

УДК 669.782:536.66

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИЛУМИНОВ ВОЗДЕЙСТВИЕМ НА РАСПЛАВ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ

ПРИГУНОВА А. Г.^{1*}, д. т. н.,
 ПЕТРОВ С. С.², к. т. н., доц.,
 КОШЕЛЕВ М. В.³, н. с.

^{1*} Отдел физико-технологических процессов литья алюминиевых сплавов, Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, бульвар Вернадского, 34/1, Киев, 03680, Украина, тел.+38(044) 424-11-50, e-mail: adel_nayka@ukr.net

² Кафедра материаловедения, Национальная металлургическая академия Украины, пр. Гагарина, 4, Днепр, 49005, Украина

³ Отдел физико-технологических процессов литья алюминиевых сплавов, Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, бульвар Вернадского, 34/1, Киев, 03680, Украина, тел. +38(044) 424-11-50, e-mail: silica-lum@ukr.net

Аннотация. Постановка проблемы. Заэвтектические силумины являются важным конструкционным материалом и благодаря низкому коэффициенту термического расширения широко используются в автомобилестроении. Технологическим приемом получения высококачественных отливок из этих сплавов является модифицирование их фосфористой медью и серой. Однако применение указанных модификаторов негативно влияет на состояние окружающей среды и не позволяет в полной мере достичь регламентированного размера и равномерности распределения первичных кристаллов кремния, не обеспечивает формирование тонкодифференцированной Al – Si эвтектики. Представлены результаты управления структурой и морфологией фаз в заэвтектических силуминах обработкой расплава однополярным импульсным электрическим током с периодическим (циклическим) изменением частоты. **Выводы.** Вследствие воздействия электрического тока на структуру расплава при затвердевании со скоростью 0,3 К/с подавляется выделение первичных кристаллов кремния. Хрупкий алюминиевый сплав с содержанием кремния 15,0...18 мас. % приобретает пластические свойства на уровне алюминия марки А0.

Ключевые слова: морфология фаз; микрокристаллическая структура; заэвтектический силумин; импульсный электрический ток

ОТРИМАННЯ ДРІБНОКРИСТАЛІЧНИХ ЗАЕВТЕКТИЧНИХ СИЛУМІНІВ ВПЛИВОМ НА РОЗПЛАВ ІМПУЛЬСНИМ ЕЛЕКТРИЧНИМ СТРУМОМ

ПРИГУНОВА А. Г.^{1*}, д. т. н.,
 ПЕТРОВ С. С.², к. т. н., доц.,
 КОШЕЛЄВ М. В.³, н. с.

^{1*} Відділ фізико-технологічних процесів лиття алюмінієвих сплавів, Фізико-технологічний інститут металів і сплавів НАН України, бульвар Вернадського, 34/1, Київ, 03680, Україна, тел. +38(044) 424-11-50, e-mail: adel_nayka@ukr.net

² Кафедра матеріалознавства, Національна металургійна академія України, пр. Гагаріна, 4, Дніпро, 49005, Україна

³ Відділ фізико-технологічних процесів лиття алюмінієвих сплавів, Фізико-технологічний інститут металів і сплавів НАН України, бульвар Вернадського, 34/1, Київ, 03680, Україна, тел. +38(044) 424-11-50, e-mail: silica-lum@ukr.net

Анотація. Постановка проблеми. Заэвтектичні силуміни – важливий конструкційний матеріал і завдяки низькому коефіцієнту термічного розширення широко використовуються в автомобілебудуванні. Технологічним прийомом отримання високоякісних виливків із цих сплавів є модифікування їх фосфористою міддю і сіркою. Однак застосування зазначених модифікаторів негативно впливає на стан навколишнього середовища і не дозволяє повною мірою досягти регламентованого розміру і рівномірності розподілу первинних кристалів кремнію, не забезпечує формування тонкодиференційованої Al – Si евтектики. Наведено результати управління структурою і морфологією фаз в заэвтектичних силумінах обробкою розплаву однополярним імпульсним електричним струмом із періодичною (циклічною) зміною частоти. **Висновки:** внаслідок дії електричного струму на структуру розплаву при твердненні зі швидкістю 0,3 К/с пригнічується виділення первинних кристалів кремнію. Крихкий алюмінієвий сплав з умістом кремнію 15,0...18 мас. % набуває пластичних властивостей на рівні алюмінію марки А0.

Ключові слова: морфологія фаз; мікрокристалічна структура; заэвтектичний силумін; імпульсний електричний струм

FORMATION FINE GRAINED HIPEREUTECTIC SILUMINS WITH MELT PRETREATMENT BY PULSE ELECTRIC CURRENT

PRIGUNOVA A.G.^{1*}, *Dr. Sc. (Tech.)*,
 PETROV S.S.², *Cand. Sc. (Tech.), Ass. Prof.*,
 KOSHELEV M.V.³, *Researching Science*

^{1*} Department of physical-technological processes of melting aluminum alloys, Physical and Technological Institute of Metals and Alloys of the National Academy of Science of Ukraine, 34/1, Vernadsky Bul., Kyiv, 03680, Ukraine, tel. +38(44) 424-11-50, e-mail: adel_nayka@ukr.net

² Department of Material Science, National Metallurgical Academy of Ukraine, 4, Gagarina ave., Dnipro, 49005, Ukraine

³ Department of physical-technological processes of melting aluminum alloys, Physical and Technological Institute of Metals and Alloys of the National Academy of Science of Ukraine, 34/1, Vernadsky Bul., Kyiv, 03680, Ukraine, tel. +38(044) 424-11-50, e-mail: silica-lum@ukr.net

Abstract. Formulation of the problem Hypereutectic silumins are important construction materials and due to the low coefficient of thermal expansion have wide spread applications in the automotive industry. The technological reception of getting the high-quality casting from these alloys is modifying their by phosphorous-copper and sulphur. However using the specified modifiers negatively influences on the state of environment and does not allow in a full degree to attain the regulated size and uniform dispersion of primary silicon crystals, does not provide forming of a thinly-differentiated Al – Si eutectic. Present results of the control structure and morphology of the phases in hypereutectic silumins by processing of molten alloy unipolar pulse electric current with the periodic (cyclic) change of frequency. **Conclusions:** In consequence of influences of electrical current on the structure of molten alloy the selection of primary silicon crystals is suppressed when solidifying at the speed of ~ 0,3 K/c Brittle aluminium alloy with silicon content in the range of 15,0...18 mass. % acquires plastic properties at the level of aluminium brand A0.

Keywords: morphology of phases; hypereutectic silumins; fine grained structure; pulse electric current

Введение

Развитие современного машиностроения невозможно без конструкционных материалов, способных обеспечить высокий уровень эксплуатационных свойств изделий при минимальных затратах на производство. Усовершенствование структуры и механических свойств металлов и сплавов, создание новых материалов с расширенными функциональными возможностями способствуют развитию современного материаловедения. Большой интерес в качестве основы поршневых сплавов представляют заэвтектические силумины, которые благодаря низкому коэффициенту линейного расширения широко используются в автомобилестроении для изготовления поршней форсированных двигателей внутреннего сгорания (КАМАЗ, ВАЗ 11–194, ВАЗ 21–196), дизельных двигателей (ММЗ Д260) и других теплонапряженных узлов и деталей.

