

*В.Е. Баженов, М.В. Пикунов*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДВОЙНОЙ ЭВТЕКТИКИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

**Аннотация.** В работе рассмотрен механизм изменения массы и состава фаз при равновесной кристаллизации эвтектических сплавов в трехкомпонентных системах. На примере модельной системы  $A-B-C$  показано, что равновесная кристаллизация двойных эвтектик в трехкомпонентных системах определяется «распадом» и «взаимодействием» подобно кристаллизации твердого раствора. Выяснено, что эвтектическое превращение имеет большую склонность к равновесной кристаллизации, так как процесс «распада» преобладает над процессом «взаимодействия». Выявленные закономерности были подтверждены при рассмотрении кристаллизации в реальной системе  $Al-Si-Cu$ .

**Ключевые слова:** эвтектическая кристаллизация, неравновесная кристаллизация, распад и взаимодействие,  $Al-Si-Cu$ , механизм кристаллизации.

## PECULIARITIES OF BINARY EUTECTIC'S CRYSTALLIZATION IN THREE-COMPONENT SYSTEM

**Abstract.** Considered mechanism of changing of mass and composition of phases at equilibrium solidification of binary eutectic alloys in three-component system. It is shown by way of  $A-B-C$  model system that equilibrium solidification of binary eutectics in three-component systems is defined by “decomposition” and “interaction” that is similar to crystallization of one solid solution. It was found out that eutectic transformation has more turn for equilibrium solidification because “decomposition” prevails over “interaction” process. Revealed regularities were approved at considering of  $Al-Si-Cu$  crystallization in reality.

**Keywords:** eutectic crystallization, nonequilibrium crystallization, decomposition and interaction,  $Al-Si-Cu$ , crystallization mechanism.

Механизм изменения состава и массы фаз позволяет более глубоко понять, каким образом происходит фазовое превращение. В работе [1] был рассмотрен механизм изменения массы и состава фаз при равновесной кристаллизации сплавов твердых растворов в двухкомпонентных и трехкомпонентных системах. Было выяснено, что равновесная кристаллизация сплавов твердых растворов, как в двойной, так и в тройной системе, складывается из двух параллельно идущих процессов, названных ранее «распадом» и «взаимодействием». Можно предположить, что кристаллизация двойной эвтектики в трехкомпонентной системе также идет как по механизму распада, вследствие чего из жидкости выпадают две разные твердые фазы, так и по механизму взаимодействия, поскольку равновесный состав обеих твердых фаз изменяется по ходу кристаллизации двойной эвтектики.

В настоящей работе рассматривается моновариантная эвтектическая реакция, которая реализуется в трехкомпонентной системе. Это превращение происходит в интервале температур и должно осуществляться, как предполагается, по двум параллельно идущим механизмам распада и взаимодействия.

Для того, чтобы выявить механизм кристаллизации сплавов твердых растворов, авторы работы [1] использовали ранее введенную специальную величину  $C_x$ , которая представляет собой состав вещества, переходящего из жидкости в твердую фазу [2]. Для описания

эвтектического превращения также можно использовать эту величину и рассмотреть ее изменение в зависимости от положения сплава на диаграмме состояния и хода кристаллизации этого сплава.

В САПР SolidWorks была построена трехмерная модель диаграммы состояния тройной системы  $A-B-C$ , проекция которой представлена на рис. 1. В этой системе имеются три моновариантные эвтектические превращения  $e_1(L + \alpha + \beta) - 75\% A + 25\% B$ ,  $e_2(L + \beta + \gamma) - 70\% B + 30\% C$ ,  $e_3(L + \alpha + \gamma) - 40\% A + 60\% C$  и одно невариантное эвтектическое превращение  $E(L + \alpha + \beta + \gamma) - 45,3\% A + 22,7\% B + 32\% C$ . Температуры плавления, компонентов:  $A - 850\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $B - 750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C - 650\text{ }^\circ\text{C}$ ; эвтектик:  $e_1 - 650\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $e_2 - 450\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $e_3 - 400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $E - 300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Рассмотрим нулевой ( $i=0$ ), первый ( $i=1$ ) и второй ( $i=2$ ) шаги равновесной кристаллизации сплава  $C_0$  (см. рис. 1). Этот сплав лежит на линии  $e_1 - E$ , поэтому в нем сразу кристаллизуется двойная эвтектика  $e_1(\alpha + \beta)$ . При температуре ликвидуса рассматриваемого сплава  $t^{i=0}$  ( $i$  – номер шага) жидкость будет иметь состав  $C_0$ , ее массовая доля равна 1. При понижении температуры до  $t^{i=1}$  жидкость состава  $C_0$  оказывается неравновесной и происходит ее распад с образованием новой жидкости состава  $C_L^{i=1}$  и двух твердых фаз  $\alpha$  и  $\beta$  состава  $C_\alpha^{i=1}$  и  $C_\beta^{i=1}$  соответственно. Массовые доли образовавшихся фаз определяются конодным треугольником  $C_L^{i=1} = 1 - C_\alpha^{i=1} = 1 - C_\beta^{i=1}$  по правилу рычага. На этом превращения пер-

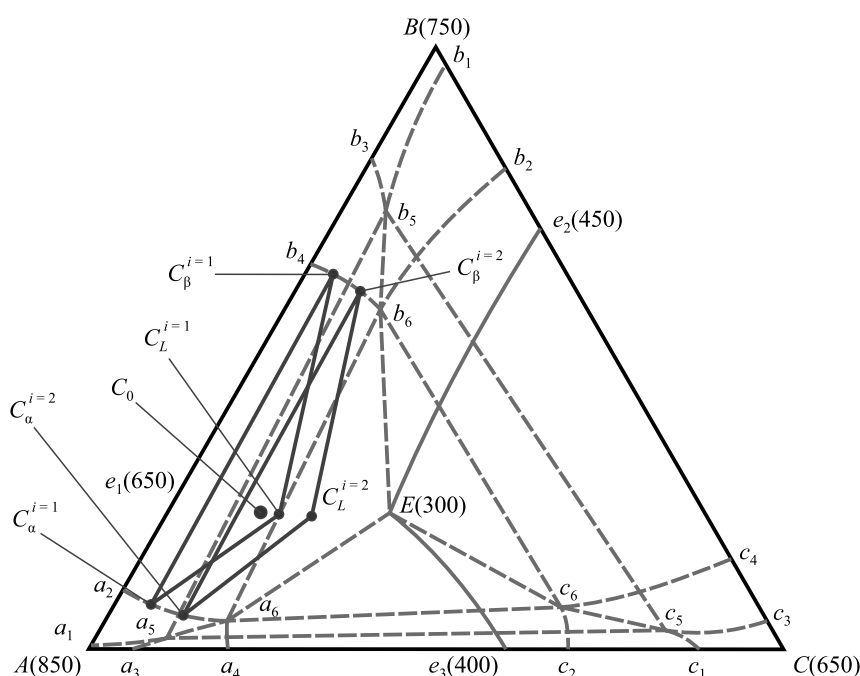


Рис. 1. Проекция трехкомпонентной диаграммы состояния системы  $A-B-C$  с невариантным эвтектическим превращением  $E(L + \alpha + \beta + \gamma)$

