

ПРОМЯНА НА СТРУКТУРАТА ПРИ НАНО-МИКРОКРИСТАЛНИ AlSiFeSb СПЛАВИ В ПРОЦЕСА НА ТЕРМИЧНО ОБРАБОТВАНЕ

Никола Стойчев, Мария Лазарова, Светлана Янева

Институт по металознание – Българска академия на науките

Abstract: *The influence of antimony on the structure of microcrystalline Al-Si-Fe alloys was studied by differential scanning calorimetry (DSC). It was found that during heating the structure development proceeds in two different temperature intervals: first with decomposition of supersaturated Al-solid solution and growth of secondary Si phase (activation energy in-between 71.5 and 114 kJ/mol) and second temperature interval where the decomposition of supersaturated Al-matrix causes growth of intermetallic phases with activation energy in-between 232 and 247 kJ/mol. Sb additions influence these two structure changes. Sb addition 0.6wt% doesn't influence the beginning of these two processes. Increase of Sb concentration up to 1.0 wt.% causes the increase of heat evolution by the growth of intermetallics AlFeSi and AlSb and shifts the start of the process to higher temperatures.*

Резюме: *Чрез диференциална сканираща калориметрия (DSC) е изследвано влиянието на добавки от Sb върху структурата на микрокристални Al-Si сплави, съдържащи Fe. Показано е, че при нагряване изменението на бързозатвърдялата структура протича в два последователни етапа: разпадане на преситения алуминиев твърд разтвор с образуване на вторична Si-фаза с активизираща енергия от 71.5 до 114 kJ/mol и процес на образуване на интерметални фази (AlFeSi и AlSb) с активизираща енергия от 232 до 247 kJ/mol. Намерено е, че добавката на Sb влияе различно върху тези два етапа. В концентрации до 0.6 тегл.% антимоът не влияе върху температурата на начало на образуване както на силициевата така и на интерметалните фази. Повишаването на концентрацията на антимона до 1 тегл.% не влияе забележимо върху процеса на отделяне на Si-фаза. Същевременно тази висока концентрация Sb повишава значително и топлинния ефект от образуване на фазите AlFeSi и AlSb и измества към по-високи стойности началната им температура на отделяне.*

Увод

Механичните и експлоатационни качества на алуминиево-силициевите сплави се определят от методите на получаване и от последвалата термична и термо-механична обработка. Изситняването на структурата, при намаляване размерите на зърната, както и понижена сегрегация на компонентите, води до съществено подобряване на свойствата на сплавите [1]. Това се постига чрез методи за бързо затвърдяване (БЗ) от стопилка като леене в плосък поток (PFC) [2,3]. При този метод се получават нано-микрокристални ленти. Наред с изситняване на структурата и същественото намаление на сегрегацията е налице повишена надравновесна концентрация на легиращите елементи в алуминиевата матрица [1,5]. Скорости на охлаждане на стопилката от порядъка на 10^6 K/s, постигнати с метода PFC, водят до високо преохлаждане на стопилката - $\Delta T \geq 100$ K [1,2]. Възможност за приложение на нано-микро кристалните сплави дава подходящо компактиране – например чрез гореща екструзия. При повишените температури, необходими за тази обработка, в сплавите протичат процеси на изменение на структурата, които определят свойствата на получаваните масивни изделия. Влиянието на легиращите и модифициращи елементи върху процесите, протичащи при повишени температури е от съществено значение, особено когато методите на бързо затвърдяване се използват за преработване на вторични сплави, съдържащи редица примеси.

Цел на настоящата работа е да се изследва влиянието на добавки от антимон – траен модификатор на Al-Si сплави върху процесите, които протичат при нагряване на нано-микрокристални образци.