Технологическим приемом получения высококачественных отливок из этих сплавов является модифицирование их фосфористой медью и серой. Однако применение указанных модификаторов негативно влияет на состояние окружающей среды и не позволяет в полной мере достичь регламентированного размера и равномерности распределения первичных кристаллов кремния, не обеспечивает формирование тонкодифференцированной Al – Si эвтектики.

Как показали исследования [1–5], выполненные под руководством Ю. Н. Тарана, перспективным направлением решения этой проблемы является обработка расплавов силуминов электрическим током. В публикации [1] впервые показано, что, воздействуя на

жидкую фазу электрическим током, можно не только осуществлять дегазацию расплава, модифицировать Al – Si эвтектику [5–8], но и управлять морфологией фаз, в частности, железосодержащих. Идеи Ю. Н. Тарана, заложенные в этих работах, получили развитие в дальнейших наших исследованиях [9–14] при использовании однополярного импульсного электрического тока. Суть экспериментов [9–14] заключалась в воздействии электрическим током различных плотностей (j) и частоты импульсов (ν) на поток расплава, перемещающегося по желобу [9; 10; 14], а также на жидкий металл, находящийся в печи [11–13].

При рациональных режимах обработки линейные размеры структурных составляющих затвердевшего доэвтектического силумина уменьшались в 2...6 раз [9; 10]. При $\nu \geq 50\,000$ Гц [9], в том числе при низких плотностях тока, в отдельных микрообластях слитка наблюдали измельчение фаз в десятки и сотни раз большее. Однако объемная доля таких мелкодисперсных зон не превышала 5 %.

Целью настоящей работы является получение мелкокристаллической структуры во всем объеме отливки из заэвтектического силумина, исследование особенностей структурообразования, обусловленных влиянием электрического тока на жидкую фазу.

Материал и методика исследования

В качестве объекта исследований использованы сплавы Al – (15,0...18,5) % Si. При

решении поставленной задачи принимали во внимание обстоятельства, связанные с физической природой импульсного электрического тока, прежде всего, высокочастотного, специфическое воздействие которого на расплавы практически не изучено. Проходя по проводнику, высокочастотный ток распределяется по его поверхности (скин-эффект). Учитывая это, разработали принципиально новые параметры обработки расплава однополярным импульсным электрическим током (рис. 1). Они существенно отличаются от режимов, использованных ранее в наших [9–14] и зарубежных [15] исследованиях, когда при обработке расплава электрическим током численное значение частоты импульсов в процессе эксперимента

не изменяется. Суть нового способа заключается в периодическом (циклическом) воздействии на жидкую фазу импульсами электрического тока низких (рис. 1 а), средних (рис. 1 б) и высоких (рис. 1 в) частот, изменяющихся и чередующихся по определенному временному закону.

Периодичность переключения импульсов составляла 0,5...1 с. Схема одного из вариантов подачи сигналов электрического тока на расплав представлена на рисунке 1 г. После обработки расплава по специально разработанным режимам его охлаждали с контролируемой скоростью 0,3 К/с.

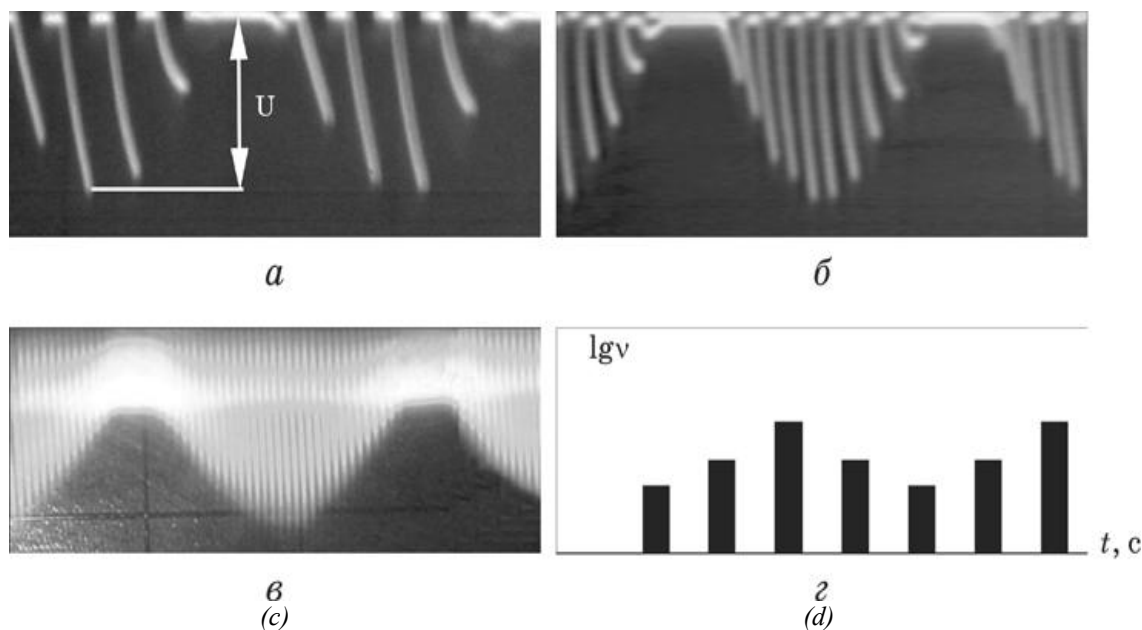


Рис. 1. Характер сигналов электрического тока, подаваемых на расплав: а – низкие частоты; б – средние частоты; в – высокие частоты; г – схема изменения частоты импульсов от низких частот к высоким;

а – в – показания, фиксируемые осциллографом. Сила тока определяется по формуле $I = U/R$, где R – сопротивление шунта / Fig. 1. Character of signals of electric current supplied to the melt: a – the low frequency; b – the medium frequency; c – the high frequency; d – the scheme of change of frequency of impulses from low frequencies to high; a, b, c – indications fixed by an oscilloscope. Current is determined by a formula: $I = U/R$, where R – resistance shunt

Микроструктуру изучали на микроскопе «NEOPHOT–21» после полировки и травления поверхности шлифов стандартным реактивом – 0,5 % водным раствором HF. Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН–3М в $\text{Cu} - \text{K}_\alpha$ излучении. Электронно-микроскопические исследования осуществляли на приборе РЕМ–106И после глубокого электролитического травления поверхности образца.

Параметры фазовых превращений определяли с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) на приборе Derivatograph Q 1500–D (МОМ Венгрия). Термограммы снимали при линейной скорости нагрева и охлаждения 10 К/мин. в диапазоне температур 300...1 000 К на воздухе, при навеске пробы – 50 мг. В качестве эталона использован прокаленный оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Образец и эталон размещали в закрытых тиглях из жаропрочной стали. Прибор градуировали по эталонным образцам температур и удельной теплоты фазовых превращений, в качестве которых использованы металлы Sn, Bi, Zn, Al, Sb, характеризующиеся фазовыми превращениями во всем интересующем диапазоне температур.

Усредненные значения параметров плавления и кристаллизации определяли графически, доверительные интервалы значений температуры составляли $\pm 0,5$ К. Площади пиков определяли численным интегрированием временной зависимости $\Delta T = f(\tau)$ при линейной экстраполяции базисной линии пика. Пределы интегрирования уточняли дифференцированием сигнала ДТА по изменению знака производной на зависимости $d(\Delta T)/d\tau = f(\tau)$.

Результаты исследований

Микроструктуры заэвтектических силуминов, предварительно обработанных в жидком состоянии периодическим (циклическим) однополярным

импульсным электрическим током, и результаты ДТА представлены на рисунке 2. В зависимости от плотности тока выявлено три основных типа микроструктуры.

