#### УДК 669.7.018

Масимчук И. Н.<sup>1</sup>, Хрипливый А. А.<sup>1</sup>, Щерецкий А. А.<sup>2</sup>, Рижов Р. М.<sup>3</sup>, Сидоренко П. Ю.<sup>3</sup>, Нестуля С. О.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. Украина, г. Киев <sup>2</sup> Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины. Украина, г. Киев <sup>3</sup> Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского». Украина, г. Киев

### МОДИФИЦИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ СПЛАВА AL-7SI-4FE МАГНИТО-ИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКОЙ РАСПЛАВА В ПРОЦЕССЕ ЕГО КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Исследовано влияние магнито-импульсной обработки расплава силумина Al-7Si-4Fe на кинетику его кристаллизации, фазовый состав и морфологию структурных составляющих.

<u>Ключевые слова:</u> термографический анализ; расплав; термовременная обработка; электрогидроимпульсная обработка; магнито-импульсная обработка; интервалы кристаллизации.

Методами рентгеновской дифрактометрии, прямого термографирования и дифференциального сканирующего калориметрирования (ДСК) исследовано влияние магнито-импульсной обработки (МИО) расплава силумина Al-7Si-4Fe на кинетику его кристаллизации, фазовый состав и морфологию структурных составляющих. Показано, что повышенное содержание железа в расплаве сдвигает температуру начала кристаллизации первичных дендритов алюминия в область температур ликвидуса чистого алюминия. Данный вид воздействия на расплав не влияет на температурные интервалы кристаллизации компонентов, однако в три раза увеличивает скорость кристаллизации эвтектики. Эффект объясняется усилением микроликвации расплава, которая интенсифицируется с увеличением частоты следования импульсов магнитного поля, при этом области микронеоднородности жидкого расплава существенно диспергируются. В рамках кластерного механизма кристаллизации изложены представления о вероятном кластерном строении расплава Al-7Si-4Fe вблизи температуры ликвидуса и влиянии режимов МИО на его формирование. Впервые обнаружена последовательная реализация раздельного и абнормального механизма эвтектической кристаллизации и выдвинута гипотеза о том, что в условиях быстрой кристаллизации связана с соотношением в расплаве доли кластеров Al<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>, обладающих, соответственно, металлической или ковалентной связью. При этом МИО приводит к формированию и существенному увеличению доли кластеров с металлическим типом связи и усилению абнормального механизма эвтектической кристаллизации. Показано, что увеличение частоты следования импульсов в два раза,

а, следовательно, и удвоение энергетического воздействия на расплав не только усиливает диспергирование областей микроликвации расплава, но и приводит к образованию устойчивой (стабильной) конфигурации кластеров Al<sub>n</sub>Fe<sub>m</sub>Sl, характеризующихся ближним порядком, подобным к упорядочению атомов в фазе Al<sub>9</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

### Постановка задачи

Железо является наиболее часто встречающейся примесью в алюминиевых сплавах, и, по меньшей мере, для литейных сплавов на основе системы Al-Si, считается вредным по нескольким причинам. Следует отметить, что данный элемент не всегда оказывает отрицательное влияние. В некоторых алюминиевых деформируемых сплавах он может быть полезной легирующей добавкой, необходимой для улучшения технологичности сплава и/или прочности конечного деформируемого продукта. Железо является естественной примесью, которая возникает в процессе производства первичного алюминия из исходного сырья. В зависимости от качества поступающей руды и контроля различных параметров обработки, а также качества других сырьевых материалов, расплавленный алюминий содержит 0,02÷0,15% Fe. В следствие того, что в данное время не существует способов удаления железа из алюминия, первичные значения Fe являются типичными для исходных условий и все дальнейшие действия с расплавами приводят только к потенциальному увеличению его уровня. Жидкий алюминий также способен растворять железо из незащищенных стальных инструментов и печного оборудования. При этом концентрация

© Масимчук И. Н., Хрипливый А. А., Щерецкий А. А., Рижов Р. М., Сидоренко П. Ю., Нестуля С. О., 2016

