

УДК 669. 2/. 8.017: 537.3.39

СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОМ СПЛАВЕ Al–18,5 % Si, ОБРАБОТАННОМ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ ПЕРИОДИЧЕСКИМ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ

ПРИГУНОВА А.Г.¹, *д.т.н., с.н.с.*,ПЕТРОВ С.С.^{2*}, *к.т.н.*,КОШЕЛЕВ М.В.³,ПРИГУНОВ С.В.⁴, *к.т.н.*,КЛЮЧНИК Д.М.⁵,ТРЕТЬЯКОВ А.И.⁶

¹ Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, бульв. Вернадского, 34/1, 03142, Киев, Украина тел. (044)-424-04-52, e-mail: adel_nayka@ukr.net

^{2*} Кафедра материаловедения, Национальная металлургическая академия, пр. Гагарина, 4, 49600, Днепропетровск, Украина, тел. +38(067) 042 31 09; (056)-374-82-66, e-mail: petva-serg@mail.ru. ORCID ID: 0000-0003-2105-4633

³ Институт проблем материаловедения НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, Киев, 031142, Украина тел. (044)-424-25-31, e-mail: silica-lum@ukr.net

⁴ ГП «Украинский институт по проектированию металлургических заводов», ул. Набережная им. Ленина, 17, Днепропетровск, 49000, Украина тел. (044)-778-10-89, e-mail: s.prigunov@gmail.com

⁵ Информационное агентство «Металл Курьер», ул. Набережная Победы, 48^б, 49000, Днепропетровск, Украина, тел. (056)-374-82-66, e-mail: d.kluchnik@gmail.com

⁶ Кафедра материаловедения, Национальная металлургическая академия, пр. Гагарина, 4, 49600, Днепропетровск, Украина, тел. (056)-374-82-66, e-mail: tretjakalex@ukr.net

Аннотация. *Постановка проблемы.* Потенциал традиционных методов управления качеством металлопродукции термической обработкой в твердом состоянии практически исчерпан. Перспективным направлением усовершенствования литой структуры и эксплуатационных характеристик отливок из силуминов является обработка расплава электрическим током. Для повышения прочности и пластичности заэвтектических алюминий-кремниевых сплавов, в структуре которых присутствуют крупные кристаллы первичного кремния, их модифицируют фосфористой медью, которая токсична и неблагоприятно влияет на состояние окружающей среды. Для разработки целенаправленных способов усовершенствования структуры и свойств силуминов воздействием на жидкую фазу электрическим током необходимы всесторонние взаимно дополняющие исследования. Это позволит не только повысить эффективность управления качеством литых изделий методом внепечной обработки расплавов электрическим током, но и даст возможность расширить сферы его использования, в частности, в производствах, использующих химически вредные модификаторы. *Цель.* Распирение представлений о механизме модифицирования заэвтектических силуминов обработкой расплавов периодическим однополярным импульсным электрическим током, установление взаимосвязи изменений микроструктуры и фазового состава сплава с температурными и термодинамическими параметрами его плавления и кристаллизации. *Методика.* Комплексные исследования методами металлографического, рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализа. *Результаты.* При разработанных в работе режимах и способах подачи электрического сигнала изменяется структура расплава, ближний порядок атомов в кремнийсодержащих кластерах, уменьшается их размер и объёмная доля. Это способствует уменьшению удельной теплоты кристаллизации первичных кристаллов кремния более, чем на 50 %, эвтектики на 2 – 4 %, повышению температуры ликвидус на 20 – 25 К и снижению температуры солидус на 6 – 14 К по сравнению с характеристиками исходного сплава. В зависимости от режимов обработки электрическим током в жидком состоянии, при кристаллизации образуются новые модификации кремния с металлическим типом межатомного взаимодействия, уменьшается размер и количество первичных кристаллов кремния, вплоть до полного их отсутствия в микроструктуре при исследованиях методом световой микроскопии. Формируется тонкодифференцированная α -Al+ β -Si эвтектика со сфероподобными, равномерно распределёнными кристаллами эвтектического кремния. *Научная новизна.* Впервые установлены микроструктурные и фазовые изменения, термодинамические параметры процесса кристаллизации фаз в заэвтектических силуминах, обработанных в жидком состоянии периодическим (циклическим) импульсным электрическим током по специально разработанным режимам. *Практическая значимость.* Новые знания о процессе модифицирования заэвтектических силуминов электрическим током способствуют целенаправленному поиску путей создания новых материалов с принципиально отличающимися свойствами.

Ключевые слова: заэвтектический силумин, дифференциальный термический анализ, импульсный электрический ток, микроструктура.