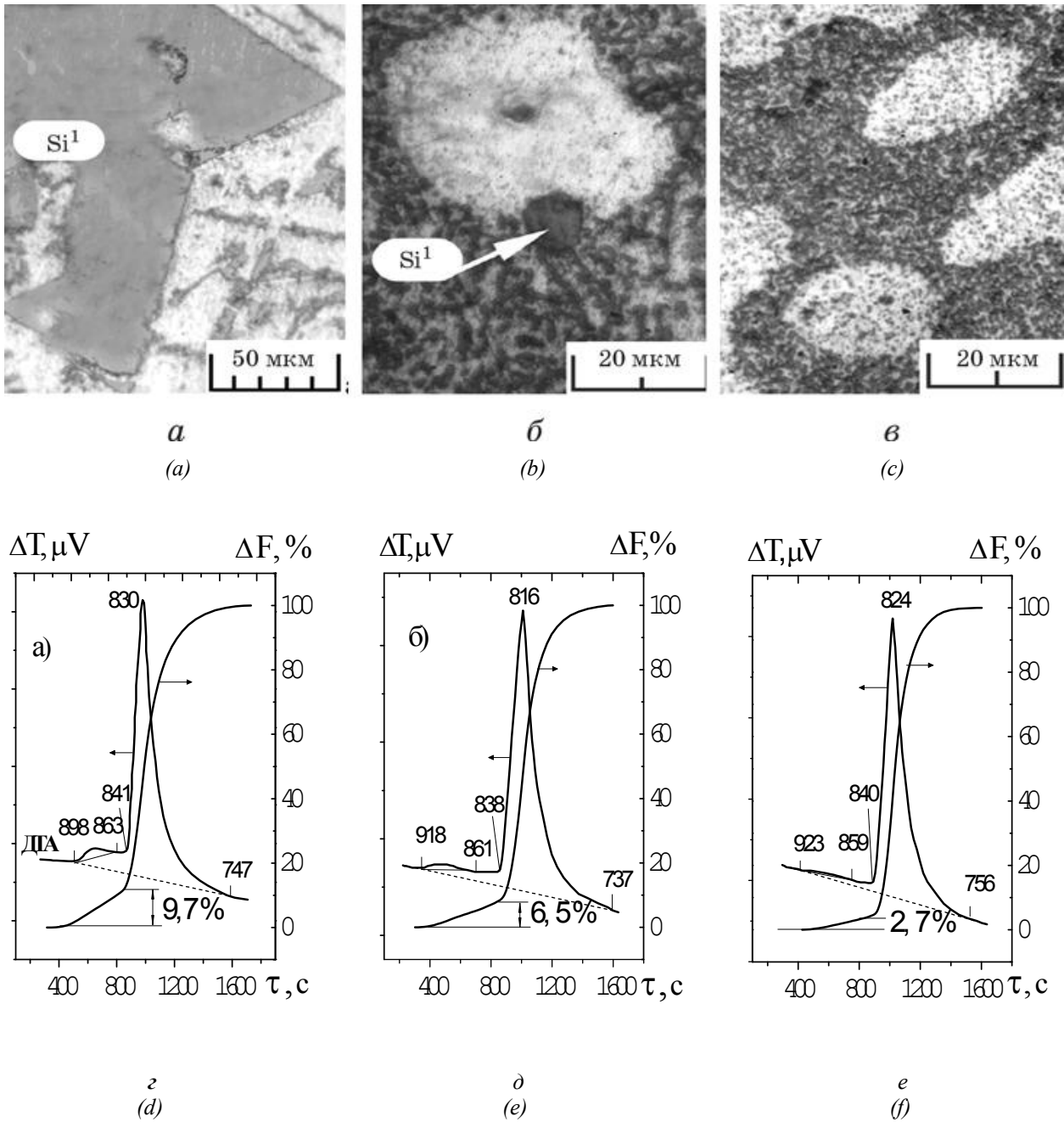


Рис. 2. Микроструктура слитков сплава Al – 18,5 мас. Si (a–в) и данные ДТА (г–е): а, г – исходное состояние; б, в, д, е – после обработки расплава периодическим (циклическим) однополярным импульсным электрическим током; б, д – режим обработки II, j↑; в, е – режим обработки III, j↑↑ / Fig. 2. The microstructure of the alloy ingots Al – 18,5 wt. % Si (a–c) and results DTA (d–f): a, d – initial state; b, c, e, f – after processing of fusion by periodic (cyclic) unipolar pulse electric current; b, e – processing mode II, j↑; c, f – processing mode III, j↑↑

При достаточно низких плотностях электрического тока, условно обозначенных как I_{j↓} [14], наиболее вероятный размер первичных кристаллов кремния по сравнению с исходным сплавом Al – 18,5 мас. % Si уменьшился с

100...150 мкм до 40...50 мкм при одновременном увеличении степени дифференцировки эвтектики α-Al + β-Si в 5...6 раз [9; 12].

После обработки расплава импульсным электрическим током более высоких плотностей II, j↑

(рис. 2 б) и III, $j \uparrow$ (рис. 2 в) степень модифицирования заэвтектического силумина увеличивается – происходит существенное уменьшение размера структурных составляющих. В структуре, полученной после обработки расплава по режиму II, $j \uparrow$, значительный объем ($\approx 20\%$) занимают дендриты алюминия (рис. 2 б), которые по всем признакам можно классифицировать как первичные. Одновременно присутствуют единичные кристаллы первичного кремния, размер которых составляет 10...15 мкм.

При обработке расплава по режиму III, $j \uparrow$ (рис. 2 в) кристаллы первичного кремния методом оптической микроскопии не выявляются. По сравнению с исходным сплавом (рис. 2 а), в котором объемная доля первичных кристаллов кремния, по данным ДТА, составляет 9,7%, обработка расплава импульсным электрическим током по режиму II, $j \uparrow$

(рис. 2 б) приводит к уменьшению количества Si^I в 1,5 раза (6,5%), а при режиме III, $j \uparrow$ (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 в жидком состоянии электрическим током по режиму III, $j \uparrow$ (рис. 2 в), связано с уменьшением их размера до значений, находящихся за пределами разрешающей способности оптического микроскопа.

Учитывая высокую степень дифференцировки эвтектических составляющих, детализацию их морфологии провели на растровом электронном микроскопе РЭМ-10БИ после предварительного глубокого электролитического травления образцов (рис. 3).

