УДК 536.4.032.2+532.785:546.62'46

Переохлаждение и неравновесная кристаллизация расплавов Al-Mg

Е. А. Баталова¹, Л. В. Камаева^{2,3}

¹ ПАО "Ижсталь", Россия, 426006, Ижевск, ул. Новоажимова, д. 6

² Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Россия, 426067, Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

³ Институт физики высоких давлений им.Верещагина РАН, Россия, 142190, Москва, Троицк, Калужское шоссе, стр. 14

Аннотация. В настоящей работе с помощью методов термического анализа исследованы концентрационные изменения величин переохлаждения расплавов Al-Mg с содержанием Mg от 2.5 до 95 ат.% при охлаждении в тиглях Al₂O₃ от различных температур расплава с небольшими (менее 1 К/с) скоростями охлаждения. Показано, что концентрационная зависимость переохлаждения расплавов Al-Mg отражает изменение химического ближнего порядка в жидкой фазе. Сплавы Al-Mg в областях концентраций: 0-10, 40-50 и 90-100 ат.% Mg склонны к неравновесной кристаллизации, образованию квазиэвтектик и затвердеванию без промежуточных интерметаллидных фаз.

Ключевые слова: сплавы Al-Mg, дифференциальный термический анализ, неравновесная кристаллизация, переохлаждение.

✉ Лариса Камаева, e-mail: lara_kam@mail.ru

Undercooling and Non-Equilibrium Crystallization of Al-Mg Melts

Elizaveta A. Batalova¹, Larisa V. Kamaeva^{2,3}

¹ Public Joint-Stock Company "Izhstal" (Novoazhimova Str., 6, Izhevsk, 426006, Russian Federation)

² Udmurt Federal Research Center UB RAS (T. Baramzina Str., 34, Izhevsk, 426067, Russian Federation)

³ Vereshchagin Institute for High Pressure Physics RAS (Kaluzhskoe shosse, 14, Troitsk, Moscow, 142190, Russian Federation)

Summary. To study the effect of the chemical interaction on the solidification processes in the Al-Mg system, in this work, we studied the processes of crystallization and undercooling under controlled cooling under differential thermal analysis (DTA) of Al-Mg melts with Mg content from 2.5 to 95 at.%. DTA was carried out on a high-temperature thermal analyzer with heating and subsequent cooling in Al₂O₃ crucibles to various melt temperatures with low (less than 1 K/s) cooling rates. For each sample, two control measurements were carried out in the heating mode: after remelting, the first heating and at the end of the experimental cycle, the second heating. The temperatures of all phase transformations observed during measurements (temperatures of the onset of endothermic peaks) were determined from the thermograms of two heating and plotted on the equilibrium phase diagram. The experimentally determined temperatures of phase transformations upon heating for most alloys are in good agreement with the liquidus and solidus lines on the equilibrium diagram and indicate the accuracy of the compositions obtained for the study of the samples. An analysis of the DTA diagrams in the cooling mode showed that crystallization of the alloys begins at a slight overcooling and has a nonequilibrium character. For a more detailed analysis of the features of nonequilibrium solidification of alloys, studies of their microstructures obtained as a result of crystallization under DTA conditions were carried out. As a result of a comprehensive analysis of DTA and microstructure, it was found that Al-Mg alloys in the concentration ranges: 0-10, 40-50, and 90-100 at.% Mg are prone to nonequilibrium crystallization, the formation of quasi-eutectics and solidification without intermediate intermetallic phases. The concentration dependence of undercooling has features in the regions of 20, 35, 50, 70, and 80 at.% Mg. The features at 35, 50, and 70 at.% Mg are associated with a change in the crystal structure formed from the melt phase. The kinks in the concentration dependence of undercooling at 20 and 80 at.% Mg correspond to the concentrations at which the maximum chemical interactions are observed in melts (at 20 at.% Mg - effective attraction of Mg-Mg, at 80 at.% Mg - effective repulsion of Al-Al).

Keywords: Al-Mg alloys, differential thermal analysis, nonequilibrium crystallization, undercooling.

✉ Larisa Kamaeva, e-mail: lara_kam@mail.ru

ВВЕДЕНИЕ

Добавление небольшого количества магния в алюминий приводит к получению сплавов, демонстрирующих значительно более высокие значения прочности и пластичности, чем у чистого алюминия. Одновременное улучшение этих взаимоисключающих свойств связано с тем, что магний, растворенный в алюминии, препятствует движению дислокаций [1]. Таким образом, характерное для сплавов Al-Mg сочетание высоких прочностных характеристик и малого веса приводит к их широкому применению в качестве конструкционных материалов в авиа-, судо- и машиностроении. Также к достоинствам сплавов Al-Mg относятся высокая коррозионная стойкость, связанная с образованием на поверхности плохо растворимой оксидной пленки, свариваемость и формуемость [2]. Однако сплавы Al-Mg хорошо известны своей восприимчивостью к межкристаллитной коррозии (МКК) в течение длительного срока службы. МКК возникает из-за образования зернограничного осадка Al_3Mg_2 , также обычно называемого β -фазой [2]. Существует мнение, что активное образование β -фазы и последующее ее анодное растворение играет решающую роль в коррозионном растрескивании под напряжением, хотя его точный механизм в сплавах Al-Mg все еще остается дискуссионным [3 – 14].