Fe может достигать 2,5 вес.% в жидкой фазе при температуре расплава ~ 700°С и до 5% масс в расплаве при 800°С. Низкая пластичность и хрупкость содержащих железо силуминов связана с образованием хрупкой алюминий-железо-кремниевой фазы. Она имеет иглоподобную форму, являющуюся средой для зарождения микротрещин, которые в процессе нагрузки могут слияться и разрушать материал [1]. В связи с этим в последние годы усиливается интерес к формированию соответствующей морфологии структурных составляющих сплава посредством разного рода энергетических воздействий на расплав и процесс его кристаллизации [2-4]. Одним из наиболее перспективных методов модифицирования структуры сплавов является магнито-импульсная обработка расплавов [5-12]. Вместе с тем, без понимания физики процессов, происходящих при кристаллизации сплавов под влиянием таких энергетических воздействий на расплав фактически невозможно управление процессом модифицирования его структуры. В связи с этим основная цель настоящей работы – установить закономерности кристаллизации алюминиевого сплава АК7 с повышенным содержанием Fe при магнитоимпульсной обработке (МИО) расплава, а так же влияние частоты следования магнитных импульсов и мощности энергетического воздействия на формирование кластерной структуры расплава и кинетику его затвердевания.

### Методика исследований

Сплав АК7 с 4 мас. % Fe выплавляли с использованием экспериментальной плавильной установки с резистивным нагревом в среде аргона. Температура расплава регулировалась и поддерживалась с помощью терморегулятора типа ВРТ-3 с точностью регулировки ±1°C. Температура перегрева и разлива расплава составляла 750°C. Для создания импульсов управляющего магнитного поля в рубашке охлаждения кристаллизатора разместили катушку намагничивания индуктора (рис. 1).

Ее параметры были подобраны таким образом, чтобы при взаимодействии индуцированных вихревых токов (I) с радиальной составляющей индукции магнитного поля ( $B_r$ ) суммарное силовое воздействие на расплав и фронт кристаллизации ( $F_{\Sigma}$ ) было направлено в сторону дна кристаллизатора. Через катушку намагничивания пропускали импульсы тока силой 1 кА, вырабатываемые специально разработанным генератором. При этом индукция магнитного поля в процессе проведения экспериментальных исследований составляла 1,7Тл, частота следования импульсов – 100 Гц и 200 Гц, длительность каждого импульса – 2,5×10<sup>-4</sup> с, энергия в импульсе – 20 Дж.



Рис. 1. Физическая модель кристаллизатора

Температуры различных стадий кристаллизации фиксировали с помощью термопар из хромель-алюмелевой проволоки диаметром 0,2 мм. Спай диаметром 0,4 мм вводили в расплав на глубину ~3 мм через корпус кристаллизатора. Такие характеристики термочувствтельного элемента обеспечивали очень низкую инерционность термопары при измерении температуры среды. Величину температур записывали и обрабатывали в реальном масштабе времени с помощью разработанного компьютеризированного аппаратно-программного комплекса, позволяющего фиксировать 500 значений в секнду. С целью исключения тепловых шумов термопары исходную кривую (массив из 30000 точек) предварительно обрабатывали (сглаживали) методом усреднения с использованием графического пакета "Origin 7.5".

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1 в монохроматическом Си-К<sub>а</sub> излучении. В качестве монохроматора использовали монокристалл графита. Дифрактограммы фиксировали методом пошагового сканирования в интервале углов 20 10÷1200. Шаг сканирования составлял 0,05°, время экспозиции в точке – 3÷9 с. Обработку данных дифрактометрического эксперимента осуществляли с использованием программы для полнопрофильного анализа рентгеновских спектров от смеси поликристаллических фазовых составляющих PowderCell 2.4. Экспериментальные исследования процесса плавления и кристаллизации опытных образцов проводили с использованием синхронного термического анализатора STA 449F1 фирмы NETZSCH при скорости нагрева и охлаждения 2°C/с.