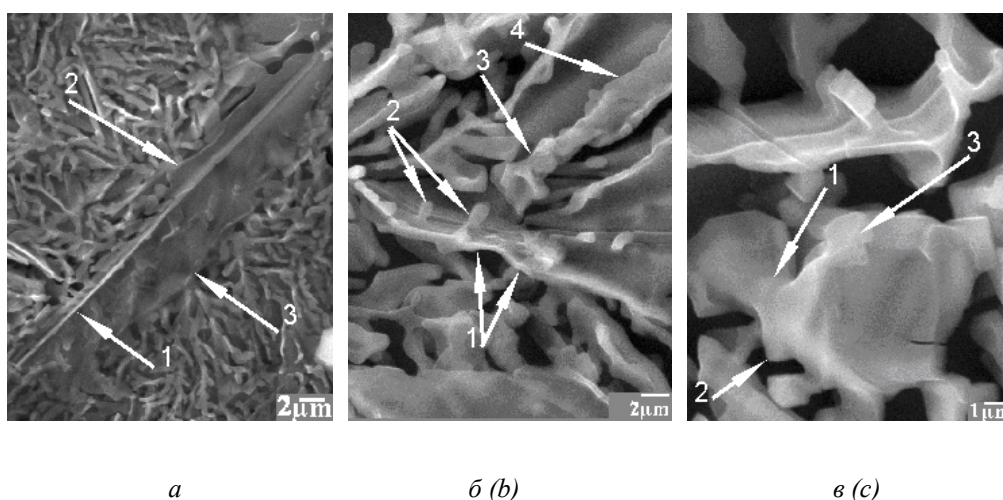


Рис. 3. Растровая электронная микроскопия сплава Al – 18,5 % Si после глубокого электролитического травления: а – деформация из жидкого состояния ($V_{охл} \approx 10^3 \dots 10^4$ K/c); б, в – обработка периодическим однополярным импульсным электрическим током по режиму III, $j \uparrow$ ($V_{охл} = 0,3$ K/c) / Fig. 3. Raster electronic microscopy of an alloy Al – 18,5 % Si after deep electrolytic etching : а – deformation from a liquid state ($V_{cool} \approx 10^3 \dots 10^4$ K/s); б, с – processing by periodic unipolar pulse electric current on a mode III, $j \uparrow$ ($V_{cool} = 0,3$ K/s)

Наиболее существенные изменения в структуре заэвтектических силуминов происходят при режиме обработки расплава III, $j \uparrow$. Прежде всего, они связаны с изменением морфологии кристаллов кремния. Подобный эффект наблюдали при деформации из жидкого состояния ($V_{охл} \approx 10^3 \dots 10^4$ K/c) в работе [16], в которой впервые экспериментально подтвержден факт дендритного роста эвтектического кремния (рис. 3 а). Его кристаллы представляет собой трехплоскостной дендрит (рис. 3 а, стрелки 2 и 3), две ветви которого имеют толщину 40...300 нм и предположительно расположены под углом 120° по отношению друг к другу. Его третья ветвь перпендикулярна плоскости съемки и фактически определяет положение габитусной плоскости кремниевого дендрита (рис. 3 а, стрелка 1). Её направление остается неизменным в пределах 40...50 мкм.

Как и в случае высокоскоростного охлаждения [16], после воздействия на расплав периодического однополярного импульсного электрического тока и последующего охлаждения со скоростью 0,3 K/c (рис. 3 б) кристаллы эвтектического кремния представляют собой трехплоскостные дендриты. Однако, в отличие от [16], толщина ветвей кремниевого дендрита не превышает 40...100 нм, а его габитусная плоскость изменяет своё направление в пределах 0,5...2 мкм (рис. 3 б, стрелка 1). Это приводит к изоморфности кремниевого каркаса. Одна из трех ветвей кремниевого дендрита недостаточно развита и чаще всего представляет собой овальные диски, диаметр которых не превышает 2,0 мкм (рис. 3 б, стрелка 2; рис. 3 в, стрелка 2).

Кроме того, при формировании α -Al + β -Si эвтектики, образующейся после обработки расплава электрическим током по режиму III, $j \uparrow$, рост

эвтектических дендритов кремния (рис. 3 б, стрелка 4) начинается от первичных кристаллов кремния цилиндрической формы с максимальным размером 1...2 мкм, диаметром поперечного сечения около 100 нм и толщиной стенок – порядка 40 нм (рис. 3 б, стрелка 3; рис. 3 в, стрелка 3).

Модифицирование расплавов силуминов импульсным электрическим током увеличивает вероятность образования политипов кремния [10]. Однако далеко не все изменения морфологии кремниевых кристаллов сопровождаются изменениями их кристаллографической структуры.

В частности, рентгеноструктурный анализ образцов, полученных высокоскоростным охлаждением в процессе деформации из жидкого состояния [16], в которых зафиксирован дендритный рост эвтектических кристаллов кремния, не выявил качественных изменений фазового состава исходных и экспериментальных образцов. В то же время, после обработки расплава периодическим (циклическим) однополярным импульсным электрическим током эти изменения весьма существенны и зависят от режимов обработки (рис. 4).

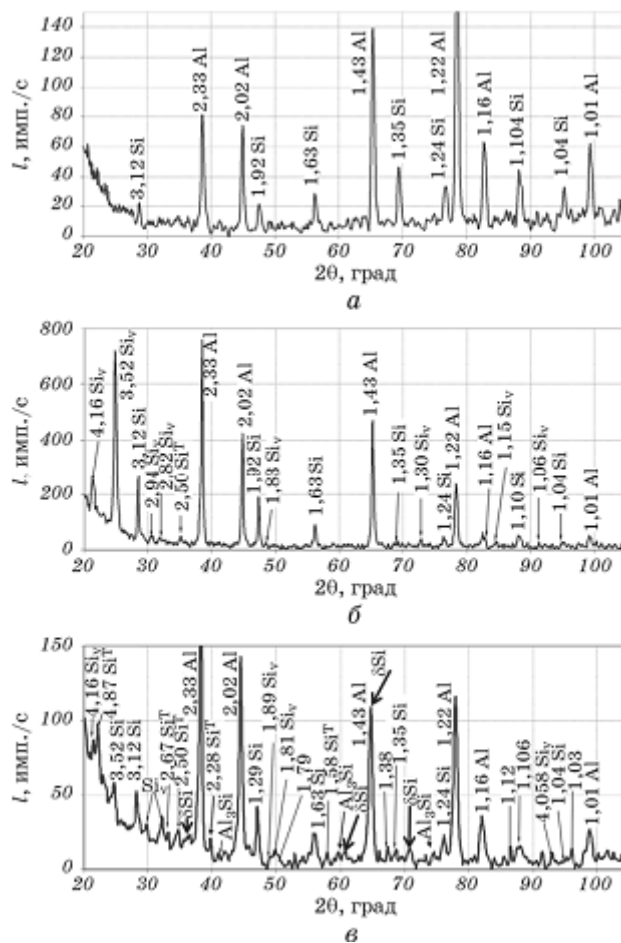


Рис. 4. Рентгенограммы сплава Al – 18 мас. % Si: а – исходное состояние; б, в – после обработки расплава периодическим (циклическим) импульсным электрическим током: б – (II, $j\uparrow$); в – (III, $j\uparrow\uparrow$) / Fig. 4. Alloy radiographs Al – 18 wt. % Si: а – initial state; б, в – after processing of fusion by periodic pulse (cyclic) electric current: б – (II, $j\uparrow$); в – (III, $j\uparrow\uparrow$)

Так, на дифрактограммах затвердевших сплавов после воздействия на жидкую фазу электрическим током по режимам II, $j\uparrow$ и III, $j\uparrow\uparrow$ наблюдаются максимумы, отсутствующие на дифрактограммах исходных образцов (рис. 4). В частности, после воздействия на расплав периодическим (циклическим) однополярным импульсным электрическим током по режиму II, $j\uparrow$ в заэвтектическом силумине образуется кремний новой модификации, обозначенный на дифрактограммах (рис 4 б, в) как Si_v (JCPDS

41–4111¹). Одна из интерференционных линий этой фазы, которая соответствует межплоскостному расстоянию в кристаллической решетке 3,52 Å, имеет интенсивность, превышающую значение интенсивности большинства линий алюминия, о чем сообщается и в работах [10].