Согласно фазовой диаграмме Al-Mg [15] в системе помимо β - Al_3Mg_2 образуется еще три интерметаллических соединения, таких как γ - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, ζ - $\text{Al}_{52}\text{Mg}_{48}$ [16] и ϵ - $\text{Al}_{30}\text{Mg}_{23}$ [17]. Эти соединения обладают сложной симметрией решеток и оказывают большое влияние на структурную стабильность и механические свойства сплавов системы Al-Mg [18]. Поэтому для развития технологии получения сплавов на основе Al и Mg важно понимать механизмы образования вышеуказанных комплексных соединений. В работах [19 – 21] на основе анализа электронной структуры и колебательной энтропии интерметаллидов показано, что формирования таких соединений не может быть адекватно описано только с учетом симметрий решеток и требует рассмотрения атомных кластеров, т.е. анализа ближнего порядка в расположении атомов.

Учитывая, что атомные кластеры могут быть унаследованы от расплава, исследование структуры расплавов Al-Mg полезно для понимания процессов фазообразования в сплавах. В работах [22 – 23] с помощью *ab initio* молекулярной динамики (AIMD) проведен анализ химического ближнего порядка в жидком и переохлажденном состоянии расплавов Al-Mg в области составов от 0 до 100 ат.% Mg. Анализ коэффициентов Уоррена-Каули показал, что при концентрациях 20 – 25 и 80 – 70 ат.% Mg наблюдаются изменения ближнего порядка, связанные с образованием протяженных связей между атомами Al и фрагментацией атомных группировок Mg. Наблюдаемые особенности усиливаются при уменьшении температуры, поэтому авторы считают, что выявленное ими взаимодействие во многом определяет образование сложных кристаллических фаз в этой системе.

В наших работах [24 – 27] было показано, что для демонстрации структурной наследственности между жидким и твердым состояниями эффективно использовать анализ температурных и концентрационных зависимостей переохлаждения (ΔT). Поэтому для изучения влияния химического взаимодействия, обнаруженного в работах [22 – 23], на процессы затвердевания в системе Al-Mg в данной работе проведены исследования процессов кристаллизации и переохлаждения при контролируемом охлаждении в условиях дифференциального термического анализа (ДТА).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ДТА проводили на высокотемпературном термическом анализаторе (ВТА-983). В состав установки входят следующие элементы: рабочая камера (высокотемпературная вакуумная печь сопротивления с молибденовым нагревателем и термостатом, расположенным в печи); система управления и регистрации температурного режима в печи; система вакуумирования и напуска газа. Установка работает в инертной атмосфере He под

небольшим избыточным давлением (до 0.5 атм) после предварительного вакуумирования до давления 10^{-2} Ра. В термостате располагаются две ячейки, предназначенные для эталонного и исследуемого веществ. Эталон (вольфрам) и образец находятся в одинаковых тиглях из Al_2O_3 . К ячейкам подведены W-Re термопары, соединенные по дифференциальной схеме. При помощи калибровочного графика термо-ЭДС термопары переводятся в единицы температурной шкалы, что позволяет регистрировать зависимость разности температур между ячейками от температуры. Ошибка определения температур составляет 5 °С.

В данной работе графики дифференциального термического анализа (термограммы) получали по следующей схеме эксперимента: образцы после переплава нагревали со скоростью (v) 20 °С/мин до 800 °С, выдерживали при этой температуре 15 мин и охлаждали с $v = 100$ °С/мин. По полученным графикам для каждого сплава определяли температуры всех этапов плавления (в режиме нагревания) и кристаллизации (в режиме охлаждения). Для анализа влияния температуры расплава на величину переохлаждения проводили две серии экспериментов по циклированию с различными скоростями и термоциклированию. В экспериментах по термоциклированию каждый цикл состоял из нагрева образца до заданной температуры (T_1) и охлаждения после выдержки в течение 10 минут со скоростью 100 °С/мин (рис. 1). В следующем цикле температуру перегрева расплава повышали на 50 – 25 °С, и так – до максимальной температуры 800 °С. По полученным термограммам нагрева и охлаждения от различных температур определяли равновесную температуру ликвидус (при нагреве) и температуры ликвидус при кристаллизации в условиях охлаждения от различных температур и вычисляли соответствующее переохлаждение. Таким образом были получены зависимости переохлаждения, в условиях которого начинается кристаллизация расплава, от начальной температуры расплава.

В экспериментах по циклированию, проводили серию измерений от одинаковой температуры с различными скоростями охлаждения (20, 50 и 100 °С/мин). При построении концентрационных зависимостей переохлаждения, для получения объективных значений, использовали всю совокупность данных при различных условиях охлаждения для каждого исследуемого сплава.

Рис. 1. Схема экспериментов при термоциклировании образца

Fig. 1. Scheme of experiments on thermocycling of samples in differential thermal analysis

Металлографический анализ был проведен на оптическом микроскопе "Neophot 21" с цифровой обработкой изображения с помощью программы ImageScore Corol M. Для проведения анализа образцы запрессовывали в бакелит и шлифовали на алмазных кругах (размеры частиц от 75 до 15 мкм), полировку осуществляли на сукне с использованием суспензии оксида алюминия (3.0 – 0.5 мкм). Для травления шлифов применялись следующие реактивы: водные растворы азотной кислоты (10 – 25 %) и соляной кислоты (2 %), а также водный раствор едкого натра (5 – 10 %).