СТРУКТУРНІ ТА ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ЗАЕВТЕКТИЧНОМУ СПЛАВІ Al–18,5 % Si, ОБРОБЛЕНОМУ У РІДКОМУ СТАНІ ПЕРІОДИЧНИМ ІМПУЛЬСНИМ ЕЛЕКТРИЧНИМ СТРУМОМ

ПРИГУНОВА А.Г.¹, *д.т.н., с.н.с.*,
ПЕТРОВ С.С.^{2*}, *к.т.н.*,
КОШЕЛЄВ М.В.³,
ПРИГУНОВ С.В.⁴, *к.т.н.*,
КЛЮЧНИК Д.М.⁵,
ТРЕТЬЯКОВ А.И.⁶

¹ Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, бульв. Вернадського, 34/1, 03142, Київ, Україна тел. (044)-424-04-52, e-mail: adel_nauka@ukr.net

^{2*} Кафедра матеріалознавства, Національна металургійна академія, пр. Гагаріна, 4, 49600, Дніпропетровськ, Україна, тел. +38(067) 042 31 09; (056)-374-82-66, e-mail: petva-serg@mail.ru. ORCID ID: 0000-0003-2105-4633

³ Інститут проблем матеріалознавства НАН України, вул. Кржижановського, 3, Київ, 031142, Україна тел. (044)-424-25-31, e-mail: silica-lum@ukr.net

⁴ ДП «Український інститут по проектуванню металургійних заводів», вул. Набережна ім. Леніна, 17, 49000, Дніпропетровськ, Україна, тел. (044)-778-10-89, e-mail: s.prigunov@gmail.com

⁵ Інформаційна агенція «Метал Кур'єр», вул. Набережна Перемоги, 48^б, 49000, Дніпропетровськ, Україна, тел. (056)-374-82-66, e-mail: d.kluchnik@gmail.com

⁶ Кафедра матеріалознавства, Національна металургійна академія, пр. Гагаріна, 4, 49600, Дніпропетровськ, Україна, тел. (056)-374-82-66, e-mail: tretjakalex@ukr.net

Анотація. Постановка проблеми. Потенціал традиційних методів управління якістю металопродукції термічною обробкою в твердому стані практично вичерпано. Перспективним напрямом удосконалення литої структури і експлуатаційних характеристик виливків з силумінів є оброблення розплаву електричним струмом. Для підвищення міцності та пластичності заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів, у структурі яких присутні великі кристали первинного кремнію, їх модифікують фосфористою міддю, яка токсична і несприятливо впливає на стан навколишнього середовища. Для розроблення цілеспрямованих способів удосконалення структури та властивостей силумінів впливом на рідку фазу електричним струмом необхідні всебічні взаємно доповнюючі дослідження. Це дозволить не тільки підвищити ефективність управління якістю литих виробів методом позапічного оброблення розплавів електричним струмом, але й дасть можливість розширити сфери його використання, зокрема, у виробництвах, що використовують хімічно шкідливі модифікатори. **Мета.** Розширення уявлень про механізм модифікування заевтектичних силумінів обробленням розплавів періодичним однополярним імпульсним електричним струмом, встановлення взаємозв'язку змін мікроструктури і фазового складу сплаву з температурними і термодинамічними параметрами його плавлення і кристалізації. **Методика.** Комплексні дослідження методами металографічного, рентгеноструктурного і диференційно-термічного аналізу. **Результати.** При розроблених у роботі режимах і способах подачі електричного сигналу змінюється структура розплаву, ближній порядок атомів у кремнійвмісних кластерах, зменшується їх розмір і об'ємна частка. Це сприяє зменшенню питомої теплоти кристалізації первинних кристалів кремнію більш, ніж на 50 %, евтектики на 2 – 4 %, підвищенню температури ліквідус на 20 - 25 К і зниженню температури солідус на 6 - 14 К, порівняно з характеристиками вихідного сплаву. Залежно від режимів оброблення електричним струмом у рідкому стані, при кристалізації утворюються нові модифікації кремнію з металевим типом міжатомної взаємодії, зменшується розмір і кількість первинних кристалів кремнію, аж до повної їх відсутності в мікроструктурі при дослідженнях методом світлової мікроскопії. Формується тонкодиференційована α -Al + β -Si евтектика зі сфероподібними, рівномірно розподіленими кристалами евтектичного кремнію. **Наукова новизна.** Вперше встановлено мікроструктурні та фазові зміни, термодинамічні параметри процесу кристалізації фаз у заевтектичних силумінах, оброблених у рідкому стані періодичним (циклічним) імпульсним електричним струмом за спеціально розробленими режимами. **Практична значимість.** Нові знання про процес модифікування заевтектичних силумінів електричним струмом сприяють цілеспрямованому пошуку шляхів створення нових матеріалів з принципово відмінними властивостями.

Ключові слова: заевтектичний силумін, диференційний термічний аналіз, імпульсний електричний стум, мікроструктура.

STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS IN ALLOY HYPEREUTECTIC AL–18,5 % SI, PROCESSED LIQUID STATE PERIODIC PULSE ELECTRIC SHOCK

PRIGUNOVA A.G.¹, *Dr. Sc. (Tech.)*,

PETROV S.S.^{2*}, *PhD Sc. (Tech.)*

KOSHELEV M.V.³,

PRIGUNOV S.V.⁴, *PhD Sc. (Tech.)*,

KLUCHNIC D.N.⁵,

TRETKOV A.I.⁶

¹Physico-Technological Institute of Metals and Alloys National Academy of Sciences of Ukraine, boulevard. Vernadskogo, 34/1, 03142, Kiev, Ukraine, ph. (044)-424-04-52, e-mail: adel_nayka@ukr.net

^{2*} Department of Materials Science, National Metallurgical Academy, Gagarin ave., 4, 49600, Dnipropetrovs'k, Ukraine, ph. +38(067) 042 31 09; (056)-374-82-66, e-mail: petva-serg@mail.ru. ORCID ID: 0000-0003-2105-4633

³ Institute for Problems of Materials Science National Academy of Sciences of Ukraine, str. Krzyzanowski, 3, Kiev, 031142, Ukraine, ph. (044)-424-25-31, e-mail: silica-lum@ukr.net

⁴ SE "Ukrainian institut on proektuvannyu metalurgiy nih zavodiv" Vul. IM waterfront. Lenina, 17, 49000, Dnipropetrovs'k, Ukraine, ph. (044)-778-10-89, e-mail: s.prigunov@gmail.com

⁵ News Agency "Metal Courier", ul. Victory embankment, 48b, 49000, Dnipropetrovs'k, Ukraine, ph. (056)-374-82-66, e-mail: d.kluchnik@gmail.com

⁶ Department of Materials Science, National Metallurgical Academy, Gagarin ave., 4, 49600, Dnipropetrovs'k, Ukraine, ph. (056)-374-82-66, e-mail: tretjakalex@ukr.net

Annotation. Raising of problem. Potential of traditional methods of management by quality of metal productions in the hard state practically outspent heat treatment. Perspective direction of improvement of the cast structure and operating descriptions of founding from silumins is treatment of fusion an electric current. For the increase of durability and plasticity of hypereutectic aluminium-silicon alloys, there are large crystals of primary silicon in the structure of that, they are modified by a phosphorous copper that is toxic and unfavorably influences on the state of environment. For development of purposeful methods of improvement structural properties of silumins affecting liquid phase an electric current is need all-round mutually complementary researches. It will allow not only to promote management efficiency quality of the cast wares by the method of out-of-furnace treatment of fusions an electric current but also will give an opportunity to extend the spheres of his use, in particular. **Purpose.** Expansion of ideas about the mechanism of retrofitting of hypereutectic silumins by periodic (cyclic) pulse electric current treatment of fusions, establishment of intercommunication of changes of microstructure and phase composition of alloy with the temperature and thermodynamics parameters of his melting and crystallization. **Methodology.** Complex researches by metallography, X-ray diffraction and thermal analysis (DTA) methods. **Results.** At the modes and methods of serve of electric signal worked out in-process the structure of fusion, near order of atoms, changes in Si-containing clusters, their size and by volume stake diminish. It assists reduction of specific heat of crystallization of primary crystals of silicon (Si¹) more, than on 50 % and eutectic on to 2 - 4 %, increases of temperature liquidus on 20 - 25 K and decline of temperature solidus on 6 - 14 K comparatively with descriptions of initial alloy. Depending on the modes of treatment an electric current in the liquid state, during crystallization new modifications of silicon appear with the metallic type of inter-atomic interaction, a size and amount of Si¹ diminish, even to their complete absence in a microstructure at researches by the method of optical microscopy. The thinly-differentiated of α -Al+ β -Si eutectic is formed with the globular-like crystals of eutectic silicon in morphology with homogeneous distribution. **Scientific novelty.** Microstructure and phase changes, thermodynamics parameters of process of crystallization of phases, are first set in hypereutectic silumins treatment in the liquid state a periodic (cyclic) pulse electric current on the specially worked out modes. **Practical meaningfulness.** New knowledge about the process of retrofitting hypereutectic silumins by pulse electric current treatment is assist the purposeful search of ways of creation of new materials with fundamentally different properties.

Keywords: hypereutectic silumins, differential thermal analysis, pulse electric current treatment, microstructure.