Експериментална методика

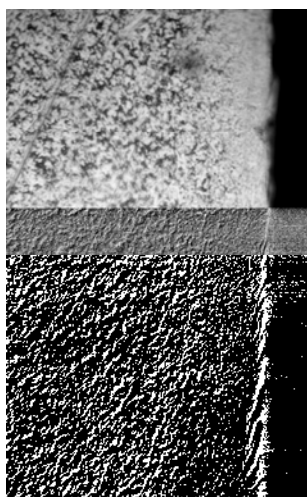
Бяха получени нано-микрокристални ленти от сплави със състав показан в Табл.1. Микрокристалните ленти с ширина 10mm и дебелина 40-80 μ m бяха получени при леене в плосък поток (PFC) върху бързовъртящ се меден диск с линейна скорост на охлаждащата повърхност 19 m/s, метод описан в предишни наши работи [3].

Таблица 1. Химичен състав на получените нано-микрокристални ленти

номер на сплавта	Si, тегл.%	Fe, тегл.%	Sb, тегл.%	Al тегл.%
1	12	2	0	до 100
2	11	0.39	0.6	до 100
3	11	0.2	1	до 100

Фазовите промени бяха изследвани с помощта на диференциален сканиращ калориметър DSC – 402 Phoenix, с компютърна обработка на резултатите. Бяха определени начални температури, топлинни ефекти и активиращи енергии на процесите.

Опитни резултати и обсъждане

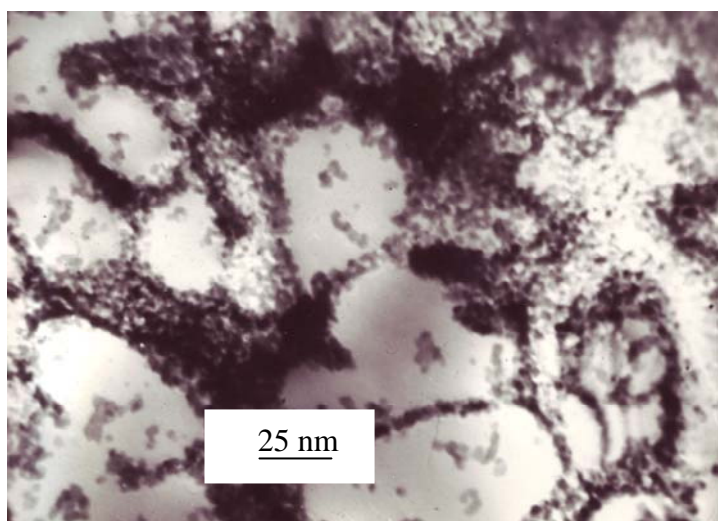


В неравновесните нано-микрокристални Al–Si сплави при нагряване се наблюдава промяна на структурата предимно поради разпадане на преситения Al-твърд разтвор. По пътя към равновесие от алуминиевата матрица се отделят пресищащите я елементи и се зараждат и нарастват фазите, съставляващи структурата на нано-микрокристалните ленти [5]. Тези процеси се фиксират на DSC кривите чрез появата на екзотермични пикове, на които се определят температура на начало на образуване на новите фази и топлината на образуването им. От мястото на екзотермичните пикове във функция от скоростта на нагряване по метода на Кисинджър [7] се изчисляват активиращи енергии на процесите. От количеството отделена топлина може да се съди за количествата новоотделени фази.