Образцы для исследования массой 0.4 г получали сплавлением электролитического алюминия и особо чистого магния в печи установки для ДТА при температуре 800 °С в течение 15 мин, затем образцы контролируемо медленно охлаждали (20 °С/мин). Для получения точного состава при расчете навесок необходимо было учитывать возможные потери магния при его высокотемпературном переплаве, а также в ходе проведения экспериментов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для каждого образца проводили два контрольных измерения в режиме нагревания: после переплава – первый нагрев и в конце экспериментального цикла – второй нагрев. Термограммы вторых нагревов исследованных образцов с содержанием магния от 2.5 до 95 ат.% приведены на рис. 2, а. По термограммам двух нагревов были определены температуры всех наблюдаемых при измерениях фазовых превращений (температуры начала эндотермических пиков) и нанесены на равновесную диаграмму состояния [28] (рис. 2, б). Разница в положении эндотермических пиков при первом и втором нагреве не превышала 2 %, что укладывается в ошибку определения температур данным методом и указывает на неизменность состава при проведении экспериментов, связанных с циклическими плавлениями и кристаллизацией образцов.

Рис. 2. Термограммы ДТА (а) и равновесная диаграмма состояния системы Al-Mg [28] с температурами эндотермических эффектов по данным ДТА (б) при нагреве ($v = 20\text{ }^\circ\text{C/мин}$) сплавов Al-Mg

Fig. 2. DTA diagrams (a) and equilibrium state diagram of the Al-Mg system [28] with temperatures of endothermic effects according to DTA data (b) upon heating ($v = 20\text{ }^\circ\text{C/min}$) of Al-Mg alloys

Из рис. 2, *b* видно, что экспериментально определенные температуры фазовых превращений при нагреве для большинства сплавов хорошо согласуются с линиями ликвидуса и солидуса на равновесной диаграмме и свидетельствуют о точности составов полученных для исследования образцов. Значимые разногласия между температурами плавления и линиями фазовой диаграммы наблюдаются в области от 40 до 60 ат.% Mg, в этой области на диаграммах нагрева присутствует только один выраженный эндотермический эффект, начало которого указывает на температуру солидуса, температура ликвидуса определялась по максимуму этого эффекта. Такой метод определения не учитывает термической инертности измерительной системы при ее нагреве с постоянной скоростью, поэтому определенные значения оказываются выше реальных температур. Также на термограммах ДТА в этой области концентраций не наблюдаются эффекты, связанные с образованием и распадом промежуточных фаз – ζ -Al₅₂Mg₄₈ [16] и ϵ -Al₃₀Mg₂₃ [17].

Типичные термограммы ДТА в режиме охлаждения при одинаковых условиях (от 800 °С со скоростью 100 °С/мин) приведены на рис. 3, *a*, а определенные по ним температуры различных стадий кристаллизации на фоне равновесной диаграммы состояния приведены на рис. 3, *b*. Из рисунков видно, что кристаллизация сплавов начинается при незначительном переохлаждении. Такая небольшая величина переохлаждения связана с высокой смачиваемостью корундовой керамики расплавами Al-Mg, чем больше в расплаве атомов Mg, тем выше смачиваемость.

Рис. 3. Термограммы ДТА (*a*) и равновесная диаграмма состояния системы Al-Mg [28] с температурами экзотермических эффектов по данным ДТА (*b*) при охлаждении ($v = 100$ °С/мин) сплавов Al-Mg от 800 °С

Fig. 3. DTA diagrams (*a*) and equilibrium state diagram of the Al-Mg system [28] with temperatures of exothermic effects according to DTA data (*b*) upon cooling ($v = 100$ °С/min) of Al-Mg alloys from 800 °С.

Однако даже при наблюдаемых небольших значениях ΔT можно заметить, что при концентрациях Mg более 69 ат.% переохлаждение увеличивается, а также для сплавов Al₉₀Mg₁₀ и Al₅Mg₉₅ наблюдается неравновесный характер кристаллизации, при котором сохраняется эвтектический тип кристаллизации. Также как и на ДТА кривых нагрева, на кривых охлаждения не проявляются фазовые превращения, связанные с распадом промежуточных фаз (ζ -Al₅₂Mg₄₈ [16] и ϵ -Al₃₀Mg₂₃ [17]), на термограммах охлаждения сплавов с содержанием Mg от 45 до 60 ат.% наблюдается один экзотермический эффект.

Для более детального анализа особенностей неравновесного затвердевания сплавов были проведены исследования их микроструктур, полученных в результате кристаллизации в условиях ДТА. Микроструктуры сплавов $\text{Al}_{90}\text{Mg}_{10}$, $\text{Al}_{75}\text{Mg}_{25}$, $\text{Al}_{60}\text{Mg}_{40}$, $\text{Al}_{40}\text{Mg}_{60}$, $\text{Al}_{25}\text{Mg}_{75}$, $\text{Al}_{10}\text{Mg}_{90}$ при различных увеличениях приведены на рис. 4.

