

## УТВОРЕННЯ НЕРІВНОВАЖНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА БАЗІ ГЕРМАНІЮ В Al-Ge-СПЛАВАХ

У роботі досліджено фазовий склад і мікроструктура швидкоохолоджених заевтектичних алюмінієво-германієвих сплавів. Встановлено утворення нерівноважних твердих розчинів на базі германію. Показано вплив швидкості охолодження і вмісту германію на фазовий склад сплавів.

*Ключові слова:* твердий розчин, фазовий склад, заевтектичні алюмінієво-германієві сплави, швидкість охолодження

На теперішній час відомо, що високі швидкості охолодження значно впливають на фазовий склад і процеси структуроутворення сплавів різних систем. Нерівноважні умови фазових перетворень, значно змінюючи багато-які параметри системи, спричиняють велику кількість специфічних фазових та структурних ефектів, що суттєво розширюють й урізноманітнюють коло сплавів даної системи з різними властивостями [1–3]. Великі перспективи з цього приводу мають системи із фазовими реакціями розпаду і, насамперед, системи з евтектичним перетворенням. Оскільки властивості матеріалів залежать від фазового складу і будови матеріалів, то керування зазначеними параметрами дає можливість значного розширення характеристик сплавів.

Метою даної роботи було дослідження фазового складу заевтектичних сплавів системи Al-Ge, тому що у попередніх дослідженнях було доведено на прикладі доевтектичних сплавів, що швидке охолодження алюмінієво-германієвих сплавів може значно змінювати їх фазовий склад і морфологію [1]. Відповідно до [4], рівноважна діаграма стану Al-Ge відбиває утворення твердих розчинів тільки на основі алюмінію та евтектичне перетворення, яке відбувається за наступною фазовою реакцією:  $P_{30,3} \rightarrow \alpha + \text{Ge}$ . Таким чином, рівноважними фазами сплавів даної системи є алюмінієвий твердий розчин  $\alpha$  і германій (рис. 1).

Попередні дослідження доевтектичних сплавів даної системи довели, що прискорення охолодження до  $10^2 \dots 10^4$  K/c призводить до значних змін не тільки в алюмінієвому твердому розчині  $\alpha$ , ступінь пересичення якого на германій зростає більше ніж утричі порівняно з рівноважною розчинністю й становить 12,5 ат. % [5]. За результатами [6] у широкому діапазоні концентрацій має місце метастабільна кристалізація, і виникає метастабільна проміжна фаза AlGe, яка містить значну частку легко-

плавкого компонента – алюмінію. Ця фаза разом із пересиченим твердим розчином  $\alpha'$  формує метастабільну квазіевтектику  $\alpha' + \text{AlGe}$ , що було зафіксовано металографічно [6]. У той же час заевтектичним сплавам не було приділено значної уваги. Саме тому в даній роботі й була поставлена задача встановлення особливостей фазового складу швидкоохолоджених заевтектичних сплавів системи Al-Ge.

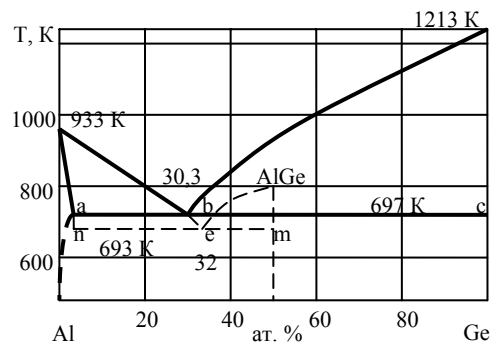


Рис. 1. Рівноважна [4] і частина метастабільної (пунктирні лінії) [1] діаграми стану Al-Ge

### Матеріали і методика експерименту

В якості вихідних матеріалів використовували елементи високого ступеня чистоти: германій – 99,9999 ат. %, алюміній – 99,999 ат. %. Сплави виплавляли у вакуумній печі опору СВГ-2.3/15ЭМ1 в атмосфері аргону в алундових тиглях. Температура перегріву розплаву вище лінії ліквідус не перевищувала 30...50 K.

Для досягнення великих швидкостей охолодження підготовлені сплави переплавляли в сілітовій печі під шаром корнеліту (для попередження окислення), ретельно перемішували (для уникнення ліквіації за питомою вагою) та виливали в охолоджену мідну виливницю у вигляді клина. Швидкість охолодження за високою клиноподібного зразка змінювалась від  $\sim 10^2$  K/c у верхній частині до  $\sim 10^4$  K/c у лезі клина за товщини 0,5 мм.