По данным JCPDS, модификация Si_v получена путем высокоскоростного охлаждения кремния

¹ JCPDS – картотека Международного центра дифракционных данных, номер – позиция вещества в картотеке.

в протонном водно-спиртовом растворе, содержащем $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Si}_6$. Особенностью дифракционной картины от этой фазы по сравнению с кремнием, имеющим кристаллическую решетку типа алмаза, является наличие дополнительной линии, соответствующей плоскости (111). Это позволяет предположить, что образование фазы Si_v связано со смещением атомных слоев в кубической решетке кремния, а сама она является его политипом.

Учитывая большую объемную долю фазы Si_v в сплаве, о чем свидетельствует высокая интенсивность интерференционных линий, это могут быть как первичные (рис. 2 б), так и эвтектические кристаллы кремния, которые генетически связаны друг с другом.

При высоких значениях плотности периодического (циклического) однополярного импульсного электрического тока $\text{III}, j\uparrow\uparrow$ интенсивность линий отражения от кристаллической решетки Si_v несколько уменьшается. Появляются полиморфные модификации кремния, которые идентифицированы как Si^T с тетрагональной структурой (JCPDS 39–0973) и $\delta - \text{Si}$ со структурой ОЦК [17]. Ранее такие модификации кремния были получены в поверхностных слоях сплава Al – 16,5 мас. % Si, обработанного воздушной плазмой при температуре 3×10^4 К и продуктами взрыва под давлением 1 ГПа [18], а также в чистом кремнии при давлении 13 ГПа [19].

Следует отметить, что кремний модификаций Si_v и Si^T в заэвтектических сплавах (до 20,5 % Si) образуется и при высокоскоростном охлаждении из жидкого состояния ($V_{\text{охл}} > 10^5$ К/с) [20; 21]. Однако объемная доля этих фаз значительно меньше, чем в сплавах, обработанных в жидком состоянии периодическим (циклическим) однополярным импульсным электрическим током по режимам II, $j\uparrow$ и III, $j\uparrow\uparrow$. Поэтому на дифрактограммах высокоохлажденных сплавов присутствуют единичные наиболее интенсивные линии отражений от фаз Si_v и Si^T , что явилось главной причиной, не позволившей ранее осуществить их расшифровку, но стало возможным благодаря информации, полученной в настоящей работе.

Учитывая присутствие в расплавах заэвтектических силуминов (до 20,5 % Si) кластеров с ГЦК-координацией атомов по типу силицида Al_3Si [20; 21], объемная доля которых составляет порядка 36 %, а также их важную роль в процессе структурообразования [22], проверили возможность образования таких силицидов при обработке расплава электрическим током. Анализ данных, приведенных в картотеке JCPDS, позволил установить межплоскостные расстояния только одного вещества с близкой стехиометрией (Al_4Si , JCPDS 2400–35). Однако они не совпадали с фазами, линии которых присутствуют на экспериментальных дифрактограммах (рис. 4 б, в).

Основываясь на данных о параметрах ближнего порядка атомов в кластере Al_3Si с упаковкой типа

ГЦК и радиусом первой координационной сферы 3,06 Å [21], произвели расчет теоретической дифрактограммы силицида Al_3Si с решеткой ГЦК, предположительно сформировавшегося на базе соответствующего кластера в расплаве. Сопоставление теоретической и экспериментальных дифрактограмм позволяет говорить о присутствии этого силицида в заэвтектическом сплаве после обработки его в жидком состоянии токами высоких плотностей III, $j\uparrow\uparrow$ (рис. 4 в).

К сожалению, не все линии на дифрактограммах расшифрованы. Сложность интерпретации усугубляется расщеплением дифракционных максимумов, которое также наблюдали в работах [10; 23]. Поэтому влияние периодического (циклического) однополярного импульсного электрического тока на фазовый состав заэвтектического сплава требует уточнения. Однозначно можно констатировать лишь тот факт, что в результате нового способа обработки расплава электрическим током и охлаждения его со скоростью 0,3 К/с в структуре заэвтектического силумина появляются кристаллы кремния с более высокой степенью металлизации связей, характерные для его высокотемпературных модификаций [17].

Исследования электросопротивления расплавов (рис. 5), проведенные по методике, описанной в [13].

Показано, что обработка расплава однополярным импульсным электрическим током по режиму $I, j\downarrow$ [14] приводит к некоторому падению (~7,5 %) электросопротивления (рис. 5 а, стрелка «обработка 1»), в то время как под влиянием периодического однополярного импульсного электрического тока высоких плотностей III, $j\uparrow\uparrow$ его значение возрастает (~8,5 %) (рис. 5 б, стрелка «обработка 2») и при 989 К на 3 % выше, чем необработанного расплава при 1 006 К.

Наиболее вероятно, что различный характер изменения электросопротивления заэвтектического силумина при способах обработки $I, j\downarrow$ [14] и III, $j\uparrow\uparrow$ обусловлен различными механизмами их воздействия на строение жидкой фазы, увеличением степени металлизации межатомных связей в кластерах кремния при обработке расплава по режиму III, $j\uparrow\uparrow$. Как следствие, в структуре затвердевшего сплава появляются кристаллы кремния модификаций Si^T и $\delta - \text{Si}$ с металлическим типом связи (рис. 4 в), способствующие дендритному росту эвтектических кристаллов кремния в процессе затвердевания (рис. 3).

Надо полагать, что структурные изменения в заэвтектическом силумине обусловлены резонансными явлениями в микронеоднородном расплаве при обработке его периодическим (циклическим) однополярным импульсным электрическим током. Кластеры в жидкости имеют определенное время жизни, а, следовательно, характеризуются соответствующей частотой появления и распыления. Изменение частоты импульсного тока по режиму III, $j\uparrow\uparrow$, совпадающей с

«мерцанием» кластеров, приводит к их разрушению. Вновь образующиеся кластеры соответствуют иному, метастабильному, структурному состоянию расплава. При затвердевании это приводит к изменению микроструктуры, фазового состава, морфологии и

размера первичных и эвтектических кристаллов кремния, некоторые из параметров которого уменьшаются до наноразмерных величин (40...100 нм).

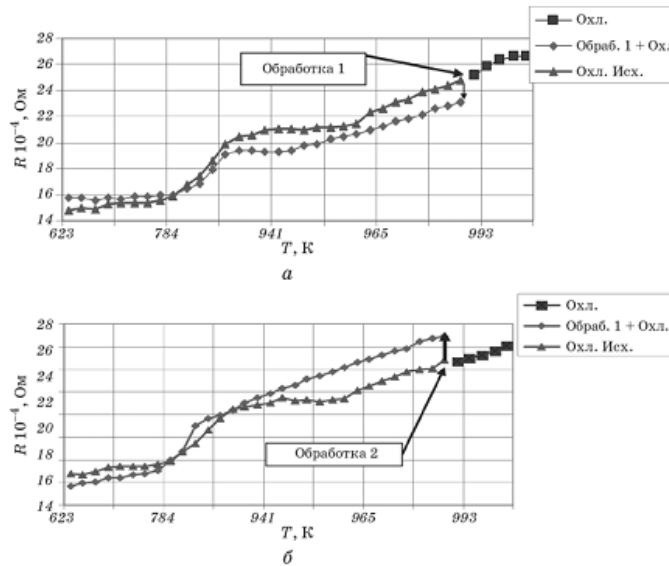


Рис. 5. Температурные зависимости электросопротивления от способа воздействия на расплав Al – 18,5 мас. % Si электрического тока: а – обработка расплава однополярным импульсным электрическим током по режиму I, j↓; б – обработка периодическим (циклическим) однополярным импульсным электрическим током по режиму III, j↑↑ / Fig. 5. Change of resistance in dependence the way of impact on fusion Al – 18,5 wt. % Si electric current: а – processing of fusion by unipolar pulse electric current on a mode I, j↓; б – processing by periodic by unipolar pulse (cyclic) electric current on a mode III, j↑↑

Заэвтектический силумин, обработанный в жидком состоянии периодическим однополярным импульсным электрическим током, имеет принципиально новые механические свойства. Так, при режиме обработки расплава III, j↑↑ и скорости охлаждения 0,3 К/с механические характеристики сплава Al – 18,5 мас. % Si составляют: $\sigma_b = 85$ МПа, $\delta = 37$ %, по показателям пластичности приближаясь к алюминию марки А0 ($\delta = 30...40$ %) и существенно отличаясь от механических свойств в исходном состоянии: $\sigma_b = 45$ МПа, $\delta = 0$ %.