Для большинства исследованных сплавов, несмотря на небольшие величины переохлаждения, в условиях которых начинается кристаллизация, характерно образование неравновесных структур. Сплавы $\text{Al}_{90}\text{Mg}_{10}$ и $\text{Al}_{10}\text{Mg}_{90}$ затвердевают с образованием эвтектики (рис. 4, *a, f*), что свидетельствует о сохранении жидкой фазы при охлаждении до эвтектических температур (450 и 438 °C). При равновесной кристаллизации в сплавах $\text{Al}_{90}\text{Mg}_{10}$ и $\text{Al}_{10}\text{Mg}_{90}$ из жидкой фазы должны образовываться только твердые растворы на основе Al и Mg, причем кристаллизация должна заканчиваться при температурах выше 500 °C, после чего при дальнейшем охлаждении в результате изменения растворимости легирующих компонентов из твердых растворов должны выделяться вторичные интерметаллиды в процессе твердофазных реакций. Наблюдаемая нами неравновесная кристаллизация свидетельствует о затруднении диффузионного перераспределения Mg в матрице Al для сплава $\text{Al}_{90}\text{Mg}_{10}$ и Al в матрице Mg для сплава $\text{Al}_{10}\text{Mg}_{90}$, в результате чего рост твердого раствора лимитируется на некотором этапе. Качественный анализ соотношения площадей эвтектических составляющих и твердых растворов указывает, что образование твердого раствора на основе Mg прекращается намного раньше, чем твердого раствора на основе Al.

Рис. 4. Микроструктуры сплавов $\text{Al}_{90}\text{Mg}_{10}$ (a), $\text{Al}_{75}\text{Mg}_{25}$ (b), $\text{Al}_{60}\text{Mg}_{40}$ (c), $\text{Al}_{40}\text{Mg}_{60}$ (d), $\text{Al}_{25}\text{Mg}_{75}$ (e), $\text{Al}_{10}\text{Mg}_{90}$ (f) после охлаждения в условиях ДТА

Fig. 4. Microstructures of alloys $\text{Al}_{90}\text{Mg}_{10}$ (a), $\text{Al}_{75}\text{Mg}_{25}$ (b), $\text{Al}_{60}\text{Mg}_{40}$ (c), $\text{Al}_{40}\text{Mg}_{60}$ (d), $\text{Al}_{25}\text{Mg}_{75}$ (e), $\text{Al}_{10}\text{Mg}_{90}$ (f) after cooling under DTA conditions

Неравновесная кристаллизация также наблюдается при охлаждении сплавов $\text{Al}_{75}\text{Mg}_{25}$ и $\text{Al}_{60}\text{Mg}_{40}$. При затвердевании $\text{Al}_{75}\text{Mg}_{25}$ эвтектическая структура вырождается, и на фотографии (рис. 4, *b*) между дендритами $\alpha\text{-Al}$ наблюдаются только кристаллы β -фазы. В сплаве $\text{Al}_{60}\text{Mg}_{40}$ кристаллы $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ образуются непосредственно из расплава (рис. 4, *c*), а не в результате последовательных эвтектоидных распадов интерметаллидов $\epsilon\text{-Al}_{30}\text{Mg}_{23}$ и $\zeta\text{-Al}_{52}\text{Mg}_{48}$, как должно быть при равновесной кристаллизации. Согласно диаграмме состояния затвердевают сплавы из концентрационного интервала от 60 до 85 ат.% Mg, поэтому микроструктура сплава $\text{Al}_{25}\text{Mg}_{75}$ состоит из первичных дендритов Mg, между которыми находятся эвтектические колонии $\text{Mg}+\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ с пластинчато-стержневым строением, типичным для систем металл-интерметаллид.

По термограммам ДТА были вычислены значения величины переохлаждения, необходимого для инициализации процесса кристаллизации, и построена его концентрационная зависимость (рис. 5, *a*). Из рис. 5, *a* видно, что при охлаждении исследуемых расплавов со скоростями 20, 50 и 100 °C/мин от различных температур наблюдается большой разброс величины переохлаждения. Увеличение скорости охлаждения для большинства сплавов приводит к увеличению переохлаждения, однако эти изменения не так значительны, как при варьировании температуры. На рис. 5, *b* приведены температурные зависимости переохлаждения, определенные в экспериментах по термоциклированию (см. рис. 1). Влияние температуры и количества циклов плавление-кристаллизация зависит от состава сплава. Выраженное увеличение величины переохлаждения с увеличением температуры расплава наблюдается для сплавов, богатых Al ($\text{Al}_{97,5}\text{Mg}_{2,5}$ – $\text{Al}_{70}\text{Mg}_{30}$ рис. 5, *b*).

Рис. 5. Концентрационная (*a*) и температурные (*b*) зависимости переохлаждения и параметры химического ближнего порядка по данным [22] (*c*) расплавов Al-Mg

Fig. 5. Concentration (*a*) and temperature (*b*) dependences of undercooling and parameters of chemical short-range order according to [22] (*c*) of Al-Mg melts

Учитывая характер температурных зависимостей переохлаждения, а также тот факт, что кристаллизация этих сплавов начинается с твердого раствора на основе Al, можно предположить, что обнаруженное влияние, прежде всего, связано с количеством циклов нагрев-охлаждение, проведенных в одном и том же корундовом тигле, а не с изменением температуры расплава, от которой проводили охлаждение. Для сплавов из области концентраций от 40 до 60 ат.% Mg температура расплава не оказывает влияние на величину переохлаждения. Температурные зависимости переохлаждения для расплавов из области существования эвтектики $Mg+Mg_{17}Al_{12}$ для большинства сплавов слабо зависят от температуры, исключение составляет сплав $Al_{20}Mg_{80}$, для которого изменения ΔT от температуры превышают 10 °C и имеют немонотонный характер с особенностью при 700 °C. Этот сплав выделяется и на концентрационной зависимости переохлаждения – для него характерен максимальный разброс в значениях (рис. 5, а).