вого шага завершаются. При дальнейшем понижении температуры до  $t^{i=2}$  жидкость состава  $C_L^{i=1}$  оказывается неравновесной, так как находится внутри конодного треугольника  $C_L^{i=2} - C_\alpha^{i=2} - C_\beta^{i=2}$ . Она распадается на две твердые фазы  $C_\alpha^{i=2}$  и  $C_\beta^{i=2}$ , при этом жидкость приобретает равновесный для новой температуры состав  $C_L^{i=2}$ . Массовые доли фаз, как и на первом шаге, определяются правилом рычага. Однако на этом процесс не заканчивается, поскольку часть  $\alpha$ -фазы состава  $C_\alpha^{i=1}$  и часть  $\beta$ -фазы состава  $C_\beta^{i=1}$  являются неравновесными при данной температуре. Они должны изменить свой состав в соответствии с конодным треугольником  $C_L^{i=2} - C_\alpha^{i=2} - C_\beta^{i=2}$ . Это и есть процесс взаимодействия, который заключается в присоединении части жидкости состава  $C_L^{i=2}$  к прежде появившимся твердым фазам  $\alpha$  и  $\beta$ , имеющим состав  $C_\alpha^{i=1}$  и  $C_\beta^{i=1}$ . За счет этого состав этих твердых фаз изменяется и становится равным  $C_\alpha^{i=2}$  и  $C_\beta^{i=2}$  соответственно. В ходе процесса взаимодействия массовая доля жидкости уменьшается, а массовые доли фаз  $\alpha$  и  $\beta$  увеличиваются. По окончании процесса взаимодействия вся  $\alpha$ -фаза будет иметь состав  $C_\alpha^{i=2}$ ,  $\beta$ -фаза – состав  $C_\beta^{i=2}$ . Жидкость будет иметь состав  $C_L^{i=2}$ . На третьем и всех последующих шагах превращение будет складываться из описанных процессов распада и взаимодействия. Таков механизм равновесной кристаллизации двойной эвтектики  $e_1(\alpha + \beta)$ .

При неравновесной кристаллизации сплава  $C_0$  по модели Петрова-Шейля превращения на нулевом и первом шагах будут идентичны таковым при равновесной кристаллизации. Отличия начинаются со второго шага. Имевшаяся при температуре  $t^{i=1}$  жидкость состава  $C_L^{i=1}$  при температуре  $t^{i=2}$  становится неравновесной и из нее выпадают две твердые фазы состава  $C_\alpha^{i=2}$  и  $C_\beta^{i=2}$ , при этом масса жидкости уменьшается и она приобре-

тает равновесный для данной температуры состав  $C_L^{i=2}$ . При равновесной кристаллизации ранее образовавшиеся слои твердой фазы  $C_\alpha^{i=1}$  и  $C_\beta^{i=1}$  взаимодействовали с жидкостью и приобретали равновесный состав  $C_\alpha^{i=2}$  и  $C_\beta^{i=2}$ . Известно, что нарушение процесса равновесной кристаллизации сплава твердого раствора связано с невозможностью выравнивания состава ранее образовавшихся слоев твердой фазы вследствие очень незначительного диффузионного массопереноса в твердой фазе ( $D_{\text{тв}} \approx 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ ) в сравнении с массопереносом в жидкой фазе ( $D_{\text{ж}} \approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ). Поскольку процесс взаимодействия не происходит, состав ранее появившихся кристаллов  $\alpha$  и  $\beta$ -фазы останется неизменным –  $C_\alpha^{i=1}$  и  $C_\beta^{i=1}$ . Таким образом,  $\alpha$ -фаза будет состоять из слоев  $C_\alpha^{i=1}$  и  $C_\alpha^{i=2}$ , а  $\beta$ -фаза из слоев  $C_\beta^{i=1}$  и  $C_\beta^{i=2}$ . Состав жидкости будет тот же, что и при равновесной кристаллизации  $C_L^{i=2}$ , но массовая доля этой жидкости будет больше. На третьем и последующих шагах кристаллизация будет протекать также только путем распада.

Очевидно, чем большая массовая доля твердой фазы образуется по механизму распада, тем вероятнее, при прочих равных условиях, что кристаллизация сплава будет ближе к равновесной. И наоборот, чем большая массовая доля сплава образуется по механизму взаимодействия, кристаллизация такого сплава с большей вероятностью будет ближе к неравновесной. Нужно при этом иметь в виду, что в реальных условиях все сплавы кристаллизуются неравновесно.

Немаловажными для рассмотрения кристаллизации двойных эвтектик в тройных системах являются еще три показателя. Это состав вещества, уходящего из жидкости  $C_x^L$ , и составы вещества, присоединяющегося к  $\alpha$ -фазе –  $C_x^\alpha$  и к  $\beta$ -фазе –  $C_x^\beta$ . Ранее, а также в работе [1], было показано, что состав вещества, уходящего из жид-

кости и присоединяющегося к твердой фазе в каждый температурный момент, в сплавах твердых растворов в двойных и тройных системах изменяется, начиная от состава первых кристаллов твердой фазы и кончая составом последних капель жидкости. Величины  $C_x$  определяли для каждого шага расчета по уравнению

$$C_x = \frac{M^i C^i - M^{i-1} C^{i-1}}{M^i - M^{i-1}}, \quad (1)$$

где  $M^i$  и  $M^{i-1}$  – массовая доля фазы ( $\alpha$ ,  $\beta$  или  $L$ ) на текущем и предыдущем шагах;  $C^i$  и  $C^{i-1}$  – состав каждой из указанных фаз на текущем и предыдущем шагах.