Кроме того, образцы размером $1,0 \times 0,5 \times 50,0$ (мм) из сплава Al – 18,5 мас. % Si, обработанного в жидком состоянии электрическим током по режиму III, j↑↑, подвергали изгибу на угол 90° . Разрушение наступало после 5...10 циклов нагружения. Контрольный образец разрушился при первом же изгибе.

Таким образом, в результате обработки расплава периодическим (циклическим) однополярным импульсным электрическим током получен заэвтектический силумин без первичных кристаллов кремния, имеющий тонкодифференцированную, с элементами наноструктуры, эвтектику во всем объеме отливки и повышенный уровень прочности и пластичности.

Выводы

1. Разработан принципиально новый способ обработки расплавов периодическим (циклическим) однополярным импульсным электрическим током, позволивший при медленном охлаждения (0,3 К/с) получить заэвтектические силумины с однородной мелкокристаллической микроструктурой, без первичных кристаллов кремния.

2. Обработка расплава периодическим (циклическим) однополярным импульсным электрическим током повышенных плотностей способствует металлизации межатомных связей, образованию при затвердевании полиморфных высокотемпературных модификаций кремния, а также силицида алюминия, сформировавшегося на основе аналогичного кластера в расплаве.

3. Наиболее вероятно, структурные изменения в жидком состоянии связаны с резонансными явлениями в микронеоднородном расплаве при повышенных частотах электрического тока, изменяющихся по определенному временному закону. Это приводит к разрушению кластеров кремния и образованию метастабильных ассоциаций с отличным от исходного расплава ближним порядком атомов.

4. Структурные перестройки в заэвтектическом сплаве, обработанном в жидком состоянии периодическим (циклическим) однополярным

импульсным электрическим током, приводят к качественным изменениям его механических характеристик – повышению временного сопротивления разрыву в 1,9 раза с одновременным

увеличением относительного удлинения до 37 %, что соответствует показателям пластичности алюминия технической чистоты (30...40 %).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Таран Ю. Н. Модифицирование интерметаллидных фаз обработкой расплава электрическим током / Ю. Н. Таран, А. Г. Пригунова, И. Е. Казмирова, И. Л. Бельков, С. С. Петров // Доклады академии наук СССР. – 1986. – Т. 289. – № 3. – С. 668–670.
2. Таран Ю. Н. Структурные изменения в расплавах сложнелегированных силуминов после обработки электрическим током / Ю. Н. Таран, А. Г. Пригунова, В. П. Гальчак, С. С. Петров, И. Л. Бельков // Доклады АН УССР. – 1987. – № 6. – С. 74–77.
3. Таран Ю. Н. Влияние электрического тока на структурные превращения в сложнелегированных алюминий-кремниевых расплавах / Ю. Н. Таран, А. Г. Пригунова, В. П. Гальчак, С. С. Петров, И. Л. Бельков // Расплавы. – 1987. – Т. 1. – Вып. 4. – С. 111–115.
4. Таран Ю. Н. Влияние внешних воздействий на характер политерм вязкости жидких сложнелегированных силуминов / Ю. Н. Таран, А. Г. Пригунова, В. М. Замятин, И. Л. Бельков, Я. А. Насыров, С. С. Петров // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1987. – № 4. – С. 82–85.
5. Таран Ю. Н. О механизме дегазации алюминиевых расплавов электрическим током / Ю. Н. Таран, А. Г. Пригунова, И. Л. Бельков, С. С. Петров // Металлы. – 1987. – № 6. – С. 39–44.
6. Ловцов Д. П. Поведение водорода в металлах под влиянием постоянного тока / Д. П. Ловцов // Литейное производство. – 1955. – № 9. – С. 15–19.
7. Коротков В. Г. Дегазация алюминиевых сплавов постоянным током при атмосферном давлении / В. Г. Коротков // Литейное производство. – 1956. – № 12. – С. 20–22.
8. Крушенко Г. Г. Воздействие постоянного электрического тока на эффект модифицирования и свойства сплава АЛ2 / Г. Г. Крушенко, Б. Б. Гуляев, В. М. Дутов, В. Н. Непомнящих // Литейное производство. – 1974. – № 12. – С. 17–18.
9. Петров С. С. Структурообразование доэвтектических силуминов после воздействия на расплав электрического тока / С. С. Петров, А. Г. Пригунова, С. В. Пригунов // Металлознавство та термічна обробка металів. – 2006. – № 4. – С. 43–52.
10. Петров С. С. Структура заэвтектических силуминов при модифицировании расплавов электрическим током / С. С. Петров, А. Г. Пригунова, С. В. Пригунов, Д. М. Ключник // Металлознавство та термічна обробка металів. – 2007. – № 1. – С. 53–61.
11. Петров С. С. Структурные превращения в расплавах силуминов при жидкофазной обработке постоянным импульсным электрическим током / С. С. Петров, А. Г. Пригунова, С. В. Пригунов // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов : труды XIII российской конференции. – Екатеринбург, 2011. – Т. 4. – С. 165–168.
12. Петров С. С. Структурные и фазовые превращения в силуминах под воздействием жидкофазной обработки электрическим током / С. С. Петров, А. Г. Пригунова, С. В. Пригунов, Д. М. Ключник // Металлофизика и новейшие технологии. – 2008. – Т. 30. – № 8. – С. 1129–1137.
13. Петров С. С. Концентрационное переохлаждение обработкой расплавов силуминов импульсным электрическим током как перспективный метод получения наноматериалов / С. С. Петров, А. Г. Пригунова, С. В. Пригунов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – Київ : Академперіодика. – 2011. – Т. 9. – Вып. 3. – С. 625–633.
14. Петров С. С., Пригунов С. В., Пригунова А. Г., Ключник Д. М. Патент на винахід № 101208. Спосіб виробництва силумінів. – Бюл. № 5. – 11.03.2013.
15. He Lijia Influences of electric pulse on solidification structure of LM-29 Al – Si alloy / He Lijia, Wang Jianzhong, Qi Jingang, Du Huiling, Zhao Zuofu // China foundry. – 2010. – Vol. 7, № 2. – Pp. 153–156.
16. Петров С. С. Морфологические особенности формирования структуры заэвтектических силуминов из жидкого состояния в условиях высокоскоростного деформационного охлаждения / С. С. Петров, Г. Д. Сухомлин, А. Г. Пригунова, Д. Н. Ключник // Новини науки Придніпров'я. – 2011. – № 4. – С. 19–24.
17. Финкель В. А. Высокотемпературная рентгенография металлов : монография / В. А. Финкель. – Москва : Металлургия, 1968. – 165 с.
18. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении: монография / Е. Ю. Тонков. – Москва : Наука, 1979. – 182 с.
19. Попов Е. Г. Действие плазмы и продуктов взрыва на силумины / Е. Г. Попов, Н. В. Попова, А. Г. Пригунова, Н. В. Брехаря // Физика и химия обработки материалов. – 1985. – № 1. – С. 51–57.
20. Пригунова А. Г. Исследование строения расплавов алюминий – кремний. Ч. 2. Заэвтектические расплавы / А. Г. Пригунова, В. И. Мазур, Ю. Н. Таран, А. В. Романова, З. В. Персион, Т. М. Христенко // Металлофизика. – 1983. – Т. 5, № 3. – С. 54–57.
21. Пригунова А. Г. Исследование структуры расплава в системе алюминий – кремний : дисс. канд. техн. наук : 05.16.01. – Днепропетровск, 1980. – 229 с.
22. Мазур А. В. Правила фаз Гиббса для термодинамической системы с микрогетерогенной фазой / А. В. Мазур, В. И. Мазур // Металлознавство та термічна обробка металів. – 2011. – № 1–2. – С. 10–15.
23. Куцова В. З. Фазові переходи в напівпровідниках (кремній, германій) та сплавах на їх основі / В. З. Куцова, О. А. Носко, О. С. Силкін // Металлознавство та термічна обробка металів. – 2011. – № 1–2. – С. 49–53.