Несмотря на разброс в значениях ΔT , на концентрационной зависимости переохлаждения можно выделить концентрации, при которых происходит принципиальное изменение характера концентрационного поведения ΔT , не связанное с изменением типа образующихся кристаллов (синие пунктирные линии на рис. 5). В области концентраций от 2.5 до 40 ат.% Mg при переохлаждениях до 20 °C кристаллизация начинается с образования твердого раствора на основе Al, причем до 20 ат.% Mg влияние концентрации на величину переохлаждения не наблюдается (рис. 5, а). При содержании магния от 20 до 40 ат.% происходит увеличение величины переохлаждения (рис. 5, а), что свидетельствует об уменьшении кристаллизационной способности твердого раствора на основе Al.

Образование интерметаллида Al_3Mg_2 (40 – 45 ат.% Mg) также протекает при невысоких переохлаждениях ~10 °C. Интерметаллид $Al_{12}Mg_{17}$ образуется первым из расплава в интервале концентраций от 50 до 70 ат.% Mg, для его образования требуются большие переохлаждения, чем для интерметаллида Al_3Mg_2 , поэтому при 50 ат.% Mg наблюдается скачек на концентрационной зависимости ΔT (рис. 5, а). Дальнейшее увеличение содержания Mg в расплаве увеличивает кристаллизационную способность $Al_{12}Mg_{17}$. Минимальные значения переохлаждения для системы Al-Mg (~5 °C) наблюдаются для сплава $Al_{30}Mg_{70}$ – это эвтектический сплав, но в выбранных условиях охлаждения его кристаллизация начинается с роста первичных дендритов Mg (рис. 3, а). Таким образом, твердый раствор на основе Mg первым из расплава затвердевает в области концентраций от 70 ат.% Mg и более. В концентрационном интервале от 70 до 80 ат.% Mg переохлаждение увеличивается, а затем при увеличении концентрации Mg до 95 ат.% – уменьшается. Из анализа концентрационной зависимости переохлаждения можно выделить две концентрации – 20 и 80 ат.% Mg, при которых происходит значимое изменение переохлаждения, но не наблюдается изменение типа кристаллизации.

Обнаруженные концентрационные особенности переохлаждения хорошо согласуются с данными о концентрационном изменении химического ближнего порядка в расплавах Al-Mg [22] (рис. 5, с). Для анализа химического ближнего порядка в работе [22] были использованы коэффициенты Уоррена-Каули (параметр ближнего порядка). Параметр Уоррена-Каули определяется как:

$$\alpha = 1 - \frac{P_n^{AB}}{x_B},$$

где P_n^{AB} – условная вероятность нахождения атома B в n -й координационной сфере при условии, что в центре рассматриваемой координационной сферы находится атом сорта A , x_B – концентрация атомов сорта B в данном сплаве.

Параметры Уоррена-Каули показывают, насколько реальное химическое ближнее окружение выбранного атома отличается от случайного при определенной концентрации компонент. Для случайного распределения α_{A-B} равно нулю. Отрицательное α_{A-B} означает, что в окружении атома типа A атомов сорта B больше, чем при случайном распределении,

такое взаимодействие называют эффективным притяжением. Положительное α_{A-B} соответствует эффективному отталкиванию между атомами сортов *A* и *B*.

Сопоставляя полученные концентрационные зависимости переохлаждения и параметров Уоррена-Каули [22] (рис. 5, *a,c*), можно наблюдать, что зависимость $\Delta T(x)$ отражает изменения химического ближнего порядка в расплавах. Резкое изменение химического взаимодействия в расплаве между атомами Mg наблюдается в области концентраций от 10 до 20 ат. % Mg (рис. 5, *c*), при этом происходит конгломерация атомов Mg, в результате чего ослабевает взаимодействие между атомами Al-Mg, которое было выраженным при минимальном содержании Mg. Сильным эффективным притяжением между атомами Mg и вызванной этим локальной ликвацией можно объяснить наблюдаемую нами неравновесную кристаллизацию расплава, при которой жидкая фаза сохраняется до эвтектической кристаллизации. Особенности фазообразования в сплавах Al-Mg при концентрациях Mg более 20 ат. % в основном определяются взаимодействием между атомами Al. Атомы Al по мере их замещения Mg стремятся сохранить взаимодействие между собой, в результате чего сдвигаются на более удаленные расстояния, чем первая координационная сфера [22], что приводит к уменьшению их количества как вокруг атомов Al, так и Mg. Максимально такое взаимодействие проявляется при эквиатомном соотношении Al и Mg и в области 80 ат. % Mg. При кристаллизации данное взаимодействие препятствует образованию неупорядоченных фаз (твердых растворов на основе Al и Mg) и способствует увеличению переохлаждения, в условиях которого наблюдается их кристаллизация.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных дифференциально-термического и металлографического анализов сплавов Al-Mg с содержанием Mg от 2.5 до 95 ат. %, были установлены концентрационные изменения величин переохлаждения расплавов при охлаждении в тиглях Al₂O₃ от различных температур расплава с небольшими (менее 1 К/с) скоростями охлаждения и фазы, которые образуются при достигнутых переохлаждениях.