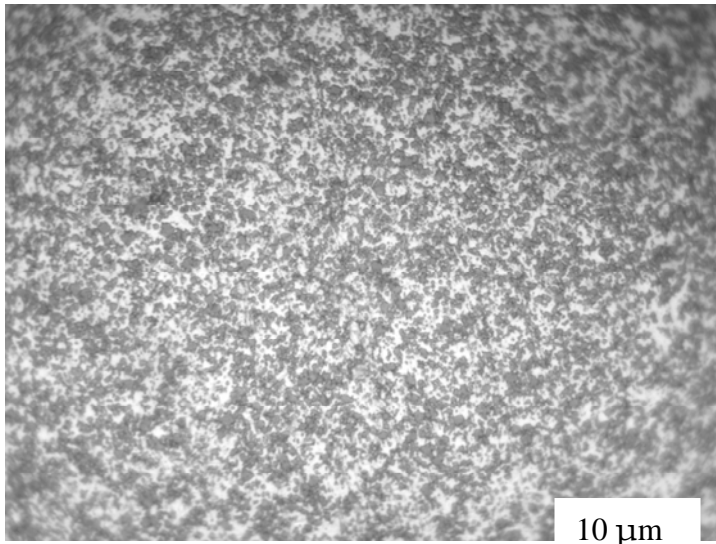
Фиг. 1. Напречно сечение на лента от сплав 3

В алуминиевите нано-микрокристални сплави се наблюдава много ситна *as-cast* структура. В напречно сечение на лентата от страната на охлаждащия диск има слой, който при наблюдение в оптичен микроскоп се приема за „безструктурен” – Фиг.1.

В TEM при по-високи увеличения се вижда, че „безструктурната зона” всъщност е нанокристална и се състои поне от две фази с размери на частиците дисперсна фаза около десетина нанометра. Първични силициеви частици се намират по границите на зърната Al-твърд разтвор, получени още по време на затвърдяване на лентите - Фиг.2.



Фиг.2. Нано-микро структура на повърхността на AlSiSb лента от сплавта 2 от страната на охлаждащия диск



При гореща екструзия изотермичното нагряване води до разпадане на преситената Al-матрица и сравнително равномерно разпределение на нови силициеви частици по цялото сечение на екструдираните сплави - Фиг. 3.

Показаните на фигура 3 частици, всъщност са от различни фази.

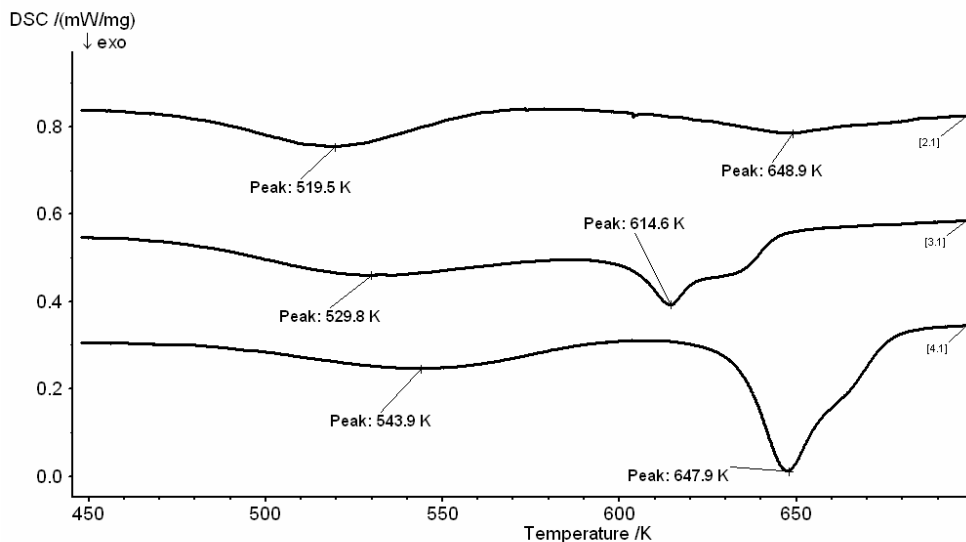
На Фиг. 4 са показани DSC-криви на изследваните сплави, получени при скорост на нагряване 20 K/min. В последователност от горе на долу са показани кривите при сплави 1, 2 и 3 (съставите са показани в Табл.1). Както се вижда от фигурата, всички криви показват

два екзотермични пика. На Табл. 2 са показани данните от DSC кривите за трите изследвани сплави.