В работе рассмотрена равновесная и неравновесная по Петрову-Шейлю кристаллизация двойной эвтектики в трех сплавах модельной системы  $A-B-C$  (рис. 2, табл. 1). Оценена также вероятность равновесного и неравновесного процесса. Необходимо отметить, что общая склонность сплава к неравновесной кристаллизации должна быть оценена обязательно с учетом кристаллизации первичного твердого раствора. В данной работе рассмотрено только эвтектическое превращение  $L \rightarrow \alpha + \beta$ .

Как видно, у всех трех представленных в табл. 1 сплавов – двойных эвтектик  $e_1(\alpha + \beta)$  величина  $M_{\text{расп}}$  превышает  $M_{\text{вз}}$ . Следовательно, для них вероятнее реальная

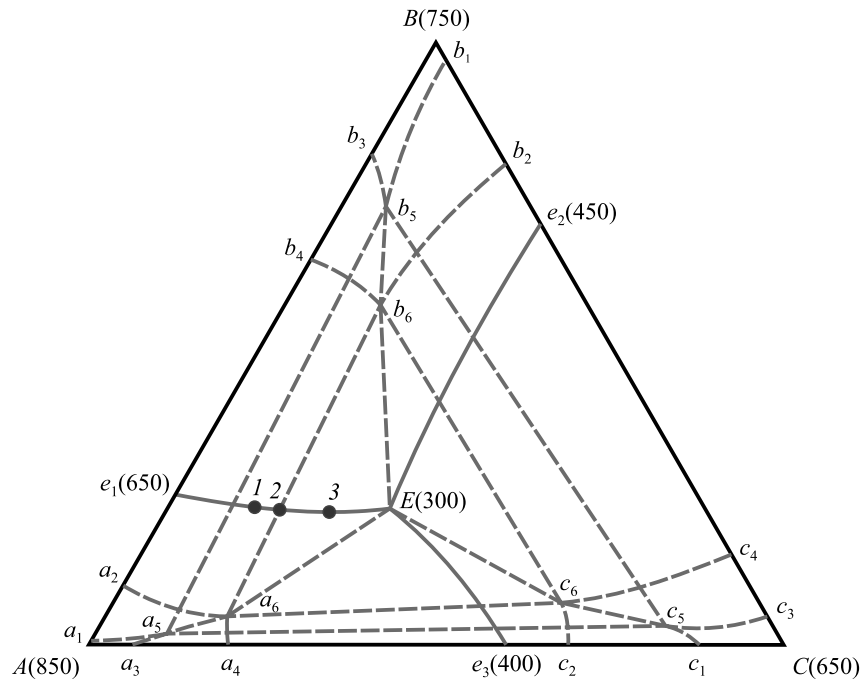


Рис. 2. Сплавы 1, 2, 3 в системе  $A-B-C$

Таблица 1

Показатели кристаллизации сплавов системы  $A-B-C$  (см. рис. 2)

		Состав сплава, % (по массе)		
		1 $A - 22,89 \ B - 12,50 \ C$	2 $A - 22,45 \ B - 16,34 \ C$	3 $A - 22,00 \ B - 23,50 \ C$
Равновесная кристаллизация	$M_{\text{расп}}^{e1}$ , массовая доля распада эвтектики $e_1(\alpha + \beta)$	0,614	0,570	0,405
	$M_{\text{вз}}^{e1}$ , массовая доля взаимодействия эвтектики $e_1(\alpha + \beta)$	0,386	0,430	0,140
	$M_{e1}^p$ , массовая доля эвтектики $e_1(\alpha + \beta)$	1,000	1,000	0,545
	$M_E^p$ , массовая доля эвтектики $E(\alpha + \beta + \gamma)$	0	0	0,455
	$t_L^p / t_C^p$ , °C	561/371	526/300	445/300
Неравновесная кристаллизация	$M_{e1}^n$ , массовая доля эвтектики $e_1(\alpha + \beta)$	0,774	0,669	0,424
	$M_E^n$ , массовая доля эвтектики $E(\alpha + \beta + \gamma)$	0,226	0,331	0,576
	$t_L^n / t_C^n$ , °C	561/300	526/300	445/300
	$\Delta M_{e1} = (M_{e1}^p - M_E^n)$ , убыль массовой доли эвтектики $e_1(\alpha + \beta)$	0,226	0,331	0,121

кристаллизация, более близкая к равновесной. Неравновесная кристаллизация по Петрову-Шейлю у всех сплавов сопровождается уменьшением массовой доли двойной эвтектики  $e_1(\alpha + \beta)$ , присущей равновесному процессу: для сплава 1 эта доля равна  $(1,000 - 0,774 = 0,226)$ , для сплава 2 –  $(1,000 - 0,669 = 0,331)$ , для сплава 3 –  $(0,545 - 0,424 = 0,121)$ .

В табл. 2 представлены более подробные сведения о равновесной кристаллизации сплава 2, имеющего состав, % (по массе):  $A - 22,45$   $B - 16,34$   $C$  (см. табл. 1). Шаг расчета по температуре составил  $5^\circ\text{C}$ , результаты расчета представлены выборочно через каждые  $25^\circ\text{C}$ . В табл. 2 указаны массовые доли всех трех равновесных фаз ( $M_L, M_\alpha, M_\beta$ ) и массовые доли двух твердых фаз  $\alpha$  и  $\beta$ , образовавшиеся за счет распада и взаимодействия ( $M_{\text{расп}}^\alpha, M_{\text{расп}}^\beta, M_{\text{вз}}^\alpha, M_{\text{вз}}^\beta$ ). Указано содержание двух ком-

понентов ( $A, B$ ) в перемещающемся веществе, уходящем из жидкости и приходящем в твердые фазы  $\alpha$  и  $\beta$  ( ${}^A C_x^L, {}^B C_x^L, {}^A C_x^\alpha, {}^B C_x^\alpha, {}^A C_x^\beta, {}^B C_x^\beta$ ).

