Записки Горного Института. Т. VII—3. 1929.
Annales de l'Institut des Mines à Leningrade. V. VII—3 1929.

Кривая растворимости меди в алюминии в твердом состоянии.

П. Я. Сальдау и Н. Г. Анисимов.

The curve of the solubility of copper in aluminium in solid state

by P. Saldau and N. Anisimoff.

По мере весьма быстрого развития авто- и авиостроения вопрос о получении материалов легких и в то же время обладающих достаточными механическими свойствами становится все более и более актуальным.

Наилучшими и, пока что, непревзойденными в этом отношении являются сплавы типа дуралюмина, с примерным содержанием:
Cu — 3 — 4,5%; Mg — 0,4 — 1,00%; Mn — 0,4 — 0,7%; Fe — 0,4 — 1,00%; Si — 0,3—0,6%; Al—разница до 100%.

Сплав дуралюмина, как видно, сравнительно сложный и поэтому давно уже в разных местах земного шара ведутся опыты для получения сплавов более простых, которые по своим механическим качествам не уступали бы дуралюмину. Из таких простых сплавов наибольшим успехом, в особенности в Америке, пользуется сплав алюминия и меди.

Имеющиеся литературные данные довольно противоречивы у различных исследователей и показывают, что природа этого сплава еще недостаточно выяснена. Поэтому для более детального выяснения вопроса нам казалось целесообразным исследовать изменение растворимости меди в алюминии в твердом состоянии в зависимости от температуры, так как по имеющимся данным такое изменение растворимости разных составных частей в сплавах является главной причиной, обусловливающей свойства сплавов типа дуралюмина, в том числе и свойство «старения».

1. Краткий обзор прежних исследований.

Carpenter и Edwards [1]), а также и Gwyer [2]) нашли, что конечная точка эвтектической линии со стороны алюминия отвечает содержанию меди около 4—5 весов % Cu. Curry [3]) термически определил эвтектику еще при 5 вес. %, а микрографически лишь при 11 вес. %. Температура же эвтектики по всем данным отвечает 543—544°.

В более позднее время Merica, Waltenberg и Scott [4]) нашли, что растворимость меди в алюминии при температуре эвтектики достигает примерно 4.25 вес. % Cu, а при 300°—около 1.5% Cu.

По данным же Rosenhain, Archbutt и Hanson'a [5]) предел растворимости меди в алюминии при 400° равен 3,7 вес. % Cu, а при 20°—около 3 вес. % Cu.

---

[1]) Proc. Inst. Mech. Eng., 1—2, (1907), 57.
[2]) Z. anorg. Chem., 57 (1908), 113.
[3]) Journ. phys. chem. 11, (1907), 425.
[4]) Scientific Paper of the Bureau of Standarts № 347 (Nowember 1919).
[5]) Journ. Inst. of Mes. XXIX, (1923), 507.

Из приведенных данных можно видеть, что вопрос о растворимости меди в алюминии является далеко еще не выясненным, что и побудило авторов к новым исследованиям.

II. Собственные исследования.

1. Метод исследования.

При определении вида кривой растворимости Cu в Al был применен метод закалки. Принцип, на котором он основан, заключается в следующем. Известно, что переход из одной фазы в другую протекает во времени. Иными словами, превращение начинается в некоторых пунктах системы и затем распространяется на весь ее объем. Число центров, где превращение начинается, и линейное перемещение в единицу времени поверхности раздела между старой и новой фазами обусловливают ту или иную скорость превращения. Эта последняя вместе с факторами, вызывающими ее изменения, зависит: 1) от природы вещества и 2) от внешних физических условий, в частности от температуры. Вызывая резкие изменения последней, можно, с одной стороны столь же резко и в желательном смысле изменить величину скорости превращения, а с другой,—пользуясь тем, что эта скорость есть величина конечная и, по сравнению со скоростью изменения температуры, небольшая, можно сохранить всю систему в состоянии, соответствующем первоначальной степени нагрева. Быстро менять температурное состояние возможно только в одном направлении, именно при охлаждении. Практическое выполнение этого состоит в быстром перемещении данной системы, нагретой до известной температуры, в среду сравнительно низшей температуры. Подобная операция известна под названием закалки.