Фиг.3. Микроструктура на екструдиран образец от сплав 3

Таблица 2. Опитни резултати от DSC изследвания

Сплав номер	Температура на начало на процесите		Топлинен ефект на процесите	
	T ₁ , K	T ₂ , K	Q ₁ ,J/g	Q ₂ ,J/g
1	480.3	603.6	-12.7	-6.1
2	480	604	-10.5	-9.5
3	486.4	634	-11.8	-23.3



Фиг. 4. DSC криви на изследваните сплави при скорост на сканиране 20 K/min

На DSC-кривата за сплав 1 се виждат два екзотермични пика, екстремумите на които отстоят един от друг на около 130 K. Вижда се също, че двата пика са сходни по форма, но различни по големина. От данните в Табл.2 се вижда, че топлинният ефект Q₁ на първия пик е около 2 пъти по-голям от Q₂ на втория. Чрез рентгеноструктурен анализ в [3] е доказано, че първият екзотермичен пик е резултат от отделяне на Si от преситената Al-матрица, както е при двойната AlSi11 сплав [5]. Вторият екзотермичен пик се дължи на образуване на желязосъдържаща фаза със състав близък до Al₅FeSi₂ и Al₃FeSi₂ [4].

На DSC-кривата на лента от сплав 2 се виждат също два близко разположени екзотермични пика, различни по форма, но сходни по големина. Топлините при двата пика Q₁ и Q₂ са приблизително равни (Табл.2). Вторият пик има сложна форма, вероятно в резултат на препокриване

топлинните ефекти при появата на поне две интерметалидни фази. Характерният допълнителен минимум към по-високи температури присъства на DSC кривите при използваните скорости на нагряване (с изключение на 50 K/min). Двата екзотермични пика при сплави 2 и 3 могат, по аналогия с изследванията на други автори [6], да се дължат съответно на образуване на Si фаза и поне на две интерметалидни фази; Al_xFeSi_2 и AlSb.

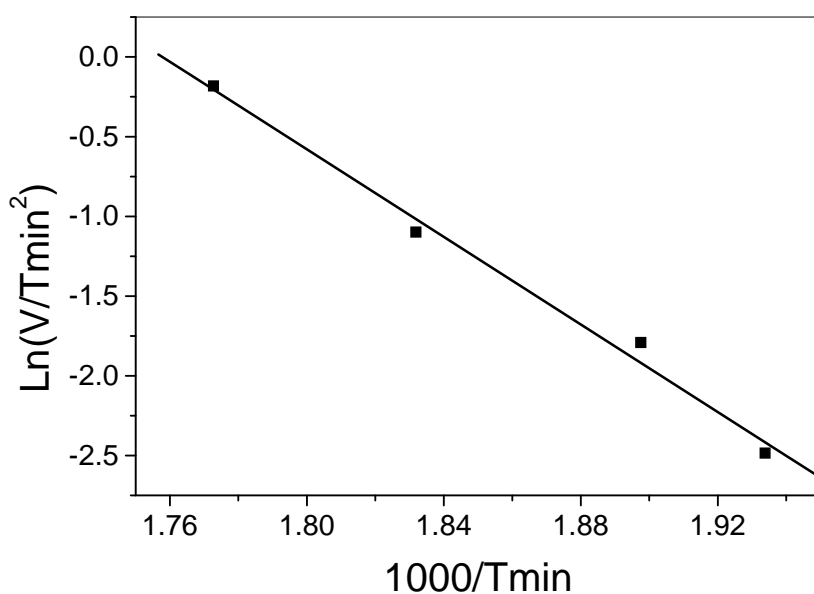
Сложната форма на втория екзотермичен пик при кривите за сплави 2 и 3, каквато няма при сплав 1 (без Sb), вероятно се дължи на образуване на кристалната фаза AlSb. Може да се предположи, че последната е водеща при отделянето на интерметалидите, тъй като началото на процесите при втория пик зависи от концентрацията на антимона. За образуване на алуминиев антимонид съобщават и други автори [6], изследвали лети Al-Si сплави със съдържание на Sb от 0.06 до 0.6 тегл.%.