#### Результаты исследований

Сравнительный анализ последовательности фазовых превращений, установление температур-

ных и временных интервалов, а также особенностей кристаллизации эвтектических сплавов проводились путем сопоставления результатов прямого термического анализа кинетики кристаллизации и ДСК. Такой подход оказался эффективным и позволил установить ряд закономерностей кристаллизации сплава Mg-Al-Ca-Ti под воздействием электрогидроимпульсной обработки расплава и МИО в процессе кристаллизации АК7 [13]. На рис. 2 представлены термограммы кристаллизации сплава Al-7Si-4Fe, полученные при идентичных условиях охлаждения без МИО (кривая 1) и с различной частотой импульсного магнитного воздействия (кривые 2 и 3). Скорость охлаждения расплава до начала кристаллизации составляла 17°C/с.



Рис. 2. Кривые охлаждения сплава Al-7Si-4Fe, полученные без МИО (1) и с МИО расплава в процессе его кристаллизации с частотой 100 Гц (2) и 200 Гц (3)

Как видно из рис. 2, МИО существенно влияет на кинетику кристаллизации сплава. Однако выделить интервалы кристаллизации α-Al первичных дендритов и кристаллизации эвтектики затруднительно. Поэтому, для определения временных и температурных интервалов, а также критических



Рис. 3. Кривая скорости охлаждения сплава Al-7Si-4Fe (1) и ДСК кривые его плавления (2) и кристаллизации (3)

точек использовалась первая производная по времени от температуры, перестроенная в координатах  $\frac{dT}{dt} - T$ . Для сравнительного анализа эти данные

4/2016

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ

сведены на одном графике с ДСК кривыми сплава (рис. 3–5), полученными при скоростях нагрева и охлаждения 2°С/мин. Фазовый состав и параметры решеток отливок по результатам рентгеновского анализа сведены в таблице 1. Твердость сплавов по Виккерсу представлена в виде диаграммы на рис. 6, где пунктирные линии указывают 90% доверительный интервал. Микроструктура отливок приведена на рис. 7.



Рис. 4. Кривая скорости охлаждения сплава Al-7Si-4Fe с МИО расплава в процессе его кристаллизации с частотой 100Гц (1) и ДСК кривые его плавления (2) и кристаллизации (3)



Рис. 5. Кривые скорости охлаждения сплава Al-7Si-4Fe с МИО расплава в процессе его кристаллизации с частотой 200Гц (1) и ДСК кривые его плавления (2) и кристаллизации (3)

Известно, что железо хорошо растворяется в жидком алюминии и его сплавах, но его растворимость в твердом теле очень низкая (макс. 0,05 мас%, 0,025% атом). В связи с этим, атомы Fe имеет тенденцию к взаимодействию с другими элементами с образованием интерметаллических частиц различных типов. В системе Al-Fe основными фазами



Рис. 6. Диаграмма распределения твердости по Виккерсу сплава Al-7Si-4Fe в зависимости от режимов МИО расплава в процессе его кристаллизации. Пунктиром указан 90% доверительный интервал



**Рис. 7.** Микроструктура сплава Al-7Si-4Fe (x400) без МИО (a) и с МИО на частоте 100Гц (б) и 200Гц (в)

являются Al-3Fe и Al-6Fe, но в наиболее распространенных литейных силуминах доминирующими фазами являются гексагональная фаза Al-8Fe-2Si и моноклинная/ромбическая фаза E-Al-5Fe-Si (Al-4.5Fe-Si стехиометрического состава) при содержании до 2% железа. Вместе с тем, в сплаве Al-7Si-4Fe (табл.) нами обнаружена интерметаллидная фаза Al-9Fe-2Si<sub>2</sub>, что, вероятно, связано с повышенным содержанием железа. При этом объемная доля фазы изменяется в пределах от 5% (без МИО) до 19% в случае максимального воздействия магнитных импульсов на кристаллизующийся расплав. Следует отметить, объемная доля свободного кремния в результате воздействия МИО также увеличивается. Оба эти эффекта приводят к обеднению концентрации атомов Si в алюминевой матрице, что выражается в стремлении параметров решетки к характерным для чистого Al величинам (4,050 А). Эти данные хорошо согласуются с результатами исследования твердости отливок и объясняют ее изменение при МИО расплава в процессе кристаллизации силумина. Как видно из рис. 2-рис. 5, обработка расплава магнитными импульсами различной частоты (длительность импульсов, магнитная индукция и энергия в импульсе остаются неизменными) существенно изменяет кинетику кристаллизации силумина с высоким содержанием железа, что и приводит к различиям в фазовых составах отливок.