Дослідження фазового складу та характеру розподілу елементів між структурними складовими сплавів із використанням електронного зонда проводили за допомогою рентгеноспектральних мікроаналізаторів МС-46 «Самеса» та СХ-42 «Самебах». Аналіз проводили за напруги 20 кВ та струму зонду 40 мА.

Якісний аналіз виконували шляхом запису кривих розподілу інтенсивності ліній  $K_{\alpha}$ -випромінювання елементів при пересуванні зонду вздовж вибраного маршруту, а також методом сканування за площиною, величину якої вибирали в залежності від компактності структури.

Кількісний аналіз здійснювали на мікрозонді СХ-42. При дослідженні швидкоохолоджених сплавів системи Al-Ge як еталони використовували чистий германій та сполуку  $FeAl_3$ . Склад структурно вільних кристалів фаз, евтектик та квазіевтектик досліджували при розфокусованому зонді (діаметр зонду дорівнював  $\sim 0,1 \cdot 10^{-4}$  м). Через структурну однорідність аналізованих фаз робили поправку на поглинання, атомний номер та флюоресценцію. Локальність аналізу становила  $(0,2 \dots 0,3) \cdot 10^{-5}$  м, сумарна похибка не перевищувала 3 % відн.

Дослідження мікроструктури зразків проводили на оптичному мікроскопі Neophot-21.

Аналіз результатів дослідження фазового складу і структури заевтектичних сплавів також виявив їх залежність як від хімічного складу сплаву, так і швидкості охолодження.

### Результати експерименту та їх аналіз

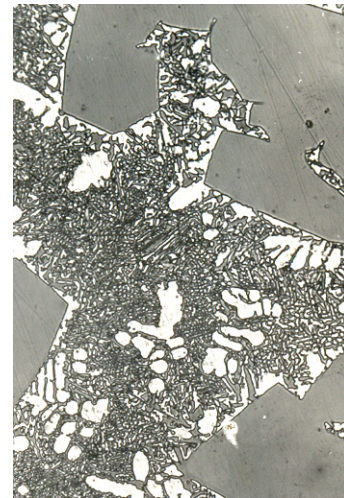
У досліджених сплавах з 50 % ат. Ge та 55 % ат. Ge при швидкості охолодження в діапазоні  $10^2 \dots 10^4$  К/с мікроструктура складається з наступних складових (рис. 2).

По-перше, як надлишкові були присутні кристали германію (на рис. 2, а вони мають сірий колір). У той же час за результатами кількісного аналізу встановлено наявність достатньо високого ступеня розчинності алюмінію в цих кристалах. У сплаві з 50 % ат. Ge при швидкості охолодження  $10^2$  К/с вона досягає 11,1 ат. % Al, а при зростанні швидкості до  $10^4$  К/с – 7,1 ат. % Al.

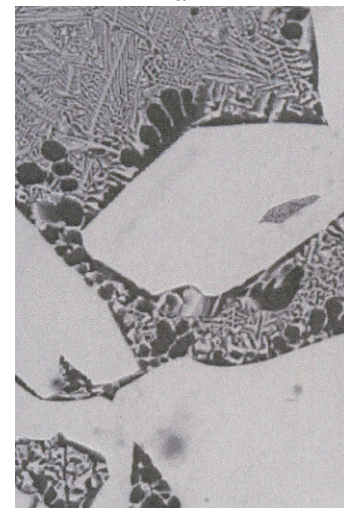
Тобто в даному випадку можна стверджувати про утворення твердого розчину на основі германію, розчинність якого залежить від швидкості охолодження. Тому цю фазу пропонується позначати як  $\beta$ -твердий розчин.

У сплаві з 55 % ат. Ge при швидкості охолодження  $10^2$  К/с кількість алюмінію в кристалах  $\beta$ -фази (рис. 4, б) становить 11,6 ат. % Al, а при зростанні швидкості до  $10^4$  К/с – 6,7 ат. % Al.

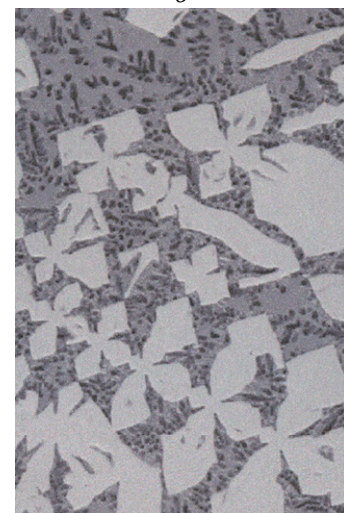
Таким чином, аналіз отриманих результатів показує, що не тільки швидкість охолодження, а й вміст германію в сплаві впливає на склад  $\beta$ -твердого розчину.