Исследования процессов кристаллизации сплавов Al-Mg показали, что кристаллизация большинства сплавов начинается при небольших переохлаждениях (от 5 до 20 °С) и зависит от условий охлаждения и концентрации, максимальные переохлаждения достигаются для сплава Mg₈₀Al₂₀ при охлаждении от 700 °С и могут достигать 40 °С. Концентрационная зависимость переохлаждения имеет особенности в областях 20, 35, 50, 70 и 80 ат. % Mg. Особенности при 35, 50 и 70 ат. % Mg связаны с изменением кристаллической структуры, образующейся из расплава фазы. Изломы на концентрационной зависимости переохлаждения при 20 и 80 ат. % Mg соответствуют концентрациям, при которых наблюдаются максимальные химические взаимодействия в расплавах (при 20 ат. % Mg – эффективное притяжение Mg-Mg, при 80 ат. % Mg – эффективное отталкивание Al-Al).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-12-00438) на оборудовании Центра коллективного пользования физико-химических методов анализа и изучения свойств и характеристик поверхности наноструктур, материалов и изделий Удм ФИЦ УрО РАН.

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 18-12-00438) on the equipment of the Center for Collective Use of Physicochemical Methods for Analysis and Study of the Properties and Characteristics of the Surface of Nanostructures, Materials and Products of the UdmFRC UB RAS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang Y.-Ki, Allen T. Direct visualization of β phase causing intergranular forms of corrosion in Al-Mg alloys // *Materials Characterization*, 2013, vol. 80, pp. 76-85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2013.03.014>
2. Lee B.-H., Kim S.-H., Park Ju.-H., Kim H.-W., Lee J.-Ch. Role of Mg in simultaneously improving the strength and ductility of Al-Mg alloys // *Materials Science & Engineering A*, 2016, vol. 657, pp. 115-122. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.01.089>
3. Thompson A. W. Current status of the role of hydrogen in stress corrosion cracking // *Materials Science and Engineering*, 1980, vol. 43(1), pp. 41-46. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(80\)90205-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(80)90205-0)
4. Pickens J. R., Gordon J. R., Green J. A. S. The effect of loading mode on the stress-corrosion cracking of aluminum-alloy 5083 // *Metallurgical Transactions A*, 1983, vol. 14, pp. 925-930. <https://doi.org/10.1007/BF02644298>
5. Jones R. H., Gertsman V. Y., Vetrano J. S., Windisch J. C. F. Crack-particle interactions during intergranular stress corrosion in AA5083 as observed by cross-section transmission electron microscopy // *Scripta Materialia*, 2004, vol. 50, pp. 1355-1359. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.01.038>
6. Jones R. H., Vetrano J. S., Windisch J. C. F. Stress corrosion cracking of Al-Mg and Mg-Al alloys // *Corrosion-Houston Tx- (Corrosion)*, 2004, vol. 60(12), pp. 1144-1154. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3299228>
7. Jones R. H. The influence of hydrogen on the stress-corrosion cracking of low-strength Al-Mg alloys // *JOM: the Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 2003, vol. 55(2), pp. 42-46. <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-003-0225-5>
8. Jones R. H., Baer D. R., Danielson M. J., Vetrano J. S. Role of Mg in the stress corrosion cracking of an Al-Mg alloy // *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, vol. 32(7), pp. 1699-1711. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-001-0148-0>
9. Baer DR, Windisch CF, Engelhard MH, Danielson MJ, Jones RH, Vetrano JS. Influence of Mg on the corrosion of Al // *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films*, 2000, vol. 18(1), pp. 131-6. <http://dx.doi.org/10.1116/1.582129>
10. Searles JL, Gouma PI, Buchheit RG. Stress corrosion cracking of sensitized AA5083 ($\text{Al}_{4.5}\text{Mg}_{1.0}\text{Mn}$) // *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, vol. 32(11), pp. 2859-2867. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-001-1036-3>
11. Chang J. C., Chuang T. H. Stress-corrosion cracking susceptibility of the superplastically formed 5083 aluminum alloy in 3.5 pct NaCl solution // *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, vol. 30, pp. 3191-3199. <https://doi.org/10.1007/s11661-999-0229-z>
12. Devenport A. J., Yuan Y., Ambat R., Connolly B. J., Strangwood M., Afseth A. Intergranular corrosion and stress corrosion cracking of sensitised AA5182 // *Materials Science Forum*, 2006, vol. 519-521, pp. 641-646. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.519-521.641>
13. Ambat R., Dwarakadasa E. S. Effect of hydrogen in aluminum and aluminum. Alloys: a review // *Bulletin of Materials Science*, 1996, vol. 19, pp. 103-114. <https://doi.org/10.1007/BF02744792>
14. Mordike B. L., Ebert T. Magnesium: properties-applications-potential // *Materials Science and Engineering A*, vol. 302(1), pp. 37-45. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01351-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01351-4)
15. Murray J. L. The Al-Mg (Aluminum-Magnesium) system // *Journal of Phase Equilibria: Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1982, vol. 3(1), pp. 60-74. <https://doi.org/10.1007/BF02873413>
16. Kasper J. S., Waterstrat R. M. Ordering of atoms in the σ phase // *Acta Crystallographica*, 1956, vol. 3, pp. 289-295. <https://doi.org/10.1107/S0365110X56000802>
17. Samson S., Gordon E. K. The crystal structure of ϵ - $\text{Mg}_{23}\text{Al}_{30}$ // *Acta Crystallographica B*, 1968, vol. 24(8), pp. 1004-1013. <https://doi.org/10.1107/S0567740868003638>
18. Urban K., Feuerbacher M. Structurally complex alloy phases // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, vol. 334, pp. 143-150. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.11.029>
19. Zhong Y., Yang M., Liu Z. K. Contribution of first-principles energetics to Al-Mg thermodynamic modeling // *Calphad*, 2005, vol. 29(4), pp. 303-311. <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2005.08.004>
20. Vrtnik S., Jazbec S., Jagodič M., Korelec A., Hosnar L., Jagličić Z., Jeglič P., Feuerbacher M., Mizutani U., Dolinšek J. Stabilization mechanism of γ - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ and β - Mg_2Al_3 complex metallic alloys // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2013, vol. 25(42), 425703. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/42/425703>
21. Shin D., Wolverton C. The effect of native point defect thermodynamics on offstoichiometry in β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ // *Acta Materialia*, 2012, vol. 60(13-14), pp. 5135-5142. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.06.010>
22. Wang J., Li X., Pan S., Qin J. Mg fragments and Al bonded networks in liquid MgAl alloys // *Computational Materials Science*, 2017, vol. 129, pp. 115-122. <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.12.006>
23. Debela T. T., Abbas H. G. Role of nanosize icosahedral quasicrystal of Mg-Al and Mg-Ca alloys in avoiding crystallization of liquid Mg: Ab initio molecular dynamics study // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, vol. 499, pp. 173-182. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.010>
24. Sterkhova I. V., Kamaeva L. V. The influence of Si concentration on undercooling of liquid Fe // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014, vol. 401, pp. 250-253. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.01.027>
25. Камаева Л. В., Ладьянов В. И. О неравновесной кристаллизации сплавов в системе Fe-P // *Металлы*. 2012, № 2. С. 41-47.

