Fig. 4, *v* containing a dendrite stem with composition of Zn 76% wt.–Al 24% wt.

нию, что и в первом, и во втором случае имеет место рост дендритов цинка.

На основании сказанного выше поведение кристаллов в переходной зоне следует описывать не как изменение направления роста с $\langle 100 \rangle$ на $\langle 110 \rangle$, а как изменение объекта роста с алюминия на цинк, при этом каждый из металлов растёт в своём собственном преимущественном направлении. Для алюминия это $\langle 100 \rangle$, а для цинка, имеющего гексагональную плотноупакованную решётку, это $\langle 10\bar{1}0 \rangle$.

На рисунке 6 представлены микроструктуры образца Al–Sn в по-

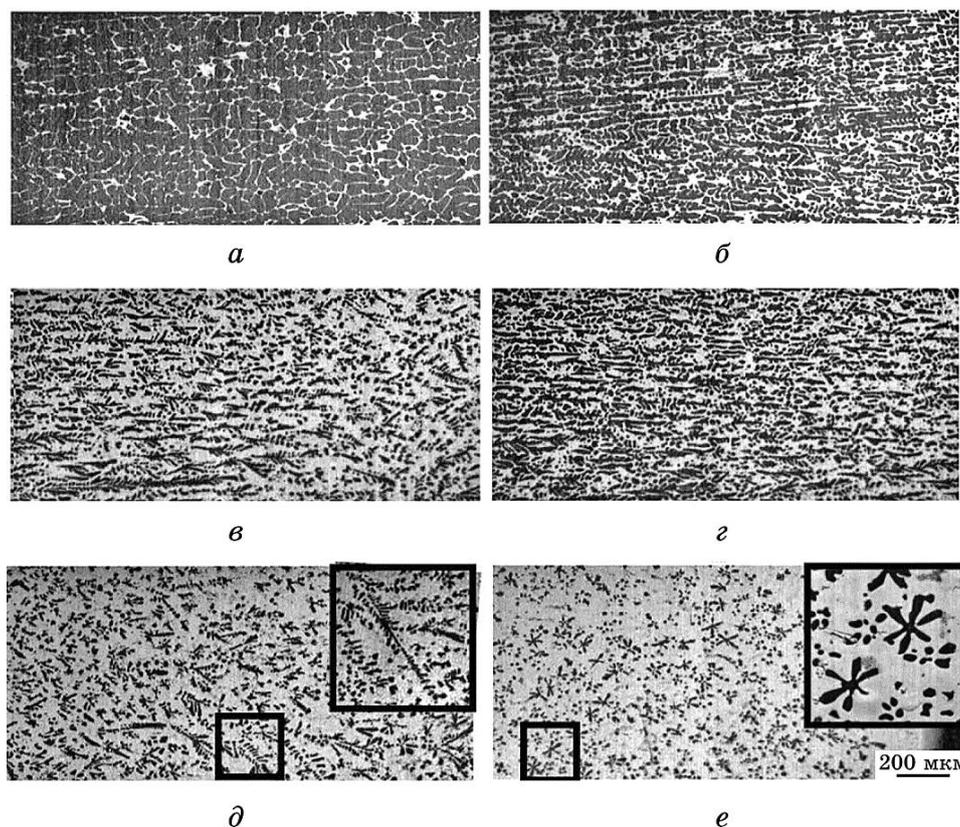


Рис. 6. Морфология образца Al–Sn. Рост осуществлялся справа налево: структура образца изменяется по мере продвижения в область олова (*a–e*). На врезках области, выделенные малыми квадратами, показаны с большим увеличением.

Fig. 6. Morphology of sample of pair Al–Sn changed consistently from part with Al to part with Sn (see Fig. 3) (*a–e*). Growth was carried out from right to left. Great square inserts present enlarged areas marked by small squares.

рядке продвижения от алюминия к олову, полученные с помощью электронной микроскопии. В данном случае тёмные области — алюминий, светлые — олово, при этом металлы имеют концентрацию практически 100%. Следует отметить, что никакой заметной границы на месте стыка образцов обнаружено не было.

На рисунке 6, *a* видны столбчатые дендриты, которые утончаются по мере продвижения в сторону олова (рис. 6, *b*, *e*), при этом сплошность наблюдаемых структурных элементов уменьшается. В дальнейшем (рис. 6, *z*, *e*) имеет место смена направленной структуры на равноосную. Следует отметить, что для наблюдающихся на рис. 6, *d* дендритов боковые ветви составляют со стволом угол, отличный от 90° , чего не может быть при росте стволов и ветвей в направлении $\langle 100 \rangle$, а в области, практически прилегающей ко «дну» образца (рис. 6, *e*), наблюдаются кристаллы алюминия гексагональной формы. В принципе, из соображений кристаллографии такие кристаллы должны быть следствием роста в направлении $\langle 110 \rangle$. Наличие кристаллов алюминия у дна образца представляется не вполне понятным. Напомним, что алюминий в устройстве располагался поверх олова и рост более тугоплавких кристаллов алюминия происходил «сверху вниз». Таким образом, если иметь в виду, что плотность алюминия при температуре плавления состав-