а



б



в

Рис. 2. Мікроструктура заевтектичного сплаву з 55 ат. % Ge: а –  $V_{\text{охол}} = 10^2$  К/с, х 250; б –  $V_{\text{охол}} = 10^2$  К/с, х 400; в –  $V_{\text{охол}} = 10^4$  К/с, х 400

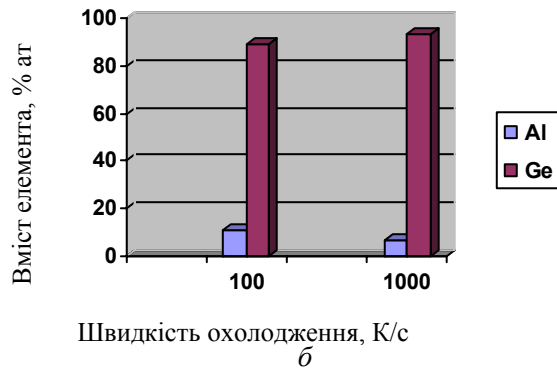
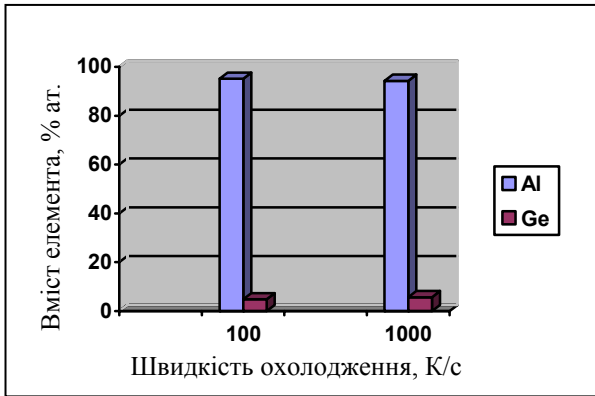


Рис. 3. Вплив швидкості охолодження на склад твердих розчинів на основі алюмінію (а) та германію (б) у сплаві з 50 % ат. Ge

Другою складовою мікроструктури були обідкові кристали  $\alpha$ -твердого розчину (на рис. 2, а вони мають білий колір), склад яких також змінювався залежно від швидкості охолодження (рис. 3, а і 4, а). Так, у сплаві з вмістом 50 % ат. Ge при швидкості охолодження  $10^2$  К/с розчинність досягла 4,9 % ат. Ge, а при швидкості охолодження  $10^4$  К/с – 10,5 % ат. Ge. У сплаві з 55 % ат. Ge ці цифри, відповідно, дорівнювали 5,7 та 9,9 % ат. Ge (рис. 4). Таким чином, у даному разі і швидкість охолодження, і склад сплаву також впливали на розчинність германію у  $\alpha$ -твердому розчині.

Крім структурно вільних кристалів спостерігали колоніальні структури двох морфологічних типів: скелетного та стільникового, базовими фазами яких були, відповідно,  $\beta$ -твердий розчин та метастабільна проміжна фаза AlGe [5]. Слід зауважити, що скелетний тип колоніальної структури на базі твердого розчину германію має морфологічну схожість із стабільною евтектикою даної системи.

Таким чином, в залежності від складу сплавів та швидкості охолодження в системі Al-Ge утворюється ціла низка метастабільних пересичених твердих розчинів на основі обох компонентів системи та колоніальних структур різно-

го складу та морфології. На рис. 5 схематично показано, що на діаграмі стану Al-Ge існує область  $\beta$ -твердого розчину алюмінію в германії та гіпотетична область формування метастабільної квазіевтектичної структури в досліджуваних сплавах, яка знаходиться під лінією ab.

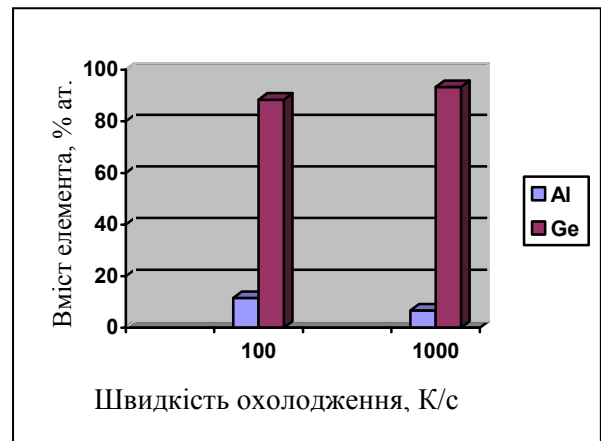
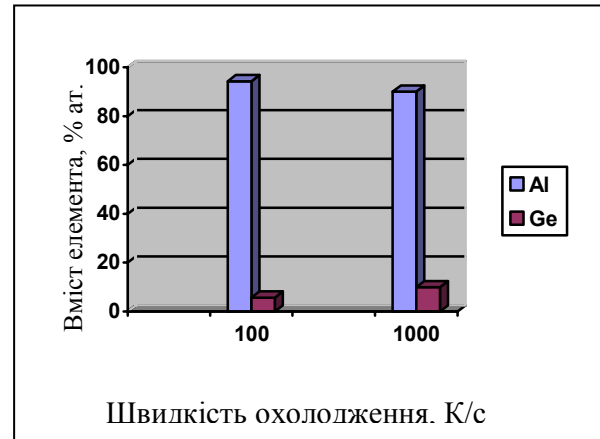