Итак, взяв ряд сплавов Al с различным содержанием Cu и закалив их при некоторой температуре, тем самым закрепим в них структуру, которую они имели при температуре закалки. Далее останется только выбрать два сплава, соседние по составу, из которых один представлял бы однофазную систему, а другой двухфазную.

В первом, очевидно, компоненты Al и Cu будут находиться в состоянии твердого раствора, а во втором имеем распад его с образованием между его зернами прослоек эвтектики. Между двумя такими концентрациями и проходит линия насыщения одного металла другим, т. е. искомая граница твердого раствора. Для отыскивания таких пар сплавов был избран метод исследования структуры после закалки или отжига при помощи микроскопа и полученные результаты фиксировались посредством фотографирования.

2. Подготовка образцов.

Для приготовления сплавов служили алюминий Кальбаума (с 0,31% Fe и 0,27% Si) и электролитическая медь (99,99% Cu). Сплавление производилось под шлаком из равных частей KCl и NaCl. Охлаждение—вместе с криптальной печью. Полученные сплавы распиливались на секторы и опилки шли в анализ, производившийся путем осаждения Cu электролизом, а кусочки сплавов подвергались термической обработке — закалке или отжигу.

Для закаливания образцов служила вертикальная электрическая печь сопротивления. Она представляет собою фарфоровую трубку с винтовою нарезкою на наружной стороне, на которую намотана хромо-никкелевая проволока. Сверху все обернуто асбестом.

Образцы обвязывались проволочкой, которая свободным концом прикреплялась к проволочному же кольцу такого диаметра, что оно свободно могло перемещаться в печи. Кольцо с привязанными к нему сплавами подвешивалось на длинной проволоке, выходившей из печи. Проволока кончалась куском нитки, которая привязывалась к зажиму над печью. Зажим этот держал термопару, конец которой находился в центре кольца с образцами.

Когда сплавы и термопара помещались в печь, включался ток и начиналось медленное, в течении 2—2,5 часов, нагревание до температуры 500°. Здесь сплавы выдерживались 1 час, а затем производилось или закаливание (при 500°) или же медленное охлаждение (до 400 или 300°), продолжавшееся тоже 1 час, вслед за чем, после недельной выдержки, уже шла закалка (при 400 или 300°). Операция закалки производилась следующим образом. Под нижним концом печи, закрытым асбестовой пробкой, ставилось ведро с водою. В нужный момент пробка открывалась, нитка, удерживавшая сплавы в печи, пережигалась и образцы падали в воду. Охлаждение их во время падения не могло быть велико, так как поверхность воды отстояла от нижнего конца печи всего на 2,5—3 см и весь почти путь падения лежал внутри печи, температура которой у нижнего конца при закрытой пробке достигала 300°. Время же протекавшее между открыванием пробки и падением закаливаемых образцов в воду, во всяком случае было не более 1 секунды.

Против окисления сплавов в печи никаких мер не принималось. Основанием этому послужил опыт с пробным, начисто отполированным и протравленным, шлифом, который после закалки при 500° был рассмотрен под микроскопом и мог бы быть сфотографирован до и после пребывания в печи,—настолько он хорошо сохранился. Вес образца при этом оставался постоянным.

Отжиг происходил тоже в электрической печи сопротивления. Сплавы помещались в среднюю часть трубки, а концы затыкались асбестом. Степень нагрева регулировалась ламповым реостатом и контролировалась амперметром.

Способ травления для выявления второй фазы, описания которого мы не встречали нигде в доступной нам литературе, состоит в следующем. Шлиф проходится на наждаках до № 00000 включительно. После этого его поверхность при рассмотрении невооруженным глазом представляется серою; в микроскопе она кажется светло-коричневою и на ней выступает белыми блестящими пятнами и жилками вторая фаза. Тогда шлиф смачивается раствором NaOH. Концентрация его не имеет значения.