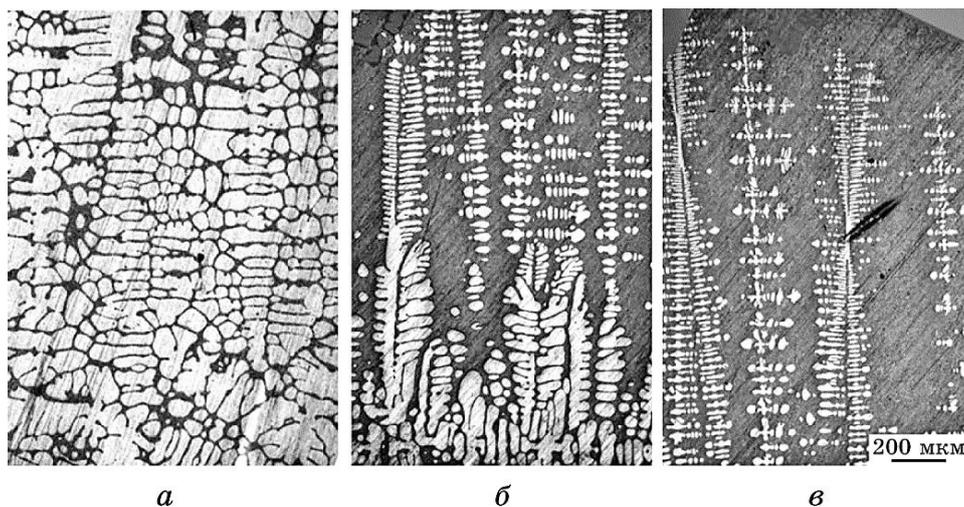


Рис. 7. Морфология образца Al–эвтектика Al–Si. Изменение структуры происходит по мере продвижения к эвтектической области (*a–e*). Рост осуществлялся снизу вверх.

Fig. 7. Morphology of sample of Al–eutectic Al–Si. Change of structure occurred along the pass to eutectic zone (*a–e*). Growth was carried out from bottom to top.

ляет порядка $2,4 \text{ г/см}^3$, а плотность расплава олова при 600°C — $6,7 \text{ г/см}^3$ [5], следовало бы ожидать «всплывания» кристаллов алюминия.

Наиболее простая ситуация имела место в образце Al–эвтектика Al–Si. Рисунок 7 демонстрирует эволюцию морфологии по мере продвижения фронта кристаллизации от области, богатой алюминием (рис. 7, а), в эвтектическую зону (рис. 7, в). Интересно отметить, что между «алюминиевой» и «эвтектической зоной» имела место достаточно резкая граница, чему свидетельством является скачкообразное увеличение дисперсности дендритов (рис. 7, б). Как свидетельствуют упомянутые выше рисунки, никаких изменений направления роста не происходило, и дендрит алюминия развивался в направлении $\langle 100 \rangle$ вплоть до остановки роста в зоне эвтектики.

4. ВЫВОДЫ

1. При направленном росте кристаллов алюминия в условиях больших концентрационных градиентов преимущественное направление роста может как изменяться, так и оставаться неизменным. Последнее имеет место для пары Al–эвтектика Al–Si.
2. Изменение направления роста кристаллов происходит либо путём смены объекта роста (Al–Zn), либо сопровождается переходом от направленного к равноосному росту (Al–Sn).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Sim, B. H. Choi, Y. S. Jang, J. M. Kim, and C. P. Hong, *ISIJ International*, **50**, No. 8: 1165 (2010).
2. M. C. Flemings, *Metallurgical Science and Technology*, **18**, No. 2: 3 (2000).
3. А. Г. Борисов, *Процессы литья*, № 5: 19 (2011).
4. T. Naxhimali, A. Karma, F. Gonzales, and M. Rappaz, *Nature Materials*, **5**: 660 (2006).
5. *Металлы: Справочник* (Ред. К. Дж. Смитлз) (Москва: Металлургия: 1980) (пер. с англ.).
6. Б. Чалмерс, *Теория затвердевания* (Москва: Металлургия: 1968).

REFERENCES

1. J. G. Sim, B. H. Choi, Y. S. Jang, J. M. Kim, and C. P. Hong, *ISIJ International*, **50**, No. 8: 1165 (2010).
2. M. C. Flemings, *Metallurgical Science and Technology*, **18**, No. 2: 3 (2000).
3. A. G. Borisov, *Protsessy Litya*, No. 5: 19 (2011) (in Russian).
4. T. Naxhimali, A. Karma, F. Gonzales, and M. Rappaz, *Nature Materials*, **5**:

660 (2006).

5. *Metally: Spravochnik* [Metals Reference Book] (Ed. C. J. Smithells) (Moscow: Metallurgiya: 1980) (Russian translation).
6. B. Chalmers, *Teoriya Zatverdevaniya* [Principles of Solidification] (Moscow: Metallurgiya: 1968) (Russian translation).