Рис. 4. Вплив швидкості охолодження на склад твердих розчинів на основі алюмінію (а) та германію (б) у сплаві з 55 % ат. Ge

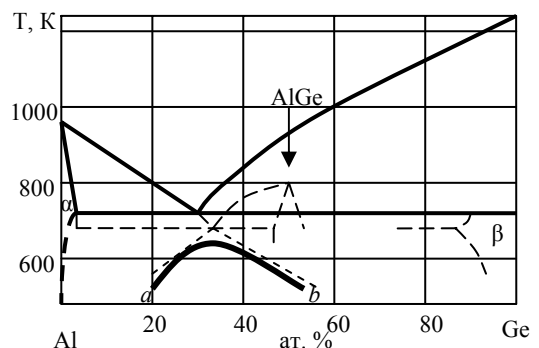


Рис. 5. Діаграма Al-Ge за результатами проведеного аналізу

## Висновки

Встановлено, що у швидко охолоджених заэвтектичних сплавах системи Al-Ge змінюється фазовий склад і структура сплаву. Доведено, що у сплавах із вмістом 50...55 % ат. Ge утворюються тверді розчини на базі германію різної розчинності. Показано вплив швидкості охолодження і складу сплаву на параметри германієвого твердого розчину.

## БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Шмырева, Т. П. Быстроохлажденные эвтектические сплавы [Текст] / Т. П. Шмырева, Е. Ю. Береза. – К. : Наук. думка, 1990. – 144 с.
2. Дорогань, Т. Е. Анализ состава неравновесных фаз в бинарных сплавах и вольфрама на основе представлений о межатомном взаимодействии компонентов [Текст] / Т. Е. Дорогань // Вісник Дніпропетр. нац. ун-ту залізн. трансп. ім. акад.

- В. Лазаряна. – 2010. – Вип. 34. – Д. : Вид-во ДНУЗТ, 2010. – С. 199–205.
3. Береза, Е. Ю. О формировании квазиэвтектик на базе метастабильных фаз [Текст] / Е. Ю. Береза // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Фізика. Радіоелектроніка. – 2002. – Вип. 9. – С. 54–56.
  4. Шанк, Ф. А. Структуры двойных сплавов. [Текст] / Ф. А. Шанк : [пер. с англ.]. – М. : Металлургия, 1973. – 760 с.
  5. Береза, О. Ю. Метастабильна квазіэвтектична кристалізація сплавів [Текст] / О. Ю. Береза // Вісник Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. – 2008. – № 794, вип. 1 (37). – С. 77–80.
  6. Береза, Е. Ю. О структуре метастабильных эвтектик [Текст] / Е. Ю. Береза // МИТОМ. – 1987. – № 9. – С. 4–6.

Надійшла до редколегії 08.12.2011.

Прийнята до друку 20.12.2011.

Е. Ю. БЕРЕЗА, О. В. БЕРЕЗА

## ОБРАЗОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА БАЗЕ ГЕРМАНИЯ В Al-Ge-СПЛАВАХ

В работе исследованы фазовый состав и микроструктура быстро охлажденных заэвтектических алюминий-германиевых сплавов. Обнаружено образование неравновесных твердых растворов на базе германия. Показано влияние скорости охлаждения и содержания германия на фазовый состав сплавов.

*Ключевые слова:* твердый раствор, фазовый состав, заэвтектические алюминий-германиевые сплавы, скорость охлаждения

O. Yu. BEREZA, O. V. BEREZA

## FORMATION OF NON-EQUILIBRIUM GERMANIUM-BASED SOLID SOLUTIONS IN Al-Ge-ALLOYS

This article is devoted to the investigation of phase composition and microstructure of the higher cooled aluminum-germanium alloys. The formation of non-equilibrium germanium solid solutions is shown. The influence of the rate of cooling and the germanium percentage on the phase composition of alloys is shown.

*Keywords:* solid solution, phase composition, hypereutectic aluminum-germanium alloys, rate of cooling