Если желательно работать быстрее, надо взять раствор покрепче и наоборот. Во всяком случае конец травления улавливается довольно легко, если работать все время раствором одной и той же концентрации. От действия NaOH на Al начинает выделяться водород и масса пузырей его делает каплю протравителя молочно-белою. Подождав еще несколько секунд, NaOH смывают водою. Благодаря действию NaOH поверхность кристаллитов твердого раствора делается матовою, штриховатость от наждака большею частью стравливается и под микроскопом получаем почти черное поле с серебряно-белой второй фазой.

Единственный недостаток способа травления NaON тот, что шлиф запачкан наждаком и различить структуру однофазной системы не представляется возможным; можно лишь установить факт ее существования.

Зато оттенки расположены естественнее, то, что выпуклее, что ближе к зрителю, то выступает ярче и светлее.

Всего было изготовлено и исследовано 22 сплава со следующими содержаниями Cu:

№	% Cu.	№	% Cu.
1	0,00	12	3,51
2	0,10	13	4,19
3	0,30	14	4,65
4	0,48	15	5,15
5	0,95	16	5,71
6	1,45	17	5,96
7	2,13	18	6,33
8	2,23	19	7,22
9	2,62	20	7,60
10	2,99	21	8,08
11	3,25	22	9,81

3. Микроанализ.

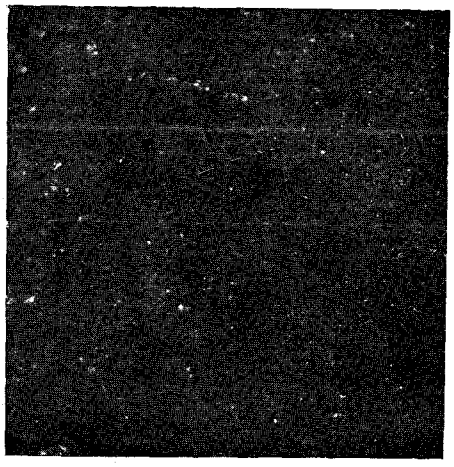
Микрографическое исследование сплавов Al—Cu, непосредственно после их изготовления, показало, что уже малые присадки Cu (0,5%) вызывают выделение второй фазы.

Нагревание образцов в печи в течении 1 часа при температуре 500° и медленное охлаждение вместе с печью в продолжении 9 часов, не дало никаких результатов и послужило указанием на необходимость более длительного отжига. Таковой и был поставлен при той же температуре, и продолжался 12 суток. По охлаждении образцы были снова отшлифованы и исследованы под микроскопом. В сплавах с содержанием Cu от 0,1% до 2,62% включительно были найдены лишь следы второй фазы, как это видно из микроснимка № 1. В ближайшем же по содержанию Cu сплаве, с 2,99% Cu. оказались как бы примазки эвтектики (снимок № 2). Они занимают сравнительно большую площадь и отнюдь не представляются в виде утолщений на гранях кристаллитов. Очертания этих пятен рваные и кое-где в середине просвечивает твердый раствор.

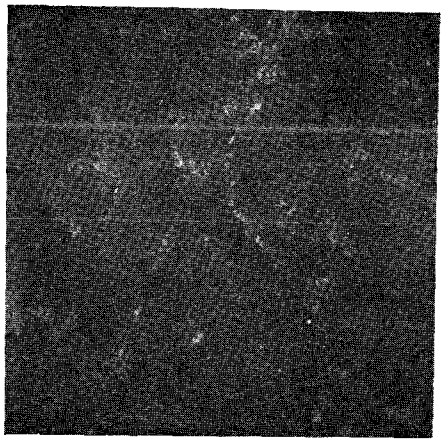
Микроснимки №№ 1 и 2 указывают на то, что содержание Cu в количестве 2,62 вес. % близко к максимуму того, что может растворить Al после 12-дневного отжига при 500° и медленного охлаждения до комнатной температуры. Поэтому можно ожидать, что граница твердого раствора при обыкновенной температуре отвечает содержанию меди, весьма близкому к 2,62%, примерно около 2,7 весовых %.