26. Ладьянов В. И., Стерхова И. В., Камаева Л. В., Цепелев В. С. О вязкости многокомпонентных аморфизирующихся расплавов группы Fe // Химическая физика и мезоскопия. 2015. Т. 17, № 1. С. 105-110.
27. Смагина Е. А., Камаева Л. В. Влияние содержания кобальта на переохлаждение жидкого железа // Химическая физика и мезоскопия. 2019. Т. 21, № 1. С. 86-93. <https://doi.org/10.15350/17270529.2019.1.12>
28. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3-х томах. Том 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.

REFERENCES

1. Yang Y.-Ki, Allen T. Direct visualization of β phase causing intergranular forms of corrosion in Al-Mg alloys. *Materials Characterization*, 2013, vol. 80, pp. 76-85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2013.03.014>
2. Lee B.-H., Kim S.-H., Park Ju.-H., Kim H.-W., Lee J.-Ch. Role of Mg in simultaneously improving the strength and ductility of Al-Mg alloys. *Materials Science & Engineering A*, 2016, vol. 657, pp. 115-122. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.01.089>
3. Thompson A. W. Current status of the role of hydrogen in stress corrosion cracking. *Materials Science and Engineering*, 1980, vol. 43(1), pp. 41-46. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(80\)90205-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(80)90205-0)
4. Pickens J. R., Gordon J. R., Green J. A. S. The effect of loading mode on the stress-corrosion cracking of aluminum-alloy 5083. *Metallurgical Transactions A*, 1983, vol. 14, pp. 925-930. <https://doi.org/10.1007/BF02644298>
5. Jones R. H., Gertsman V. Y., Vetrano J. S., Windisch J. C. F. Crack-particle interactions during intergranular stress corrosion in AA5083 as observed by cross-section transmission electron microscopy. *Scripta Materialia*, 2004, vol. 50, pp. 1355-1359. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.01.038>
6. Jones R. H., Vetrano J. S., Windisch J. C. F. Stress corrosion cracking of Al-Mg and Mg-Al alloys. *Corrosion -Houston Tx- (Corrosion)*, 2004, vol. 60(12), pp. 1144-1154. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3299228>
7. Jones R. H. The influence of hydrogen on the stress-corrosion cracking of low-strength Al-Mg alloys. *JOM: the Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 2003, vol. 55(2), pp. 42-46. <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-003-0225-5>
8. Jones R. H., Baer D. R., Danielson M. J., Vetrano J. S. Role of Mg in the stress corrosion cracking of an Al-Mg alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, vol. 32(7), pp. 1699-1711. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-001-0148-0>
9. Baer DR, Windisch CF, Engelhard MH, Danielson MJ, Jones RH, Vetrano JS. Influence of Mg on the corrosion of Al. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films*, 2000, vol. 18(1), pp. 131-6. <http://dx.doi.org/10.1116/1.582129>
10. Searles JL, Gouma PI, Buchheit RG. Stress corrosion cracking of sensitized AA5083 (Al_{4.5}Mg_{1.0}Mn). *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, vol. 32(11), pp. 2859-2867. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-1036-3>
11. Chang J. C., Chuang T. H. Stress-corrosion cracking susceptibility of the superplastically formed 5083 aluminum alloy in 3.5 pct NaCl solution. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, vol. 30, pp. 3191-3199. <https://doi.org/10.1007/s11661-999-0229-z>
12. Devenport A. J., Yuan Y., Ambat R., Connolly B. J., Strangwood M., Afseth A. Intergranular corrosion and stress corrosion cracking of sensitised AA5182. *Materials Science Forum*, 2006, vol. 519-521, pp. 641-646. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.519-521.641>
13. Ambat R., Dwarakadasa E. S. Effect of hydrogen in aluminum and aluminum alloys: a review. *Bulletin of Materials Science*, 1996, vol. 19, pp. 103-114. <https://doi.org/10.1007/BF02744792>
14. Mordike B. L., Ebert T. Magnesium: properties-applications-potential. *Materials Science and Engineering A*, vol. 302(1), pp. 37-45. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01351-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01351-4)
15. Murray J. L. The Al-Mg (Aluminum-Magnesium) system. *Journal of Phase Equilibria: Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1982, vol. 3(1), pp. 60-74. <https://doi.org/10.1007/BF02873413>