Вступление

Потенциал традиционных методов управления качеством металлопродукции термической обработкой в твердом состоянии практически исчерпан. Перспективным направлением усовершенствования литой структуры и

эксплуатационных характеристик отливок из силуминов является обработка расплава электрическим током [1 – 8]. Для повышения прочности и пластичности заэвтектических алюминий-кремниевых сплавов, в структуре которых присутствуют крупные кристаллы первичного кремния (Si¹), их модифицируют

фосфористой медью, которая токсична и неблагоприятно влияет на состояние окружающей среды. Обработка заэвтектических расплавов электрическим током по режимам, описанным в патенте [8], позволила уменьшить размер и количество Si¹, получить отливки со структурой [3 - 6], отвечающей, а по некоторым параметрам превышающей требования к заэвтектическим силуминам при модифицировании их соединением Cu₃P. В работе исследуется новое эффективное решение данной проблемы обработкой жидкой фазы периодическим (циклическим) однополярным импульсным электрическим током

Цель

Расширение представлений о модифицировании заэвтектических силуминов обработкой расплавов периодическим (циклическим) однополярным импульсным электрическим током, установление взаимосвязи изменений микроструктуры и фазового состава сплава с температурными и термодинамическими параметрами его плавления и кристаллизации.

Методика

В статье исследуется влияние обработки расплава однополярным импульсным электрическим током по специально разработанным режимам на температуры и термодинамические характеристики фазовых превращений в сплаве Al - 18,5 мас. % Si при его нагреве и охлаждении. Анализируется взаимосвязь изменений микроструктуры и фазового состава сплава с температурными и термодинамическими параметрами его плавления и кристаллизации.

Исследования проведены в широком диапазоне частот и плотностей электрического тока, при различных способах подачи сигнала – по режимам, условно обозначенным II, j↑ и III, j↑↑. Их суть заключается в воздействии на жидкую фазу периодическим (циклическим) однополярным импульсным электрическим током низких, средних и высоких частот, изменяющихся и чередующихся по определенному временному закону [6]. Отличие II, j↑ и III, j↑↑ - в более высоких плотностях тока при режиме III, j↑↑.

Микроструктуру изучали на микроскопе «NEOPHOT-21» после полировки и травления поверхности шлифов стандартным реактивом – 0,5%-ным водным раствором HF. Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3М, в Cu-K_α-излучении. Параметры фазовых превращений определяли дифференциально-термическим анализом (ДТА) [9, 10], на приборе Derivatograph Q 1500-D (МОН Венгрия). Термограммы снимали при линейной скорости нагрева и охлаждения 10 К/мин., в диапазоне температур 300 - 1000 К на воздухе. Площади пиков рассчитывали численным интегрированием временной зависимости ΔT = f(τ)

при линейной экстраполяции базисной линии пика. Пределы интегрирования уточняли дифференцированием сигнала ДТА по точкам изменения знака производной на зависимости d(ΔT)/dt = f(τ). Усредненные значения удельной теплоты плавления и кристаллизации образцов рассчитывали по формуле:

$$\Delta H = \Delta H_r \cdot \frac{m_r}{m_{обр}} \cdot \frac{F_{обр}}{F_r} \tag{1}$$

где: ΔH_r – удельная теплота плавления (кристаллизации) эталона, Дж/г; m_{обр} и m_r – масса образца и эталона, г; F_{обр} и F_r – площади пиков образца и эталона соответственно

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты термического анализа сплава Al – 18,5 мас. % Si исходного (без обработки) и после воздействия на жидкую фазу импульсным электрическим током (далее – импульсный электрический ток) по режиму II, j↑. Режим нагревания и последующего охлаждения отражен на температурной кривой T. На ДТА-кривой исходного образца (кривая 1) при нагреве фиксируется два последовательных эндотермических пика, соответствующих плавлению эвтектики α-Al+β-Si и первичных кристаллов кремния.

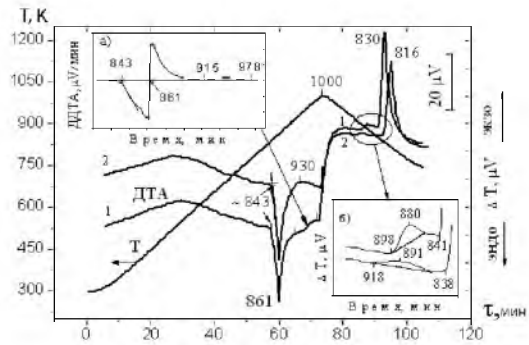


Рис. 1. Дифференциально-термический анализ сплава Al – 18,5 мас. % Si образцов исходного (без обработки) и после обработки расплава периодическим (циклическим) импульсным электрическим током (II, j↑) / Differential thermal analysis of aluminum alloy Al - 18,5 wt. % Si samples of the original (untreated) and after melt processing periodic (cyclic) pulse electric current (II, j↑↑).

Интенсивность второго пика существенно ниже первого, что обусловлено большей объемной долей эвтектики в сплаве. Дифференцирование ДТА-кривой по времени (рис. 1, вкладка а) позволяет с более высокой точностью определить температуры плавления отдельных структурных составляющих. Эндотермический пик в диапазоне температур 915 – 980 К соответствует плавлению Si¹.