REFERENCES

1. Taran J.N., Prigunova A.G., Casimirova I.E., Bel'kov I.L. and Petrov S.S. *Modificirovanie intermetalidnih faz obrabotkoi rasplava elektricheskim tokom* [Modification of intermetallic phases by electrocution melt treatment]. *Doklady akademii nauk SSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the USSR]. 1986, vol. 289, no. 3, pp. 668–670. (in Russian)
2. Taran Yu.N., Prigunova A.G., Casimirova I.E., Petrov S.S., Galchak V.P. and Bel'kov I.L. *Strukturnie izmeneniya slognolegirovaniy siluminov posle obrabotki rasplavov elektricheskim tokom* [Structural changes in silumins after melt treatment by electric shock]. *Doklady AN USSR* [Reports of Ukrainian Academy of Sciences]. 1987, no. 6, pp. 74–77. (in Russian)
3. Taran Yu.N., Prigunova A.G., Galchak V.P., Petrov S.S. and Bel'kov I.L. *Vliyanie elektricheskogo toka na strukturnye prevracheniya v slojnolegirovaniy aluminiy-kremniykh rasplavah* [The influence of electric current on structural transformations in complexly alloyed aluminum-silicon melts]. *Rasplavi* [Melts]. 1987, vol. 1, iss. 4, pp. 111–115. (in Russian)
4. Taran Yu.N., Prigunova A.G., Zamyatin V.M., Bel'kov I.L., Nasyrov Ya.A. and Petrov S.S. *Vliyanie vnechnih vozdeystviy na karakter politerm vyzkosty jidkih slojnolegirovaniy siluminov* [The influence of external factors on the character of politerm viscosity liquid complex alloy of silumin]. *Izvestiya vuzov. Cvetnaya metallurgiya* [Izvestiya vuzov. Non-ferrous metallurgy]. 1987, no. 4, pp. 82–85. (in Russian)
5. Taran Yu.N., Prigunova A.G., Bel'kov I.L. and Petrov S.S. *O mehanizme degazatsiyi aluminiyevykh rasplavov elektricheskim tokom* [On the mechanism of degassing aluminum melts with electric current]. *Metally* [Metals]. 1987, no 6, pp. 39–44. (in Russian)
6. Lovtsov D.P. *Povedenie vodoroda v metallah gil vliyaniem postoyanogo toka* [The behavior of hydrogen in metals under the influence of DC]. *Lyteynoye proizvodstvo* [Foundry]. 1955, no. 9, pp. 15–19. (in Russian)
7. Korotkov V.G. *Degazatsiya aluminiyevykh splavov postoyanym tokom pry atmosfernom davlenii* [Degassing of aluminum alloys by direct current at atmospheric pressure]. *Lyteynoye proizvodstvo* [Foundry]. 1956, no. 12, pp. 20–22. (in Russian)
8. Kruchenko G.G., Gulyev B.B., Dutov V.M. and Nepomnychich V.N. *Vozdeystviye postojanogo elektricheskogo toka yf effekt modifitsirovaniya i svoystva splava AL2* [The influence of constant electric current on the effect of the modification and the properties of the alloy AL2]. *Lyteynoye proizvodstvo* [Foundry]. 1974, no. 12, pp. 17–18. (in Russian)
9. Petrov S.S., Prygunova A.G. and Prygunov S.V. *Strukturoobrazovanie doevtekticheskikh siluminov posle vozdeystviya na rasplav elektricheskogo toka* [Doauthenticate structure of the silumin after exposure to the melt electric current]. *Metaloznavstvo ta termichna obrobka metaliv* [Metal Science and Heat Treatment of Metals]. 2006, no. 4, pp. 43–52. (in Russian)
10. Petrov S.S., Prygunova A.G., Prygunov S.V. and Klyuchnik D.N. *Struktura zaevtekticheskikh siluminov pri modifitsirovanii rasplavov elektricheskim tokom* [The structure of hypereutectic silumin during melt modification of electric current]. *Metaloznavstvo ta termichna obrobka metaliv* [Metal Science and Heat Treatment of Metals]. 2007, no. 1, pp. 53–61. (in Russian)
11. Petrov S.S., Prigunova A.G. and Prigunov S.V. *Strukturnye prevracheniya v rasplavah siluminov pry jidkofaznoy obrabotki postoyanym elektricheskim tokom* [Structural transformations in melts of silumin in liquid-phase treatment with a constant pulse electric current]. *Stroeniye i svoystva metallicheskih and shlakovykh rasplavov* [Structure and properties of metallic and slag melts]. September 12–16, 2011, Yekaterynburg, 2011, vol. 4, pp.165–168. (in Russian)
12. Petrov S.S., Prigunova A.G., Prigunov S.V. and Klyuchnik D.N. *Strukturnye i fazovye prevracheniya v siluminah pod vozdeystviem jidofaznoy obrabotki elektricheskim tokom* [Structural and phase transformations in silumin under the effect of liquid-phase processing by an electric current]. *Metallofizika i novejshe tehnologii* [Metallophysics and newest technologies]. 2008, vol. 30, no. 8, pp. 1129–1137. (in Russian)
13. Petrov S.S., Prigunova A.G. and Prigunov S.V. *Kontcentracionoe pereohlajdenie obrabotkoy rasplavov siluminov impulsnym elektricheskim tokom kak perspektivniy metod polucheniya nanomaterialov* [Concentration supercooling the melt processing of silumin pulsed electric current as a promising method of obtaining nanomaterials]. *Nanosystemi, nanomateriali, nanotehnologii* [Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies]. Kyiv : Academperiodyka, 2011, vol. 9, no. 3, pp. 625–633. (in Russian)
14. Petrov S.S., Pryhunov S.V., Prigunova A.G. and Klyuchnik D.N. *Sposob polycheniya siluminov* [Production method of Silumins]. Patent product no. 101208, UA.MPK B22 D1/00, C22B 9/00, C22F 3/0, bulletin no. 5, 2013. (in Russian)
15. He Lijia, Wang Jianzhong, Qi Jingang, Du Huiling and Zhao Zuofu. Influences of electric pulse on solidification structure of LM-29 Al – Si alloy. *China foundry*, 2010, vol. 7, no. 2, pp. 153–156.
16. Petrov S.S., Suhomlin G.D., Prygunov A.G. and Klyuchnik D.N. *Morfologitceskie osobenosti formirovaniya struktury zaevtekticheskikh siluminov iz jidkogo sostoyaniya v usloviya visokotemperaturnogo deformatsionogo ohlagdeniya* [Morphological features of structure formation of hypereutectic silumin from liquid under high-velocity deformation cooling]. *Novini nauki Pridniprov'ya* [Prydneprovij Science of News]. 2011, no. 4, pp. 19–24. (in Russian)
17. Fynkel V.A. *Visokotemperaturnaya rentgenohrafiya metalov* [High-temperature X-ray diffraction of metals]. Moscow : Metallurgy, 1968, 165 p. (in Russian)
18. Tonkov E.Yu. *Fazovye dyagrammy elementov pry vysokom davlenii* [Phase diagrams of elements at high pressure]. Moscow: Nauka, 1979, 182 p. (in Russian)
19. Popov E.G., Popov N., Prigunova A.G. and Breharya N.V. *Deystvie plazmy i produktov vzryva na siluminy* [The effects of plasma and of the explosion products on silumin]. *Fizika i himiya obrabotki materialov* [Physics and Chemistry of materials processing]. 1985, no. 1, pp. 51–57. (in Russian)
20. Prigunova A.G., Masur V.I., Taran Yu.N., Romanova A.V., Persyon Z.V. and Khristenko T.N. *Issledovanie stroeniya rasplavov aluminiy-kremniy. Ch. 2. Zaevtekticheskii rasplav* [The study of the structure of molten aluminium – silicon. Part 2. Saveactions melts]. *Metallofizika* [Metallophysics]. 1983, vol. 5, no. 3, pp. 54–57. (in Russian).
21. Prigunova A.G. *Issledovanie struktury rasplavov sisteme aluminiy – kremniy* [Research of melt structure in Al – Si-system]. Dis. Cand. tech.Sciences : 05.16.01, Dnepropetrovsk : Metallurgical Institute, 1980, 229 p. (in Russian)
22. Mazur A.V. and Mazur V.I. *Pravila faz Gibbsa dly termodinamitceskoy cictemy s mikroheterogenoy fazoy* [Gibbs's phase rule for thermodynamic systems with microheterogeneous phase]. *Metaloznavstvo ta termichna obrobka metaliv* [Metal Science and Heat Treatment of Metals]. 2011, no. 1–2, p. 10–15. (in Russian)