Для определения направления кривой растворимости при более высоких температурах была произведена закалка сплавов при 300, 400 и 500°.

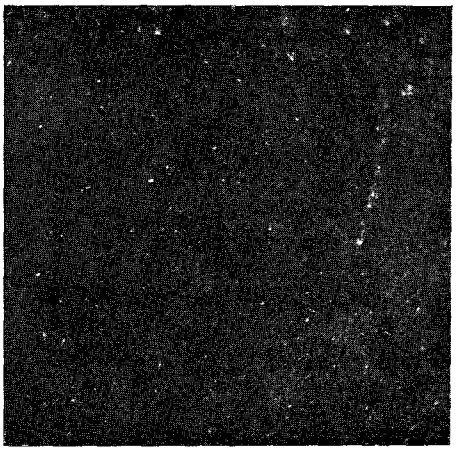
Микрофотографии образцов, закаленных при 300° (микроснимки №№ 3 и 4), с ясностью, не оставляющей желать большего, указывают на положение границы твердого раствора между теми же содержаниями Cu в 2,62 и 2,99 весовых %. Таким образом, вполне очевидно, что кривая растворимости в интервале температур от 0 до 300° идет почти параллельно оси ординат на расстоянии около 2,7% Cu от ординаты чистого Al.



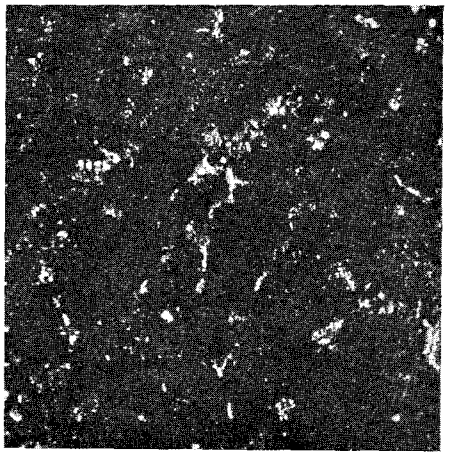
№ 1.—2,62% Cu.
После 12-дневного отжига при 500°.
Почти однородная фаза η.



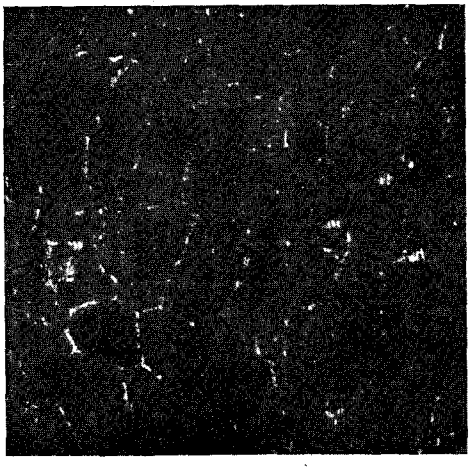
№ 2.—2,99% Cu.
После 12-дневного отжига при 500°.
Заметны выделения Al_2Cu (светлое).



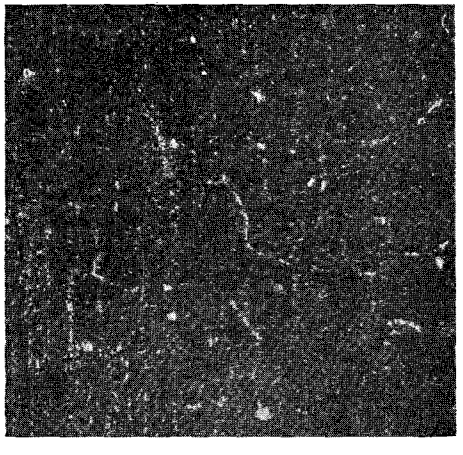
№ 3.—2,62% Cu.
После закалки при 300°. Почти однородная фаза η.