Обработка расплава импульсным электрическим током (рис. 1, кривая 2) приводит к значительному, более чем в три раза, сокращению температурного

интервала плавления Si¹ (915 – 930 К) и практически не влияет на температурные параметры плавления эвтектики (843 – 915 К). По сравнению с исходным образцом температура полного завершения процесса плавления снижается почти на пятьдесят градусов. При этом суммарный тепловой эффект плавления для сплава, обработанного импульсным электрическим током, на ~ 11,2 % ниже, чем для исходного образца. На ДТА-кривых, полученных в процессе охлаждения, также присутствуют два последовательных экзотермических пика кристаллизации. Некоторые параметры процесса кристаллизации сплава Al - 18,5 мас. % Si приведены в таблице.

Таблица

Параметры кристаллизации сплава Al - 18,5 мас. % Si по данным ДТА / Parameters of Al-18,5 mass % Si alloy in cooling process by DTA analysis

Образец	Тепловые параметры				
	T _{p2}	ΔT ₁	ΔT ₂	ΔH ¹	ΔH ²
Исходный	830	55	94	-14,7	-384,9
Обработка II, j↑↑	816	80	101	-6,8	-367,5
Обработка III, j↑↑	824	99	84	-	-376,6

Примечание: индекс 1 – Si-фаза, индекс 2 – эвтектика, T_p – температура пика (максимальной скорости тепловыделения), К; ΔT – интервал температур, К; ΔH – удельная теплота кристаллизации, Дж/г

Согласно теории Гиббса-Фольмера уменьшение величины теплового эффекта при кристаллизации означает увеличение величины потенциального барьера и критического радиуса зародыша твердой фазы r_{кр} при гомогенном зародышеобразовании [11]:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_{\text{сб}}}{\Delta H \cdot L_n \cdot \frac{T_l}{O_{\text{сб}}}} \quad (2)$$

где: V_{кр} – молярный объем твердой фазы, σ – межфазное натяжение, ΔH – удельная теплота кристаллизации, T_н – температура начала кристаллизации

Увеличение потенциального барьера и критического радиуса зародыша твердой фазы способствуют увеличению переохлаждения жидкого металла на фронте кристаллизации даже при охлаждении с медленными скоростями [12]. По данным ДТА переохлаждение сплава Al – 18,5 мас. % Si, определенное по разнице температур плавления и кристаллизации исходных образцов и модифицированных обработкой расплава импульсным электрическим током, составило соответственно 2К и 5К.

По сравнению с исходным образцом при затвердевании расплава, обработанного импульсным электрическим током (рис. 1, кривая 2), существенно (на 13,6 %) уменьшается суммарный тепловой эффект, изменяется интенсивность пиков, температуры фазовых превращений и времени затвердевания. Кристаллизация Si¹ сопровождается уменьшением интенсивности экзотермического пика

и расширением температурного диапазон затвердевания на 22 К, с заметным ~20 К смещением начала процесса в область более высоких температур (рис.1, вкладка б). При кристаллизации эвтектики также снижается интенсивность пика, расширяется температурный диапазон затвердевания на 7 К и на ~15 К сдвигается пик теплового эффекта превращения в область более низких температур (см. рис. 1, табл.). В целом, затвердевание расплава осуществляется в более широком температурном и временном интервале.

Данные ДТА кристаллизации образцов сплава, обработанных и необработанных импульсным электрическим током, а также соответствующие им микроструктуры приведены на рис. 2.

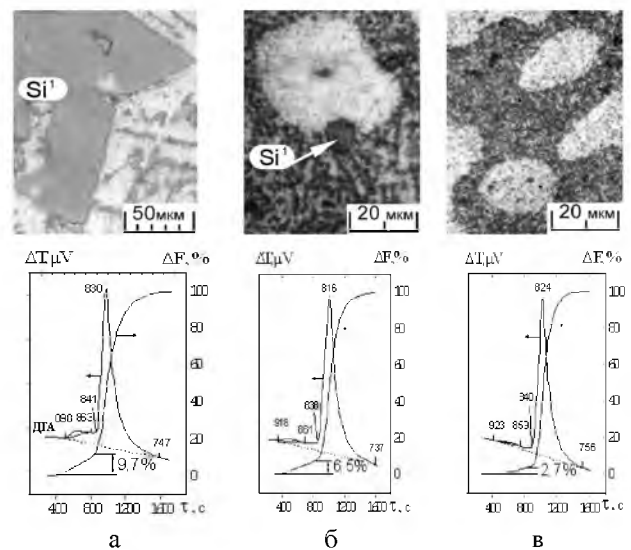


Рис. 2. Данные металлографического анализа и ДТА сплава Al - 18,5 мас. % Si (V_{охл} = 0,3 К/с): а – исходное состояние; б, в – после обработки расплава периодическим (циклическим) однополярным импульсным электрическим током; б режим обработки II, j↑; в – режим обработки III, j↑↑ / Correlation of the data DTA and metallographic analysis of the structure of the alloy Al - 18,5 wt. % Si (V_{ohl} = 0.3 K/s): a - the initial state; b, c - after melt processing periodic (cyclic) pulse unipolar electric current; b - processing mode II, j↑; c - processing mode III, j↑↑