Известно, что в Al-Si расплаве имеет место ликвация жидкости по химическому составу. Это явление представляет собой расслоение расплава, возникающее в процессе переохлаждения при кристаллизации. Морфология таких концентрационных неоднородностей (размеры областей и их распределение в объеме расплава) зависит от диффузионной подвижности легирующих элементов и скорости охлаждения расплава, а следовательно и от сил, действующих на атомы при магнитноимпульсной обработке расплава. Очевидно, что морфология специфической неоднородности жидкости будет определять последующие процессы формирования эвтектической структуры. На основании закалочно-микроструктурного анализа [14] было высказано предположение, что эвтектическое превращение в сплавах на основе системы Al-Si может проходить по трем различным механизмам: нормальный механизм парного роста эвтектических фаз, раздельная эвтектическая кристаллизация, абнормальный механизм формирования эвтектики, когда кристаллы кремния окружены эвтектическим алюминем. Авторы [15] убедительно подтвердили гипотезу как о наличии абнормального механизма эвтектической кристаллизации в Al-Si сплавах так и о возможности раздельного роста α-Al и β-Si кристаллов в ходе эвтектического превращения. Экспериментально подтверждается, что

Таблица 1

| Режим МИО | Al               |       | Объемная доля<br>фазы Al-9Fe-2Si2. | Объемная доля Si, |
|-----------|------------------|-------|------------------------------------|-------------------|
|           | Объемная доля, % | a, A  | %                                  | %                 |
|           | 93,3             | 4,045 | 5,0                                | 1,7               |
| 100 Гц    | 72,7             | 4,047 | 14,2                               | 13,1              |
| 200 Гц    | 76,4             | 4,048 | 18,9                               | 4,7               |

### Фазовый состав сплава АК7-4Fe при различных режимах МИО расплава

в случае развития раздельного механизма формирования эвтектики Al-Si наблюдается первоочередной рост дендритов алюминия. Появление таких участков отмечается, как правило, между соседствующими первичными кристаллами кремния. В случае абнормального механизма кристаллизации наблюдаются кристаллы свободного кремния в окружении эвтектического алюминия.

По данным термографического анализа на кривых мгновенных значений скорости охлаждения расплава в условиях неравновесной кристаллизации можно выделить ряд характерных точек, соответствующих следующим процессам: T1-T2 – интервал кристаллизации первичного алюминия и интерметаллической фазы Al-9Fe-2Si<sub>2</sub>; T2-T5 – интервал эвтектической кристаллизации. Следует подчеркнуть, что значения характеристических температур во всех случаях отличаются не существенно (рис. 3–5, кривая 1) и хорошо согласуются с данными ДСК (рис. 3–5, кривая 3).

Как видно из рис. 3-5 МИО не влияет на температуру начала кристаллизации (Т1) во всех случаях и составляет 655°С. Однако, по данным [16] начало кристаллизации α-Al дендридов при концентрации железа в силумине 2% происходит при более низкой температуре (580°С), т.е. увеличение содержания железа до 4% приводит к его смещению в область высоких температур на 75°С. Этот эффект подтверждается авторами [17], когда начало кристаллизации силумина с содержанием 4% Fe даже при скорости кристаллизации 0,17°C/сек сдвигается в область более высоких температур. Более того, в соответствии с даннями, последующими раздельными этапами кристаллизации являются образование интерметаллической фазы β-Al<sub>3</sub>FeSi и формирование Al-Si эвтектики. В нашем случае такая выраженная последовательность кристаллизации α-Al дендридов и интеметаллической фазы наблюдается только при МИО расплава с частотой 200 Гц (рис. 5. кривые 1-3) и проявляется в виде двух максимумов (Т6 и Т8) в интервале кристаллизации Т1-Т2, а также наличием экзотермических пиков на кривой ДСК. Наличие этих пиков связано с интенсификацией процессов микроликвации