Из табл. 2 видно, что в начальный период кристаллизации рассматриваемого сплава преобладает механизм распада. Так, при  $505^\circ\text{C}$  у  $\alpha$ -фазы  $M_{\text{расп}}^\alpha = 0,0234$ ,  $M_{\text{вз}}^\alpha = 0,0015$ , т.е.  $M_{\text{расп}}^\alpha$  превышает  $M_{\text{вз}}^\alpha$  в  $0,0234/0,0015 = 15,6$  раз. При  $405^\circ\text{C}$  обе величины практически сравниваются –  $M_{\text{расп}}^\alpha = 0,0057$ ,  $M_{\text{вз}}^\alpha = 0,0060$ . У  $\beta$ -фазы при  $505^\circ\text{C}$   $M_{\text{расп}}^\beta = 0,0099$ ,  $M_{\text{вз}}^\beta = 0,0009$  т.е.  $M_{\text{расп}}^\beta$  превышает  $M_{\text{вз}}^\beta$  в  $0,0099/0,0009 = 11$  раз. При  $430^\circ\text{C}$  эти величины одинаковы:  $M_{\text{расп}}^\beta = 0,0034$ ,  $M_{\text{вз}}^\beta = 0,0034$ . При понижении температуры у обеих фаз  $M_{\text{вз}}$  увеличивается. У  $\alpha$ -фазы при  $300^\circ\text{C}$   $M_{\text{вз}}^\alpha = 0,0100$ ,  $M_{\text{расп}}^\alpha = 0,0002$ , т.е. доля взаимодействия превышает долю распада в  $0,0100/0,0002 = 50$  раз. У  $\beta$ -фазы при

Таблица 2

Показатели равновесной кристаллизации сплава, содержащего, % (по массе):  
 $A - 61,21$ ;  $B - 22,45$ ;  $C - 16,34$  (сплав 2 в табл. 1)

Температура, $^\circ\text{C}$	Массовая доля фаз $M_L, M_\alpha, M_\beta$ и содержание компонентов $A$ и $B$ в каждой фазе ( $L, \alpha, \beta$ )			Величины $M_{\text{расп}}^{\alpha, \beta}$ и $M_{\text{вз}}^{\alpha, \beta}$ фаз $\alpha$ и $\beta$		Содержание компонентов $A$ и $B$ в переходящем веществе ( $C_x^{L, \alpha, \beta}$ ) для фаз $L, \alpha$ и $\beta$		
	$M_L / {}^A C_x^L / {}^B C_x^L$	$M_\alpha / {}^A C_x^\alpha / {}^B C_x^\alpha$	$M_\beta / {}^A C_x^\beta / {}^B C_x^\beta$	$i M_{\text{расп}}^\alpha / i M_{\text{расп}}^\beta$	$i M_{\text{вз}}^\alpha / i M_{\text{вз}}^\beta$	${}^A C_x^L / {}^B C_x^L$	${}^A C_x^\alpha / {}^B C_x^\alpha$	${}^A C_x^\beta / {}^B C_x^\beta$
525,9	1,00 61,2 22,4	0 87,4 7,5	0 33,3 62,0	0/ 0	0/ 0	0/ 0	0/ 0	0/ 0
505	0,84 59,3 22,3	0,12 86,7 7,1	0,05 32,9 61,6	0,0234/ 0,0099	0,0015/ 0,0009	70,0 23,2	86,2 6,8	32,5 61,3
480	0,68 57,2 22,1	0,22 85,9 6,7	0,10 32,4 61,1	0,0160/ 0,0068	0,0031/ 0,0019	67,7 22,8	84,1 5,9	31,5 60,0
455	0,56 55,3 22,0	0,31 85,0 6,3	0,14 32,0 60,6	0,0112/ 0,0048	0,0042/ 0,0027	65,0 22,3	81,6 4,9	30,5 58,6
430	0,45 53,4 22,0	0,38 84,1 6,0	0,17 31,5 60,0	0,0080/ 0,0034	0,0052/ 0,0034	62,0 22,0	78,6 4,1	29,6 57,1
405	0,36 51,7 22,0	0,44 83,0 5,6	0,20 31,1 59,4	0,0057/ 0,0024	0,0060/ 0,0040	58,8 21,8	75,2 3,4	28,8 55,6
380	0,27 50,0 22,1	0,49 81,9 5,4	0,23 30,8 58,7	0,0039/ 0,0016	0,0069/ 0,0047	55,5 21,8	71,5 2,8	28,2 54,0
355	0,19 48,5 22,2	0,55 80,7 5,1	0,27 30,4 58,1	0,0025/ 0,0010	0,0078/ 0,0055	52,2 21,9	67,7 2,5	27,8 52,6
330	0,10 47,0 22,4	0,60 79,4 4,9	0,30 30,1 57,4	0,0014/ 0,0006	0,0087/ 0,0063	49,1 22,1	63,8 2,3	27,5 51,2
300	0,00 45,3 22,7	0,66 77,7 4,6	0,34 29,8 56,5	0,0002/ $7,4 \cdot 10^{-5}$	0,0100/ 0,0075	45,6 22,6	59,3 2,3	27,3 49,8

300 °С доля взаимодействия превышает долю распада в  $0,0075/(7,4 \cdot 10^{-5}) = 100$  раз.

Таким образом можно отметить, что если в общем для сплава 2 вероятнее реальная кристаллизация, более близкая к равновесной, как это было показано ранее в табл. 1, в начале процесса кристаллизации это действительно так. Однако в конечный период реальная кристаллизация становится более вероятной как неравновесная, поскольку  $M_{вз}$  превышает  $M_{расп}$  в десятки раз для обеих твердых фаз  $\alpha$  и  $\beta$ .

Состав вещества, уходящего из жидкости ( $C_x^L$ ,  $C_x^B$ ) и приходящего в твердые фазы ( $C_x^\alpha$ ,  $C_x^\beta$  и  $C_x^L$ ,  $C_x^B$ ), для рассматриваемого сплава можно видеть на проекции диаграммы состояния  $A-B-C$  (рис. 3, а). Пространственное изображение этих кривых представлено на рис. 3, б. Кривая изменения состава вещества, уходящего из жидкой фазы, для сплава 2 начинается в точке  $d$  и заканчивается в точке тройной эвтектики  $E$ . Черными пунктирными линиями обозначен конодный треугольник  $f-2-k$  при температуре ликвидуса сплава 2. Точка  $d$  лежит на поверхности окончания кристаллизации двойной эвтектики  $e_1(\alpha+\beta)$ , ограниченной точками  $a_2-a_6-b_4-b_6$ .