№ 4.—2,99% Cu.
После закалки при 300°. Заметно выделение Al_2Cu.



№ 5.—3,25% Cu.
После закалки при 400°. Заметно выделение Al_2Cu.



№ 6.—5,71% Cu.
После закалки при 500°. Заметны следы выдел. Al_2Cu.

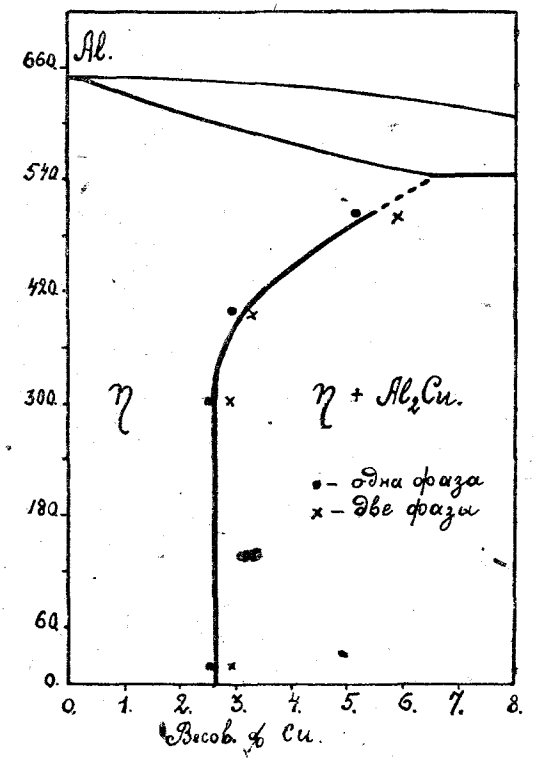
Микроанализ образцов, закаленных при 400°, показал, что линия растворимости меди в алюминии при этой температуре проходит между 2,99% и 3,25 вес. % Cu.

Судя по микроснимку № 5, отвечающему образцу с содержанием 3,25 вес. % Cu, можно заключить, что граница твердого раствора отвечает, примерно, среднему значению:

$$(2{,}99\% + 3{,}25\%) : 2 = 3{,}12 \text{ вес. } \% \text{ Cu.}$$

Исследование же микроструктуры образцов, закаленных при 500°, показало, что граница твердого раствора проходит между 5,15 и 5,96 вес, % Cu. Взяв среднее значение, имеем 5,55 вес. % Cu. Это подтверждает также и микроснимок № 6, отвечающий образцу с 5,71 вес. % Cu и указывающий лишь на следы второй фазы.

Если полученные четыре точки кривой растворимости нанести на диаграмму состояний и соединить плавной линией, то получим кривую растворимости меди в алюминии, представленную на фиг. 1.



Фиг. 1. Кривая растворимости меди в алюминии.

Если же продолжить найденную кривую до пересечения с эвтектической линией, как это показано пунктиром на фиг. 1, то получим предельную концентрацию растворимости при температуре эвтектики (543°) около 6,5 вес. % Cu.

4. Твердость.

Имея в своем распоряжении большое количество материала от изучения микроструктуры, возможно было произвести и несколько опытов с твердостью сплавов алюминия с медью.

Главный интерес в этом отношении сосредоточивается на вопросе о «старении» таких сплавов. «Старением», или облагораживанием, называется увеличение твердости закаленного сплава по истечении некоторого времени после закалки. Исследование твердости производилось по способу Shore'а.

Сплавы подвергались закалке при 500° и испытывались на приборе Shore по 6 раз каждый, а именно: 1) непосредственно после закалки; 2) через 1 час после нее; 3) через 1 сутки; 4) через 2 суток и 5) через 5 суток. Каждый раз делалось 5 отсчетов и из них бралось среднее арифметическое.