От Табл.2 се вижда, че добавката на 0.6 тегл.% Sb не оказва забележимо влияние върху температурите на начало на образуване на Si-фаза T_1 , както и върху отделената топлина Q_1 . Добавката на 0.6 тегл.% Sb повишава топлината Q_2 на отделяне на интерметалидните фази, вероятно поради кристализацията на интерметалида AlSb, чиято топлина се включва във втория пик.

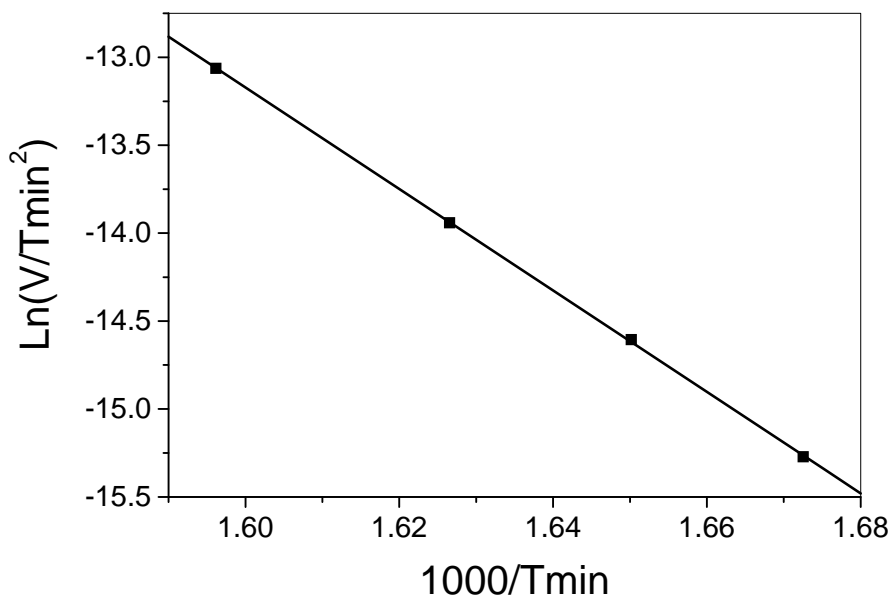
На DSC- кривата на лентата от сплавта 3 се виждат два екзотермични пика, разположени един от друг на температурен интервал от около 40K. Двата термични пика са различни по форма и големина. Стойността на отделената топлина на първия пик Q_1 е около два пъти по-малка, в сравнение с Q_2 (Табл.2). Фазите, които се отделят по време на първия и втори екзотермичен пик на тази сплав, вероятно са сходни с тези образувани при лентата от сплав 2. От Табл.2 може да се види, че добавката на 1тегл.% Sb повишава температурата на начало на образуване на Si-фаза T_1 с около 6 K, като не влияе забележимо върху топлината Q_1 на отделяне на Si-фаза, но повишава значително топлината Q_2 за интерметалидните фази. По-високата стойност на Q_2 може да се дължи на образуването на по-големи количества AlSb в сравнение със сплавта 2 с 0.6 тегл.% Sb.

За да се получи информация за активиращата енергия на процесите на отделяне на кристалните фази, по метода на Kissinger [7] беше изследвана неизотермичната кинетика на разпадане на Al-твърд разтвор при скорости на нагряване 5, 10, 20 и 50 K/min.

На Фиг. 5 и Фиг.6 са показани опитни резултати, представени в координатите на уравнението на Kissinger $\ln(v/T_{min}^2)$ спрямо $1000/T_{min}$ за сплав AlSi11Sb1 за първия и втори термичен пик съответно.