Целесообразно сопоставить процессы, происходящие в сплавах рассматриваемой эвтектической системы с теми, которые имеют место в сплавах системы тройных твердых растворов [1]. Там состав уходящего из жидкости и присоединяющегося к твердой фазе вещества лежит на поверхности солидуса системы и в самом начале кристаллизации равен составу первых кристаллов твердой фазы. Здесь, в системе с эвтектическими превращениями, при кристаллизации моновариантной эвтектики  $e_1$  состав вещества, уходящего из жидкости в начале процесса, также совпадает с составом образующейся твердой фазы. Из рис. 3, а видно, что  $M_\alpha = kd/kf = 0,705$  и при температуре 505 °С можно получить примерно то же количество  $\alpha$ -фазы  $M_\alpha/(M_\alpha + M_\beta) = 0,12/(0,12 + 0,05) = 0,706$  (см. табл. 2). При понижении температуры ниже ликвидуса сплава кривая  $C_x^\alpha$  переходит внутрь области кристаллизации двойной эвтектики  $e_1(\alpha+\beta)$ . Это хорошо видно на пространственной диаграмме (рис. 3, б). В конце процесса состав жидкости приходит в точку кристаллизации тройной эвтектики  $E$ , что схоже с процессом, происходящим в системе с тройным твердым раствором, где состав переходящего вещества совпадает с составом последних капель жидкой фазы.

Состав вещества, присоединяющегося к кристаллам твердым фазам  $\alpha$  и  $\beta$ , представлен на рис. 3, а. Состав вещества, присоединяющегося к кристаллам  $\alpha$ -фазы, изменяется по кривой  $fg$ . В начале процесса он соответствует составу кристаллов  $\alpha$ -фазы на начальном шаге (точка  $f$ ), по ходу превращения состав  $C_x^\alpha$  все больше отличается от состава  $C_\alpha$  (см. табл. 2) и в конце превращения попадает в область фаз  $\alpha + \gamma$  (точка  $g$ ).

Состав вещества, присоединяющегося к кристаллам  $\beta$ -фазы, изменяется по кривой  $kn$ . В начале процесса он

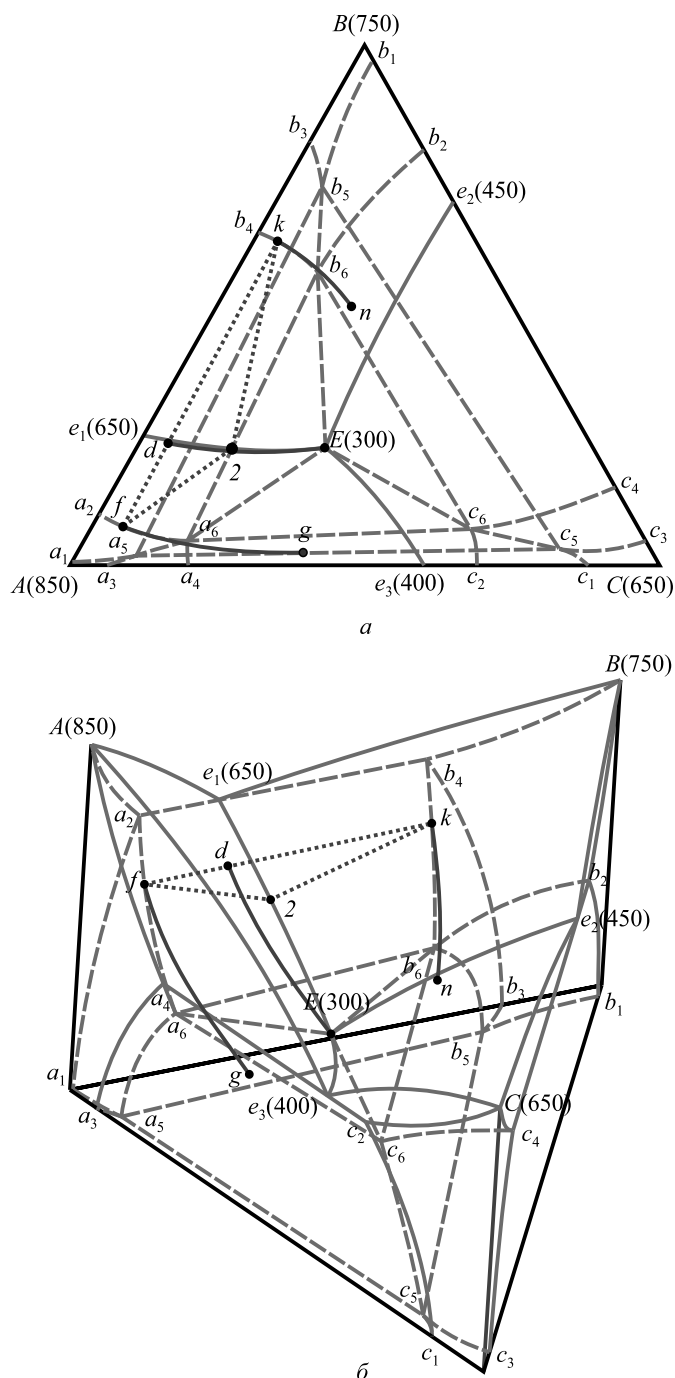


Рис. 3. Кривые  $C_x^L$ ,  $C_x^\alpha$ ,  $C_x^\beta$  для сплава 2 ( $A - 22,45$   $B - 16,34$   $C$ ) (рис. 1, табл. 1) на проекции (а) и в объемной модели (б) диаграммы состояния системы  $A-B-C$

соответствует составу кристаллов  $\beta$ -фазы на начальном шаге (точка  $k$ ), по ходу превращения состав  $C_x^\beta$  все больше отличается от состава  $C_\beta$  (см. табл. 2) и в конце превращения попадает в область фаз  $\beta + \gamma$  (точка  $n$ ). Важно отметить, что нахождение кривых изменения состава переходящего вещества  $C_x^\alpha$  и  $C_x^\beta$  в других фазовых областях диаграммы несколько не противоречит достижению фазового равновесия в данной системе. Условием трехфазного равновесия фаз  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $L$  является нахождение составов фаз  $C_\alpha$ ,  $C_\beta$ ,  $C_L$  на конодном треу-



гольнике при данной температуре, оно достигается перемещением компонентов в пропорциях, описываемых линиями  $C_x^\alpha$ ,  $C_x^\beta$  и  $C_x^L$ .

Рассмотрена кристаллизация сплавов – двойных эвтектик в системе Al–Si–Cu (рис. 4). Для расчетов использовали программу Thermo-Calc. Использовали термодинамическую базу TTA15. Расчет в программе Thermo-Calc осуществляется CALPHAD-методом. Рассматривались моновариантные эвтектические превращения  $e_1[L + (Al) + (Si)] - 87,5\% \text{ Al} + 12,5\% \text{ Si}$ ,  $e_2[L + (Al) + \theta] - 66,8\% \text{ Al} + 33,2\% \text{ Cu}$ , и инвариантное эвтектическое превращение  $E[L + (Al) + \theta + (Si)] - 67,3\% \text{ Al} + 5,4\% \text{ Si} + 27,3\% \text{ Cu}$ . Расчеты производились для четырех сплавов (1–4) двойных эвтектик (Al) +  $\theta$  (аналоги сплавов модельной системы A–B–C) и пяти сплавов (5–9) – двойных эвтектик (Al) + (Si). Результаты по первым четырем сплавам представлены в табл. 3.