Были получены следующие результаты:

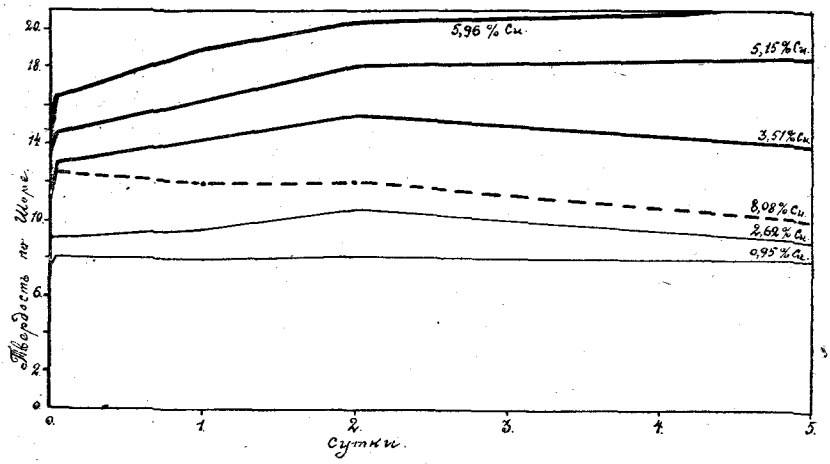
Содержание вес. % Cu.	После 12-дневного отжига.	Твердость после закалки.				
		Непосредственн.	1 час.	1 сутки.	2 суток.	5 суток.
0,00	4,5	—	—	—	—	—
0,10	6	8	9	11	10	10
0,35	8,5	9	9,5	11,5	11,5	10
0,48	10	9	11	—	10	10
0,95	—	7,5	8	7,5	8	8
1,45	9	—	—	—	—	—
2,13	11	9	9	9,5	10,5	9
2,23	11	—	—	—	—	—
2,62	9,5	9	9	10,5	10	8,5
2,99	10	—	—	—	—	—
3,25	10	11	11	12	12,5	12,5
3,51	11	11,5	13	—	15,5	14
4,19	11	—	—	—	—	—
4,65	—	12,5	12,5	15	14	14,5
5,15	9	14	14,5	—	18	18,5
5,96	10	15	16,5	19	20,5	22
6,33	10	10	11	11	11,5	10,5
7,22	9	11,5	11	12,5	12	10
7,60	11	—	—	—	—	—
8,08	11	12	12,5	12	12	13

Во втором столбце имеем твердость сплавов после 12 дней отжига при температуре 500° и медленного охлаждения до комнатной температуры 15—20° С.

Приведенные результаты могут быть представлены графически двояко.

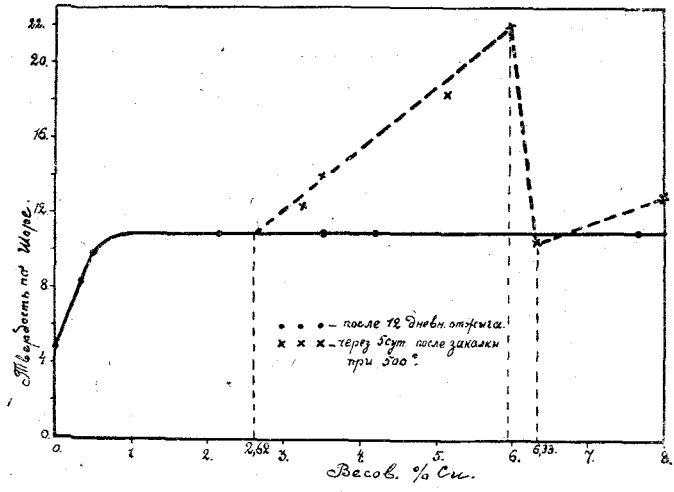
На диаграмме, представленной на фиг. 2, имеем кривые изменения твердости в зависимости от времени лежания после закалки для сплавов с различным содержанием меди.

В сплавах, где Cu еще очень мало (0,1—2,62%), старение не наблюдается. Как показывают сплошные тонкие линии, твердость хотя и делает небольшие скачки, но они направлены в различные стороны так, что в общем кривые эти идут почти параллельно оси абсцисс. Кроме того,



Фиг. 2.