16. Kasper J. S., Waterstrat R. M. Ordering of atoms in the σ phase. *Acta Crystallographica*, 1956, vol. 3, pp. 289-295. <https://doi.org/10.1107/S0365110X56000802>
17. Samson S., Gordon E. K. The crystal structure of ϵ -Mg₂₃Al₃₀. *Acta Crystallographica B*, 1968, vol. 24(8), pp. 1004-1013. <https://doi.org/10.1107/S0567740868003638>
18. Urban K., Feuerbacher M. Structurally complex alloy phases. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, vol. 334, pp. 143-150. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.11.029>
19. Zhong Y., Yang M., Liu Z. K. Contribution of first-principles energetics to Al-Mg thermodynamic modeling. *Calphad*, 2005, vol. 29(4), pp. 303-311. <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2005.08.004>
20. Vrtnik S., Jazbec S., Jagodič M., Korelec A., Hosnar L., Jagličić Z., Jeglič P., Feuerbacher M., Mizutani U., Dolinšek J. Stabilization mechanism of γ -Mg₁₇Al₁₂ and β -Mg₂Al₃ complex metallic alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2013, vol. 25(42), 425703. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/42/425703>
21. Shin D., Wolverson C. The effect of native point defect thermodynamics on offstoichiometry in β -Mg₁₇Al₁₂. *Acta Materialia*, 2012, vol. 60(13-14), pp. 5135-5142. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.06.010>
22. Wang J., Li X., Pan S., Qin J. Mg fragments and Al bonded networks in liquid MgAl alloys. *Computational Materials Science*, 2017, vol. 129, pp. 115-122. <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.12.006>

23. Debela T. T., Abbas H. G. Role of nanosize icosahedral quasicrystal of Mg-Al and Mg-Ca alloys in avoiding crystallization of liquid Mg: Ab initio molecular dynamics study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, vol. 499, pp. 173-182. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.010>
24. Sterkhova I. V., Kamaeva L. V. The influence of Si concentration on undercooling of liquid Fe. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014, vol. 401, pp. 250-253. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.01.027>
25. Kamaeva L. V., Lad'yanov V. I. Nonequilibrium solidification of Fe-P alloys. *Russian metallurgy (Metally)*, 2012, vol. 2012, no. 3, pp. 203-208. <https://doi.org/10.1134/S0036029512030093>
26. Lad'yanov V. I., Sterkhova I. V., Kamaeva L. V., Tsepelev V. S. O vyazkosti mnogokomponentnich amorfizuyuschichsya rasplavov gruppi Fe [On the viscosity of the multicomponent amorphizing melts of the Fe group]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2015, vol. 17, no. 1, pp. 105-110.
27. Smagina E. A., Kamaeva L. V. Vliyanie sodержaniya kobal'ta na pereokhlazhdenie zhidkogo zheleza [Effect of cobalt content on undercooling ability of liquid iron]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2019, vol. 21, no. 1, pp. 86-93. <https://doi.org/10.15350/17270529.2019.1.12>
28. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih system. Spravochnik v 3-kh tomakh. Tom 1* [State diagrams of binary metal systems. State diagrams of binary metal systems. Reference book in 3 volumes. Volume 1]. Pod obshch. red. N.P. Lyakisheva. Moscow: Mashinostroenie Publ., 1996. 992 p.

Поступила 14.09.2021; после доработки 05.10.2021; принята к опубликованию 06.10.2021
Received 14 September 2021; received in revised form 05 October 2021; accepted 06 October 2021

Баталова Елизавета Александровна, ведущий инженер лаборатории металловедения и термической обработки ПАО "Ижсталь", Ижевск, Российская Федерация
Elizaveta A. Batalova, Leading Engineer of the Laboratory of Metallurgy and Heat Treatment, PJSC "Izhstal", Izhevsk, Russian Federation

Камаева Лариса Вячеславовна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НЦ МФМ УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск; старший научный сотрудник ИФВД РАН, Троицк, Российская Федерация, e-mail: lara_kam@mail.ru
Larisa V. Kamaeva, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Scientific Center of the MFM Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk; Senior Researcher, Vereshchagin Institute for High Pressure Physics RAS, Troitsk, Russian Federation, e-mail: lara_kam@mail.ru