Не обсуждая особенности и количественные параметры микроструктур, анализ которых проведен в статье [6], отметим, что обработка расплава импульсным электрическим током значительно увеличивает степень модифицирования заэвтектического силумена даже при скорости охлаждения 0,3 К/с (II, j↑ - рис. 2 б и III, j↑↑ - рис. 2 в). При обоих режимах электрического тока увеличивается дисперсность структурных составляющих в эвтектике, уменьшается размер первичных кристаллов кремния, вплоть до полного их отсутствия в микроструктуре, исследованной методом оптической микроскопии (III, j↑↑).

Наблюдаемое модифицирование структуры, прежде всего, связано с уменьшением микронеоднородности жидкой фазы, изменением ближнего порядка атомов в кластерах [2, 13]. Это обуславливает уменьшение удельной теплоты кристаллизации как Si^I , так и эвтектики, расширение интервала их кристаллизации (см. табл.). Уменьшение величины кластеров в расплаве под воздействием импульсного электрического тока и связанное с этим уменьшение удельной теплоты кристаллизации увеличивает потенциальный барьер и работу образования критического зародыша твердой фазы (уравнение 2) [11], что является определяющим фактором формирования мелкодисперсной структуры при затвердевании (см. рис. 2 б, в). Под влиянием электрического тока уменьшается не только размер, но и количество кремнийсодержащих кластеров в расплаве в том числе по типу силицида алюминия (Al_xSi , $x = 2...5$), присутствующих в заэвтектических расплавах [13]. Последнее связано с их разрушением и переходом атомов кремния из кластеров в разупорядоченную зону расплава, представляющую собой микрообласти со статистическим распределением атомов алюминия и кремния [2, 13]. Это привело к изменениям в процессе кристаллизации и образованию псевдопервичных дендритов алюминия в структуре заэвтектических сплавов (см. рис. 2 б, в).

Вследствие растворения кремнийсодержащих кластеров кремния и уменьшения их размера уменьшилась интенсивность экзотермического пика кристаллизации первичных кристаллов кремния на кривых ДТА, уменьшилась объемная доля этой фазы. По сравнению с исходным сплавом (см. рис. 2 а), в котором объемная доля Si^I по данным ДТА составляет 9,7 %, обработка расплава импульсным электрическим током по режиму II, $j \uparrow$ (см. рис. 2 б) приводит к уменьшению количества первичных кристаллов кремния в 1,5 раза (6,5 %), а при режиме III, $j \uparrow \uparrow$ (см. рис. 2 в) – в 3,6 раза (2,7 %). Сравнение данных ДТА и металлографического анализа позволяет утверждать, что кажущееся отсутствие первичных кристаллов кремния в микроструктуре сплава, обработанного электрическим током по режиму III, $j \uparrow \uparrow$ (см. рис. 2 в), связано с уменьшением размера кристаллов Si^I до значений, находящихся за пределами разрешающей способности оптического микроскопа. По данным электронно-микроскопических исследований [6] кристаллы Si^I имеют трубчатую форму с диаметром поперечного сечения ~ 100 нм, толщиной стенок – порядка 40 нм.

Заслуживает внимания факт увеличения температуры начала кристаллизации Si^I при обработке расплава электрическим током по специально разработанным режимам. Известно, что в сплавах системы Al-Si кремний имеет кристаллическую решетку типа алмаза и характеризуется ковалентным типом межатомного взаимодействия. Рентгеноструктурный анализ образцов, обработанных импульсным электрическим

током, показал, что в структуре появляются новые модификации кремния, кристаллическая решетка и объемная доля которых зависит от плотности электрического тока. Так, при режиме II, $j \uparrow$ большой объем занимает фаза Si_v . По сравнению с кремнием, имеющим кристаллическую решетку типа алмаза, образование фазы Si_v связано со смещением атомных слоев в кубической решетке, а сама она является политипом кремния. При высоких плотностях импульсного электрического тока III, $j \uparrow \uparrow$ появляются полиморфные модификации кремния Si^r с тетрагональной структурой и δ -Si со структурой ОЦК, при образовании некоторого количества Si_v . Полученные данные требуют уточнения. Однако с уверенностью можно констатировать, что в результате нового способа обработки расплава электрическим током в структуре заэвтектического силумина появляются кристаллы Si^I с более высокой степенью металлизации связей. На кривых ДТА (см. рис. 2 б, в) это проявляется в увеличении температуры ликвидус. Сдвиг начала кристаллизации в область высоких температур тем больший, чем выше плотность электрического тока (III, $j \uparrow \uparrow$), когда в структуре сплава появляется кремний с тетрагональной (Si^r) и ОЦК структурой (δ -Si). В то же время, такие изменения в фазовом составе и уменьшение размера структурных составляющих в сплаве Al – 18,5 мас. % Si, обработанном импульсным электрическим током по режиму II, $j \uparrow$, приводят к сокращению температурного интервала плавления первичных кристаллов кремния более, чем в три раза, и понижению температуры плавления сплава по сравнению с исходным на 50 К.