Фиг. 5. Опитни резултати в координати на уравнението на Kissinger за първия пик на сплав 3



Фиг. 6. Опитни резултати в координати на уравнението на Kissinger за втория пик на сплав 3

В Табл.3 са представени активиращите енергии, определени от наклоните на получените прави по метода на Kissinger за първия и втори пик на изследваните сплави.

Таблица 3. Активиращи енергии определени по метода на Kissinger.

Номер на сплавта	Активиращи енергии, kJ/mol на процесите при:	
	първи пик	втори пик
1	98.3	247.4
2	71.5 ± 14.7	239 ± 1.7
3	114.1 ± 8	232 ± 1.8

От Табл.3 се вижда, че процесът на образуване на Si-фаза (първи екзотермичен пик) протича с активиращи енергии в интервала 71.5-114 kJ/mol. В [5] са определени активиращи енергии при бързо затвърдени сплави AlSi11 съотв. 104 kJ/mol за образуване на Si-фаза и 139 kJ/mol за нарастването ѝ при повишени температури. Разликите в стойностите на активиращите енергии биха могли да се обяснят със степента на пресищане на алуминиевия твърд разтвор [8]. Според авторите на [8] пониското пресищане на твърдия разтвор изисква повишена активираща енергия на процеса на отделяне на силициева фаза.

За образуване на интерметални фази в температурния интервал на втория пик бяха получени стойности на активираща енергия от 232 до 247 kJ/mol.

Изводи

- Показано е, че изменението на структурата при нагряване на AlSiFeSb сплави протича в два последователни етапа на разпадане на преситения твърд разтвор:
 - ниско температурен етап на разпадане на Al –матрица с отделяне на Si – фаза с активираща енергия на процеса от 71.5 до 114 kJ/mol.
 - високотемпературен етап на поява и нарастване на вторични интерметални фази (AlFeSi и AlSb) с активираща енергия 232-247 kJ/mol.
- Намерено е, че добавката на 0.6 тегл.% Sb не влияе върху температурата на начало на отделяне на Si-фаза и върху топлинния ефект на процеса. Не влияе и върху температурата на начало на образуване на интерметалните фази AlFeSi и AlSb, но повишава топлинния ефект на процесите в този температурен интервал.
- Установено е, че добавката на 1 тегл.% Sb повишава незначително температурата на начало на отделяне на Si-фаза, без да влияе забележимо върху отделената топлина. Добавката на 1

тегл.% Sb повишава значително температурата на начало на образуване на интерметалните фази AlFeSi и AlSb и се отразява на топлинния ефект на процеса.

Литература

1. Lavernia E.J., J.D. Ayers, S. Srivatsan. *Int. Mat. Reviews*, **37**, No1, (1992) pp.1-44
2. Adam C.M., R.G. Bourdeau. "Transition and refractory element addition to rapidly solidified aluminum alloys", *J.Aust.Inst.Metals*, (1980), pp 246-259
3. Златева Г., Е. Момчилова, С. Янева, Н. Стойчев. "Магнезий в бързозатвърдяли Al-Si сплави", *Analytical lab.*, **4** (3), (1995). стр.185-188,
4. Стефанов Г., Г. Авдеев, К. Златева, private communication.
5. Stoichev N., K. Petrov, S. Yaneva, P. Kovachev, N. Tzvetanova. "Micro-structural development in Al-Si microcrystalline alloys", *Mat.Sci.Eng.* **337** (2002) pp.12-16
6. Yaneva S., L. Stojanova, N. Stoichev, Z. Kamenova. "On the mehanism of Al-Si alloy modification by metal antimony", *Cryst. Res. Technol.* **23**, pp.475-480, 1988
7. Kissiger H. E., *Anal. Chem.* **29** (1957) p.1702.
8. Mourik P. Van, E. J. Mittemeijer, T. H. De Keijser. *J. Mat. Sci.* **18** (1983) pp.2706-2720