Как можно видеть по данным табл. 3, для всех четырех сплавов вероятнее реальная кристаллизация, более близкая к равновесной, поскольку у них  $M_{\text{расп}}$  в 3–5 раз превышает  $M_{\text{вз}}$ . Однако, по аналогии со сплавом 2 модельной системы A–B–C, можно предполагать, что к концу процесса кристаллизации будет резко усиливаться вероятность неравновесного процесса.

В табл. 4 приведены показатели кристаллизации двойной эвтектики [(Al) + (Si)] системы Al–Si–Cu.

Для всех пяти сплавов, рассмотренных в табл. 4 и являющихся двойными эвтектиками [(Al) + (Si)],  $M_{\text{расп}}$

в несколько раз превышает  $M_{\text{вз}}$ , так что нужно считать, что реальная кристаллизация этих сплавов будет в целом ближе к равновесной, но, учитывая то, что установлено для двойной эвтектики в модельной системе A–B–C (см. табл. 2), следует ожидать, что вероятность неравновесного хода кристаллизации резко возрастет к концу процесса, что и было подтверждено (см. далее).

Более подробный анализ равновесной кристаллизации был проведен для сплава 7 (табл. 5).

Рассматриваемый в табл. 5 сплав является двойной эвтектикой [(Al) + (Si)], равновесно кристаллизующейся в интервале 569 – 525 °С. В самом начале процесса равновесной кристаллизации при 564 °С, что на 5 °С ниже равновесного ликвидуса для фазы (Al),  $M_{\text{расп}} = 0,0424$ ,  $M_{\text{вз}} = 0,0049$ ; для фазы (Si)  $M_{\text{расп}} = 0,0052$ ,  $M_{\text{вз}} = 0,0005$ , т.е. для обеих твердых фаз  $M_{\text{расп}}$  примерно в 10 раз превышает  $M_{\text{вз}}$ . Это позволяет утверждать, что в данный температурный период реальная кристаллизация будет более вероятна как равновесная. При 545 – 540 °С величины  $M_{\text{расп}}$  и  $M_{\text{вз}}$  сравниваются, и при более низких температурах вплоть до 525 °С величина  $M_{\text{вз}}$  превышает  $M_{\text{расп}}$  в несколько десятков раз. Следовательно, реальная кристаллизация должна быть близкой к неравновесной, описываемой моделью Петрова-Шейля.

В табл. 5 имеется очень интересный и существенный для равновесной кристаллизации факт. В составе переходящего вещества в фазу (Al) во всем температурном интервале кристаллизации от 569 до 525 °С содержание алюминия монотонно снижается от 96,7 до 71,9 % ( по

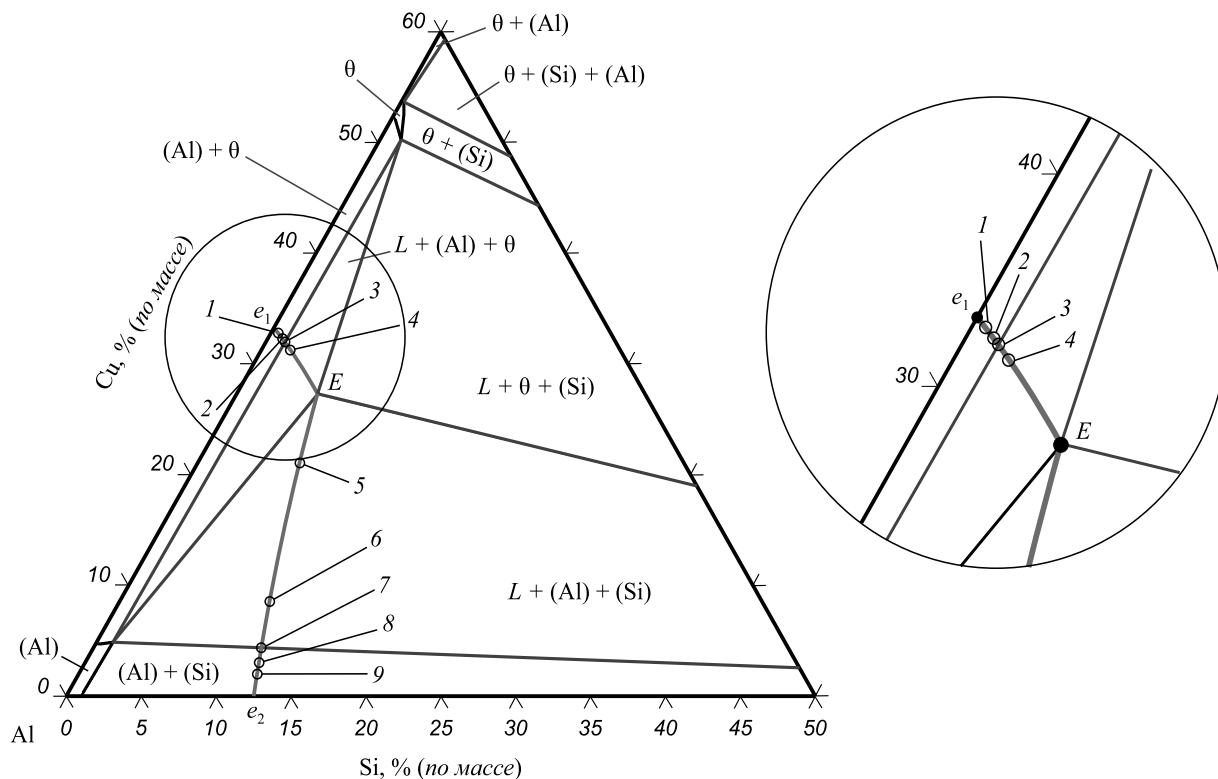


Рис. 4. Изотермическое сечение диаграммы состояния Al–Si–Cu при 525 °С с нанесенными эвтектическими политермами превращений  $L + (Al) + (Si)$  и  $L + (Al) + \theta$