начальное и конечное значения твердости, т. е. непосредственно после закалки и через 5 суток лежания при комнатной температуре или совпадают (2,13% Cu), или последнее меньше первого (2,62% Cu), или немного больше его (0,1—0,95% Cu).



Фиг. 3.

Из всего этого вытекает, что твердость сплавов с содержанием Cu от 0,1 до 2,62% не зависит от продолжительности лежания после закалки, т. е. эти сплавы не стареют.

При больших содержаниях Cu (*3,25—5,96%*) *наличие старения* несомненно. Подтверждением этому служит как общий характер толстых линий, так и разница ординат начальной и конечной точки.

В стареющих сплавах вполне ясно выражается правильность: кривая менее стареющего, более бедного медью сплава располагается ниже таковой же более богатого медью сплава, в котором старение проявляется сильнее.

Наконец, линии сплавов с 6,33, 7,22, 8,08% Cu (пунктир) по своему характеру вполне сходны с кривыми мало-медистых сплавов. Они также идут почти параллельно оси абсцисс, т. е. иными словами, здесь, как и при малых содержаниях Cu, не имеем никаких указаний на старение.

Другой способ изображения (графически) полученных результатов имеем на диаграмме, представленной на фиг. 3, где по оси абсцисс отложены концентрации, а по оси ординат попрежнему твердость. Сплошная линия представляет собою твердость сплавов после отжига. Пунктирная же линия изображает твердость сплавов после закалки при 500° и лежания при 20° в течение 5 суток, т. е. результаты старения. Область старения находится между 2,62 и 6,33% Cu. По обе стороны от этого интервала старение не наблюдается, хотя закаливаться способны повидимому сплавы и более богатые медью, чем образец с содержанием ее в 6,33% Cu, но значительно в меньшей степени.

Весьма интересно, что область старения (2,62%—6,33% Cu) почти полностью совпадает с пределами увеличения растворимости в зависимости от температуры (2,6%—6,5% Cu), как это видно из фиг. 1.

Выводы.

1. Определена кривая растворимости меди в алюминии в твердом состоянии в температурном интервале от 15 до 500° С.

Пределом твердого раствора при температуре 15° является 2 7% Cu, при чем такая концентрация твердого раствора сохраняется вплоть до температуры 300°.

При дальнейшем повышении температуры растворимость меди в алюминии резко увеличивается по некоторой кривой, проходящей при 400° через 3,12% Cu, а при 500° — через 5,55% Cu и пересекающей эвтектическую линию (543°) при 6,5% Cu.

2. Попутно наблюдалось, что твердость закаленных образцов непосредственно после закалки при 500°, по сравнению с твердостью отожженных, начинает возрастать от 2,7% Cu, достигая максимума при 6% Cu. Старение же сплавов алюминия и меди было наблюдаемо в пределах от 2,7% Cu и до 6,33% Cu, с максимумом при той же концентрации меди в 6% Cu.

[Май 1925 года,
Химическая Лаборатория
Ленинградского Горного Института].

Summary.

1. The curve of the solubility of copper in aluminum in a solid state has been defined at a range of temperature from 15 to 500° C.

The limit of the solid solution at a temperature of 15° is 2,7% Cu, and this concentration of the solid solution is kept up till a temperature of 300°.

When the temperature rises still higher the solubility of copper in aluminum greatly increases along a certain curve going through 3,12% Cu at 400° and through 5,55% Cu at 500° and crossing the eutectic line (543°) at 6,5% Cu.

2. At the same time it has been observed that the hardness of quenched samples directly after the quenching at 500°, compared with the hardness of the annealed ones, begins to increase at 2,7% Cu, reaching its maximum at 6% Cu.

The increase of hardness of quenched alloys of aluminum and copper, which begins some time after the quenching, has been observed within the limits from 2,7% Cu to 6,33% Cu, with a maximum of the same concentration of copper at 6% Cu.

[May 1925.
The Chemical L baratory of the
Mining Institute of Leningrad].