23. Kutsova V.Z., Nosko O.A. and Sylkin A.S. *Fazovy perehody v napivprovodnikah (kremnii, germanii) ta splavah na ih osnovi* [Phase transitions in semiconductors (silicon, germanium) and alloys on their basis]. *Metaloznavstvo ta termichna obrobka metaliv* [Metal Science and Heat Treatment of Metals]. 2011, no. 1–2, pp. 49–53. (in Ukrainian)

Статья рекомендована к публикации д-ром техн. наук, проф. В. З. Куцовой (Украина), д-ром техн. наук, проф. В. И. Мазуром (Украина).

Поступила в редколлегию 22.03.2017

Принята в печать 25.03.2017

УДК 669.017

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ИЗНОСОСТОЙКОГО ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО СИЛУМИНА АЛЬРЕЗИСТ

РОМАНОВА Н. С.^{1*}, к. т. н., доц.,
ИОНОВА Л. Ю.², к. т. н., доц.

^{1*} Кафедра материаловедения, Национальная металлургическая академия Украины, пр. Гагарина, 4, Днепр, 49005, Украина, тел. +38 (097) 523-52-58, e-mail: msrms@i.ua, ORCID ID: 0000-0002-3211-8009

² Кафедра материаловедения, Национальная металлургическая академия Украины, пр. Гагарина, 4, Днепр, 49005, Украина, тел. +38 (056) 745-31-56; e-mail: kaf.material@metal.nmetau.edu.ua, ORCID ID: 0000-0002-8763-0771

Аннотация. Постановка проблемы. Исследование закономерностей формирования структурно-фазового состава сложнелегированных сплавов на основе Al при кристаллизации со скоростями охлаждения $10^3 \dots 10^5$ °/с позволяет изменять свойства этих сплавов в довольно широких пределах. Результаты исследований бинарных сплавов алюминия, полученных при кристаллизации в указанном диапазоне скоростей охлаждения, трактуются рядом авторов на основе формирования метастабильных фазовых диаграмм, которые формируются путем экстраполяции линий фазового равновесия в области переохлажденного состояния. **Цель работы** – проанализировать результаты металлографического и рентгенофазового анализов первичного и гранулированного высококремнистого силумина Альрезист в рамках представлений формирования метастабильных фазовых диаграмм на основе тройной системы Al – Si – Fe. **Результаты и их обсуждение.** Анализ научных публикаций показывает, что для двойных сплавов с эвтектическим или перитектическим равновесием при скоростях охлаждения $10^3 \dots 10^5$ °/с образуются anomalно пересыщенные твердые растворы со стороны алюминия, которые трактуются как метастабильные. Они кристаллизуются в соответствии с метастабильными фазовыми диаграммами. Показано, что anomalно пересыщенные твердые растворы алюминия наблюдаются для бинарных систем с промежуточными соединениями. Проанализированы результаты микроструктурного и фазового анализа гранулированного сложнелегированного силумина на основе тройной фазовой диаграммы Al – Si – Fe. **Выводы.** Установлено, что при кристаллизации гранул подавляется выделение из расплава промежуточных интерметаллидов и значительно увеличивается объемная доля α -Al твердого раствора. Полученные данные подтверждают экстраполяции поверхности ликвидус в область переохлаждения при подавлении кристаллизации промежуточных фаз в трехкомпонентной системе Al – Si – Fe. Рассмотрена схема формирования метастабильной диаграммы на основе трехкомпонентной системы Al – Si – Fe с образованием anomalно пересыщенного метастабильного твердого раствора алюминия.

Ключевые слова: сплавы на основе алюминия; метастабильная кристаллизация; метастабильная фазовая диаграмма; anomalно пересыщенный твердый раствор; анализ фазового состава

ВПЛИВ ШВИДКОСТІ ОХОЛОДЖЕННЯ У ПРОЦЕСІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СКЛАД ЗНОСОСТІЙКОГО ВИСОКОКРЕМНИСТОГО СИЛУМІНУ АЛЬРЕЗИСТ

РОМАНОВА Н. С.^{1*}, к. т. н., доц.,
ІОНОВА Л. Ю.², к. т. н., доц.

^{1*} Кафедра матеріалознавства, Національна металургійна академія України, пр. Гагаріна, 4, Дніпро, 49005, Україна, тел. +38 (056) 745-31-56; e-mail: msrms@i.ua, ORCID ID: 0000-0002-3211-8009

² Кафедра матеріалознавства, Національна металургійна академія України, пр. Гагаріна, 4, Дніпро, 49005, Україна, тел. +38 (056) 745-31-56; e-mail: kaf.material@metal.nmetau.edu.ua, ORCID ID: 0000-0002-8763-0771