Таблица 3

**Показатели кристаллизации двойной эвтектики [(Al) +  $\theta$ ]  
системы Al–Si–Cu (см. рис. 4)**

		Состав сплава, % (по массе)			
		1 Al – 0,5 Si – 32,7 Cu	2 Al – 1,0 Si – 32,2 Cu	3 Al – 1,3 Si – 31,9 Cu	4 Al – 1,9 Si – 31,2 Cu
Равно- весная кристал- лизация	$M_{\text{расп}}^{e1}$ , массовая доля распада эвтектики $e_1[(\text{Al}) + \theta]$	0,793	0,790	0,783	0,713
	$M_{\text{вз}}^{e1}$ , массовая доля взаимодействия эвтектики $e_1[(\text{Al}) + \theta]$	0,207	0,210	0,217	0,128
	$M_{e1}^p$ , массовая доля эвтектики $e_1[(\text{Al}) + \theta]$	1,000	1,000	1,000	0,841
	$M_E^p$ , массовая доля эвтек- тики $E[(\text{Al}) + \theta + (\text{Si})]$	0,000	0,000	0,000	0,159
	$t_{\text{л}}^p / t_{\text{с}}^p$ , °C	546/539	544/530	542/525	540/525
Нерав- новесная кристал- лизация	$M_{e1}^n$ , массовая доля эвтектики $e_1[(\text{Al}) + \theta]$	0,959	0,894	0,851	0,743
	$M_E^u$ , массовая доля эвтек- тики $E[(\text{Al}) + \theta + (\text{Si})]$	0,041	0,106	0,149	0,257
	$t_{\text{л}}^n / t_{\text{с}}^n$ , °C	546/525	544/525	542/525	540/525
	$\Delta M_{e1} = (M_{e1}^p - M_E^u)$ , убыль массовой доли эвтектики $e_1[(\text{Al}) + \theta]$	0,041	0,106	0,149	0,098

Таблица 4

**Показатели кристаллизации двойной эвтектики [(Al)+(Si)]  
системы Al–Si–Cu (см. рис. 4)**

		Состав сплава, % (по массе)				
		5 Al – 6,8 Si – 21,0 Cu	6 Al – 10,0 Si – 8,5 Cu	7 Al – 11,2 Si – 4,4 Cu	8 Al – 11,6 Si – 3,0 Cu	9 Al – 11,9 Si – 2,0 Cu
Равно- весная кристал- лизация	$M_{\text{расп}}^{e2}$ , массовая доля распада эвтектики $e_2[(\text{Al}) + (\text{Si})]$	0,264	0,720	0,829	0,835	0,839
	$M_{\text{вз}}^{e2}$ , массовая доля взаимо- действия эвтектики $e_2[(\text{Al}) + (\text{Si})]$	0,009	0,092	0,171	0,165	0,161
	$M_{e2}^p$ , массовая доля эвтектики $e_2[(\text{Al}) + (\text{Si})]$	0,273	0,812	1,000	1,000	1,000
	$M_E^p$ , массовая доля эвтек- тики $E[(\text{Al}) + \theta + (\text{Si})]$	0,727	0,188	0,000	0,000	0,000
	$t_{\text{л}}^p / t_{\text{с}}^p$ , °C	540/525	562/525	569/525	572/540	574/553
Нерав- новесная кристал- лизация	$M_{e2}^n$ , массовая доля эвтектики $e_2[(\text{Al}) + (\text{Si})]$	0,267	0,742	0,882	0,924	0,953
	$M_E^u$ , массовая доля эвтек- тики $E[(\text{Al}) + \theta + (\text{Si})]$	0,733	0,258	0,118	0,076	0,047
	$t_{\text{л}}^n / t_{\text{с}}^n$ , °C	540/525	562/525	569/525	572/525	574/525
	$\Delta M_{e2} = (M_{e2}^p - M_E^u)$ , убыль массовой доли эвтектики $e_2[(\text{Al}) + (\text{Si})]$	0,006	0,070	0,118	0,076	0,047

Таблица 5

Показатели равновесной кристаллизации сплава, содержащего, % (по массе):  
Al – 11,2 % Si – 4,4 % Cu (сплав 7 в табл. 4)

Температура, °C	Массовая доля фаз $M_L$ , $M_{(Al)}$ , $M_{(Si)}$ и содержание компонентов Al и Si в каждой фазе [L, (Al), (Si)], % (по массе)			Величины $M_{расп}^{(Al), (Si)}$ и $M_{вз}^{(Al), (Si)}$ фаз (Al) и (Si)		Содержание компонентов Al и Si в переходящем веществе ( $C_x^{L, (Al), (Si)}$ ), % (по массе) для фаз L, (Al) и (Si)		
	$\frac{M_L}{AlC_L / SiC_L}$	$\frac{M_{(Al)}}{AlC_{(Al)} / SiC_{(Al)}}$	$\frac{M_{(Si)}}{AlC_{(Si)} / SiC_{(Si)}}$	$\frac{iM_{расп}^{(Al)}}{iM_{расп}^{(Si)}}$	$\frac{iM_{вз}^{(Al)}}{iM_{вз}^{(Si)}}$	$\frac{AlC_x^L}{SiC_x^L}$	$\frac{AlC_x^{(Al)}}{SiC_x^{(Al)}}$	$\frac{AlC_x^{(Si)}}{SiC_x^{(Si)}}$
569	1,00 84,4 11,2	0 97,0 1,5	0 0 100,0	0/ 0	0/ 0	0/ 0	0/ 0	0/ 0
564	0,485 51,9 10,2	0,459 97,4 1,4	0,055 0 100,0	0,0424/ 0,0052	0,0049/ 0,0005	86,3 11,9	96,7 1,4	0 100,0
559	0,310 79,8 9,4	0,616 97,0 1,4	0,074 0 100,0	0,0188/ 0,0022	0,0051/ 0,0005	85,2 11,4	95,0 1,2	0 100,0
554	0,212 77,7 8,6	0,704 96,6 1,3	0,084 0 100,0	0,0097/ 0,0011	0,0047/ 0,0004	83,6 10,7	92,8 0,9	0 100,0
549	0,149 75,6 7,9	0,761 96,2 1,3	0,090 0 100,0	0,0054/ 0,0006	0,0044/ 0,0004	81,6 9,9	90,0 0,6	0 100,0
545	0,113 74,0 7,4	0,794 95,9 1,3	0,093 0 100,0	0,0035/ 0,0004	0,0042/ 0,0003	79,6 9,2	87,3 0,4	0 100,0
540	0,077 72,2 6,8	0,827 95,4 1,2	0,096 0 100,0	0,0020/ 0,0002	0,0040/ 0,0003	76,8 8,2	83,7 0,1	0 100,0
535	0,048 70,4 6,3	0,854 95,0 1,2	0,098 0 100,0	0,0011/ 0,0001	0,0039/ 0,0003	73,8 7,3	79,7 –0,2	0 100,0
530	0,023 68,8 5,8	0,877 94,5 1,1	0,100 0 100,0	0,0005/ $4,9 \cdot 10^{-5}$	0,0040/ 0,0003	70,6 6,3	75,7 –0,4	0 100,0
525	0 67,3 5,4	0,898 94,0 1,1	0,102 0 100,0	$4,9 \cdot 10^{-5}$ / $5,1 \cdot 10^{-6}$	0,0034/ 0,0002	67,6 5,5	71,9 –0,5	0 100,0