При увеличении интервала и времени кристаллизации заэвтектического силумина Al – 18,5 мас. % Si, обработанного в жидком состоянии электрическим током (см. табл.), усиление металлизации межатомных связей способствует некоторому сокращению времени кристаллизации первичных кристаллов кремния в общей продолжительности процесса кристаллизации сплавов. В частности, в исходном сплаве период формирования первичных кристаллов кремния составляет 43,15 %, а в сплавах, обработанных электрическим током, соответственно 41,6 % и 35,7 % при режимах II, $j \uparrow$ и III, $j \uparrow \uparrow$.

Выводы

Обработка заэвтектического силумина в жидком состоянии периодическим (циклическим) однополярным импульсным электрическим током по специальным режимам и способам подачи сигнала изменяет его строение, уменьшает степень микронеоднородности. Изменение ближнего порядка атомов в кремнийсодержащих кластерах, уменьшение их размера в расплаве Al – 18,5 % мас. Si приводит к уменьшению удельной теплоты кристаллизации первичных кристаллов кремния более, чем на 50 %, эвтектики на 2 – 4 %, повышению температуры ликвидус сплава на

20 – 25 К и снижению температуры солидус на 6 – 14 К по сравнению с характеристиками сплава, необработанного электрическим током. Варьирование условий и режимов обработки расплава импульсным электрическим током позволяет существенно повысить дифференцировку структурных составляющих в эвтектике, значительно уменьшить размер и количество первичных кристаллов кремния по сравнению заэвтектическим силумином, модифицированным фосфористой медью, добиться полного отсутствия избыточных кристаллов кремния в структуре сплавов,