массе). Содержание же кремния в переходящем веществе также снижается от 1,4 до 0,1 % (по массе) при 540 °C. Однако при 535, 530, 525 °C эта величина оказывается отрицательной. Как было установлено ранее [3], это означает, что кремний, до этого перемещавшийся в фазу (Al), при указанных температурах перемещается в противоположном направлении – из фазы (Al).

**Выводы.** Равновесная кристаллизация двойных эвтектик в трехкомпонентных системах определяется «распадом» и «взаимодействием» подобно кристаллизации твердого раствора.

Эвтектическое превращение, происходящее в сплавах без первичных кристаллов, в общем имеет большую склонность к равновесной кристаллизации, так как  $M_{расп} \gg M_{вз}$ , т.е. процесс «распада» преобладает над

процессом взаимодействия. Однако это преобладание характерно для верхней части температурного интервала кристаллизации. В нижней части температурного интервала наблюдается обратное соотношение  $M_{вз} \gg M_{расп}$  и реальная кристаллизация должна заканчиваться как довольно близкая к модели Петрова-Шейля.

Составы вещества, уходящего из жидкой фазы  $C_x^L$ , и составы вещества, присоединяющегося отдельно к каждой фазовой составляющей эвтектики  $C_x^\alpha$  и  $C_x^\beta$ , как и в случае кристаллизации твердых растворов, весьма далеки от равновесных составов фаз L,  $\alpha$ ,  $\beta$ .

Расчеты показали, что при равновесной кристаллизации сплава Al – 11,2 % Si – 4,4 % Cu, являющегося двойной эвтектикой (Al) + (Si), в интервале 569 – 540 °C кремний из жидкости переходит в фазу (Al), а в интер-



вале 540 – 525 °С кремний перемещается в обратном направлении, из фазы (Al).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пикун М.В., Баженов В.Е. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 11. С. 3 – 12.

2. Пикун М.В., Беляев И.В., Сидоров Е.В. Кристаллизация сплавов и направленное затвердевание отливок. – Владимир: ВлГУ, 2002. – 214 с.
3. Баженов В.Е., Пикун М.В. // Физика металлов и материаловедение. 2013. Т. 114. № 3. С. 1 – 7.

© 2013 г. В.Е. Баженов, М.В. Пикун  
Поступила 22 ноября 2012 г.

УДК 621.791

**В.А. Коротков**

Нижнетагильский технологический институт (филиал) Уральского федерального университета

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ТВЕРДЫХ НАПЛАВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ

**Аннотация.** Исследована в производственных условиях износостойкость деталей с твердой наплавкой при различных видах абразивного воздействия.

**Ключевые слова:** наплавка, износостойкость.

## INDUSTRIAL CONDITIONS HARD FACED SOLID MATERIALS WEAR RESISTANCE STUDY

**Abstract.** Investigated in a production environment durability of parts, hard faced with different types of abrasion.

**Keywords:** surfacing, wear.

Исследование износостойких наплавочных материалов принято проводить в лабораторных условиях на специальных машинах (устройствах), воспроизводящих условия изнашивания. Результаты производственных испытаний в этих случаях рассматриваются как доказательства достоверности лабораторных исследований. Но при переходе из лаборатории в производство изменению в той или иной мере подвержены и условия изнашивания, и условия наплавки испытываемых поверхностей. Как следствие, результаты могут существенно отличаться. Например, в работе [1] показано, что коэффициент износостойкости плужных лемехов, наплавленных сплавом 500X38CGH, в зависимости от обрабатываемой почвы изменяется от 1,5 до 8,0. В связи с этим сведения об износостойкости в производственных условиях можно расценивать как самостоятельный научный результат. В настоящей работе приводятся данные об износостойкости наплавленных деталей горно-металлургического оборудования, полученные при испытаниях в производственных условиях.

### Наплавленный металл

Твердые наплавочные материалы преимущественно представляют собой высокохромистые стали и чугуны [1, 2]. Высокую износостойкость им обеспечивают твердые карбиды хрома, образующиеся в количестве 10 – 30 % из расплава в процессе кристаллизации. На-

пример, порошковые проволоки и лента: ПП-АН125 (190X17Г1С1Т), ПП-АН103 (170X12М), ПЛ-АН101 (300X25Н3С3). Для увеличения износостойкости, за счет создания в структуре более твердых, чем карбиды хрома, боридов, высокохромистую сталь легируют бором: ПП-Нп-80X20РЗ, а для работы с ударами при пониженных температурах – ниобием: ПП-Нп-350X10Б8Т2.

В 70-х годах прошлого века в Уральском политехническом институте был разработан новый тип твердого наплавочного материала (70X4М4Г2ФТР) с пониженным содержанием хрома и дополнительным легированием Мо, Ti, В, V. Это измельчило упрочняющую фазу, поскольку вместо крупных литых карбидов хрома появились дисперсные карбобориды и сложные карбиды, прочно удерживающиеся в износостойкой аустенитно-мартенситной матрице [3]. На рис. 1 показано структурное отличие нового сплава от наиболее твердой наплавки ПП-АН170. В настоящее время он под различными марками выпускается в России (ПП-ПМ 41, ПП-3СМ022) и в Украине (ПП-ВелТек620Н).

С 90-х годов на постсоветском пространстве активно продвигаются наплавочные материалы от западных производителей. Анализ показал, что они во многом аналогичны советским, тем не менее, некоторые из них были использованы в производственных испытаниях: ПП-80/3/D (60 % карбидов хрома в оболочке из аустенитной стали) и ПП-НС 333 (350X32С с легированием для создания вязкой аустенитно-мартенситной матрицы) [4].