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ / REFERENCES

1. Таран Ю.Н., Пригунова А.Г., Казимирова И.Е., Бельков И.Л., Петров С.С. Модифицирование интерметаллидных фаз обработкой расплава электрическим током // ДАН СССР. - 1986. - Т. 289. - № 3. - С. 668-670.
J.N. Taran, A.G. Prigunova, I.E. Casimirova, I.L. Belkov, S.S. Petrov. Modificirovanie intermetalidnix faz obrabotkoi rasplava elektricheskim tokom (Modification of intermetallic phases by electrocution melt treatment) (Rep. of the A.S. of SSSR). - 1986. - Т. 289. - № 3. - S. 668-670.
2. Таран Ю.Н., Пригунова А.Г., Гальчак В.П., Петров С.С., Бельков И.Л. Влияние электрического тока на структурные превращения в сложнолегированных алюминий-кремниевых расплавах // Расплавы. - 1987. - Т. 1. - Вып. 4. - С. 111-116.
J.N. Taran, A.G. Prigunova, I.E., Galchak V.P. Vliyeniye elektricheskogo toka na structurnie prevrasheniya v sloznolegirovanix Al-Si // Rasplavi. - 1987. - Т. 1. - Vyp. 4. - S. 111-116.
3. Петров С.С., Пригунова А.Г., Пригунов С.В., Ключник Д.М. Структура заэвтектических силуминов при модифицировании расплавов электрическим током // Научный та інформац. журнал МІТОМ. - 2007. - № 1. - С. 43-52.
S.S. Petrov, A.G. Prigunova, S.V. Prigunov, D.N. Klyuchnik Structura zaevtekticheskix siluminov pri modifisirovanii rasplaviv electrichestkim tokom // Naukovi i informacionii gurnal МТОМ. - 2007. - № 1. - S. 43-52
4. Петров С.С., Пригунова А.Г., Пригунов С.В., Ключник Д.М. Структурные и фазовые превращения в силуминах под воздействием жидкофазной обработки электрическим током // Металлофизика и новейшие технологии. - 2008. - Т. 30. - № 8. - С. 1129-1137.
S.S. Petrov, A.G. Prigunova, S.V. Prigunov, D.N. Klyuchnik Structurni i fazovi prevrasheniya v siluminax pod vozdeistviem zidkofasnoi obrabotki elektricheskim tokom // Metallofiz.Nov.Tech. - 2008. - Т. 30. - № 8. - S. 1129 - 1137.
5. Петров С.С., Пригунов С.В., Пригунова А.Г., Ключник Д.Н. Концентрационное переохлаждение исследованных стандартными методами световой микроскопии. При этом следует учесть, что в процессе ДТА образцов, обработанных электрическим током, происходит демодифицирование метастабильной структуры, которое тем большее, чем выше температура перегрева и меньше скорость нагрева и охлаждения в жидком состоянии. Для оценки влияния эффекта демодифицирования на параметры ДТА сплавов, обработанных электрическим током, требуются дополнительные исследования.
обработкой расплавов силуминов импульсным электрическим током, как перспективный метод получения наноматериалов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. - 2011. - Т.9. - № 3. - С. 625-633.
S.S. Petrov, A.G. Prigunova, S.V. Prigunov, D.N. Klyuchnik. Konsentrasionoe peroxlagdenie obrabotkoi rasplavov siluminov impulsnim elektricheskim tokom, kak perspektivnii metod polucheniya nanomaterialov // Nanosistemi, nanomateriali, nanotexnologii. - 2011. - V.9. - № 3. - S. 625-633.
6. Петров С.С., Пригунова А.Г. Изменения структуры заэвтектического силумина при модифицировании расплавов периодическим импульсным электрическим током // Строительство, материаловедение, машиностроение. – Днепропетровск: ПГАСА, 2012. - Вып.54. - С. 123-127.
S.S. Petrov, A.G. Prigunova. Izmeneniya structure zaevtekticheskix siluminov pri modifisirovanii periodicheskim impulsnim elektricheskim tokom Stroitel'stvo, materialovedenie, mashinostroenie [Construction, materials science, mechanical engineering], Dnepropetrovsk: PSACEA. - 2012. - Vup. 54. - S. 123-127.
7. Вернидуб А.Г., Волков А.Г., Грабовский В.М., Семенченко А.И., Федченко Н.А., Цуркин В.Н., Шейгам В.Ю., Шеневидько Л.К. Обработка сплава АК7 импульсным электрическим током // Процессы литья. - 2005. - № 1. - С. 64-67.
A.G. Vernidub, A.G. Volkov, V.M. Grabovski, A.I. Semenchenko, N.A. Fedchenko, V.N. Curkin, V. Y. Cheigam, L.K. Chenevidko. Obrabotka splava AK7 impulsnim elektricheskim tokom // Procesi litia. - 2005. - № 1. - С. 64-67.
8. Петров С.С., Пригунов С.В., Пригунова А. Г., Ключник Д.М. Патент на винохід № 101208 Україна. Спосіб виробництва силумінів, заявл. 11.02.2011 р., опубл. 11.03.2013, Бюл. № 5.
S.S. Petrov, S.V. Prigunov, A.G. Prigunova, D.N. Klyuchnik. Patent na vinaxid № 101208 Ukrina. Sposib virobniactva siluminiv, zayvl. 11.02.2011 r., opubl. 11.03.2013, Bul. № 5.
9. Zhang Zhong-hua, Bian Xiu-fang, Wang Yan et al. Refinement and thermal analysis of hypereutectic Al-25%Si alloy // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. - 2001. - 11(3). - P. 374-377.

10. Шестак Я. Теория термического анализа. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ / пер. с англ. под ред. И. В. Архангельского [и др.]. – М.: Мир, 1987. – 455 с.

I. Shestak. Teoria termicheskogo analiza. Fiziko-chimicheskie svoystva tverdykh neorganicheskikh vechestv / per. s angl. pod red. I. V. Arhangel'skogo [и др.]. – М: Mir, 1987. – 455 s/

11. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. - Л.: Наука, 1975. - 592 с.

I. Frenkel. Kineticheskaya teoriya gidkosti. -L.: Nauka, 1975.- 592 s.

12. Бродова И. Г., Попель П. С., Есин В.О. [и др.] Морфологические особенности структуры и свойств заэвтектического силумина // Физика металлов и

металловедение. – 1988. – Т. 65. - Вып. 4. - С. 1149–1154.

I.G. Brodova, P.S. Popel, V.J. Esin. Morfologicheskie osobenosti structure I svoistv zaevtekticheskogo silumina // Fizika metlov I metalovedenie. – 1988. – V. 65. - Vup. 4. - S. 1149–1154.

13. Пригунова А.Г., Мазур В.И., Таран Ю.Н., Исследование структуры жидких сплавов Al-Si. 2. Заэвтектические расплавы // Металлофизика. - 1983. - Т 5. - № 1. - С. 88-94.

A.G. Prigunova, V.I. Mazur, Y.N. Taran. Isledovanie structure gidkix splavov Al-Si. 2. Zaevtekticheskie rasplavi // Metallofizika. -1983. - Т. 5. - № 1. - S. 88-94

Статья рекомендована к публикации д-ром. техн. наук, проф. В.З. Куцовой (Украина); д-ром. техн. наук Г. Д. Сухомлиним

Поступила в редколлегию 21.01.2015

Принята к печати 24.03.2015