жидкости под воздействием магнитных импульсов более высокой частоты, т.е образованием областей расплава с увеличенной концентрацией атомов Fe и Si, и, как следствие, с формированием фазы -Al<sub>9</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> с увеличенной до 19% объемной долей. При уменьшении частоты следования магнитных импульсов и без влияния МИО указанная ликвация расплава происходит в меньшей степени и поэтому процессы кристаллизации первичного алюминия и фазы не разделются ни на кривых скорости охлаждения расплава, ни на кривых ДСК (рис. 3 и 4, кривые 1 и 3). Соответственно, объемная доля этой фазы в отливках меньше и составляет 5% и 14% (табл. 1). Данные РСА хорошо согласуются с результатами измерения твердости отливок (рис. 6). Уменьшение твердости отливок связано как с уменьшением концентрации атомов кремния в алюминиевой матрице в результате МИО, о чем свидетельствует стремление параметра решетки Al к его табличным значениям, так и с существенным уменьшением размера структурных составляющих с увеличением частоты обработки. При этом двукратное увеличение доверительного интервала подвергнутых МИО с частотой 100 Гц отливок объясняется неоднородностью распределения свободного кремния и железистой фазы по размеру и объему образцов в сравнении с более однородной морфологией и распределением частиц при увеличении частоты обработки до 200 Гц (рис. 7). Формирование такой микроструктуры отливок также связано с уменьшением временных интервалов кристаллизации эвтектической компоненты с 28-30 с (без МИО) до 10-12 с в результате МИО (рис. 2), что и способствует измельчению размеров ее составляющих.

Наличие точки перегиба (Т4) на кривой скорости охлаждения расплава (рис. 3, кривая 1) в интервале температур Т2-Т5 позволят предположить возможность одновременной реализации различных механизмов кристаллизации эвтектики Al-Si в неравновесных условиях быстрого охлаждения расплава. С нашей точки зрения, наиболее вероятна реализация механизма раздельной эвтектической кристаллизации и/или абнормального механизма

формирования эвтектики. Доказательством является разделение пика эвтектической кристаллизации (ТЗ, рис. 3, кривая 1) в результате МИО расплава на два (ТЗ и ТЗ' рис. 4-5. кривая 1). Особенности реализации различных механизмов эвтектической кристаллизации под влиянием импульсов магнитного поля различной частоты следования определяет содержание кристаллов кремния в отливках (табл. 1) и различную морфология частиц Si, которая обнаружена при исследовании микроструктуры отливок (рис. 7). Так, во всех случаях наблюдаются кристаллы Si, окруженные эвтектическим алюминием (результат абнормального механизма кристаллизации) и области чередования кристаллов эвтектического алюминия с кристаллами кремния (результат раздельной эвтектической кристаллизации). Реализация того или иного механизма кристаллизации, очевидно, зависит от режимов МИО расплава и приводит к различному содержанию и морфологии кристаллов свободного кремния в отливках.

Исследованию влияния импульсных магнитных полей на характер кристаллизации, формирование структуры и свойства сплавов на основе системы Al-Si, в т.ч. содержащих железо, посвящено достаточно большое количество теоретических и экспериментальных работ. Хорошо известно, что под воздействием магнитных импульсов в расплаве возникает ударная волна и создаются конвективные потоки (возникает конвекция жидкости), характер которых существенно зависит от магнитных свойств принимающих в них участие атомов [18]. В случае жидкого расплава Al-Si-Fe, магнитное поле воздействует соответственно на парамагнетик, диамагнетик и ферромагнетик, что существенно усложняет теоретическое описание структуры и динамики расплавов, уже достаточно хорошо изученных для расплавов Al-Si экспериментально [19-23] и теоретически [24, 25].

В последние годы все более интенсивно развивается кластерный подход к изучению свойств и строению расплавов [26], который позволяет объяснить ряд особенностей в характере поведения расплавов, процессе их кристаллизации (по кластерному механизму) не поддающихся объяснению с точки зрения классической теории расплавов, согласно которой единственно возможными структурными элементами расплавов являются атомы. Известно, что преимущественное формирование кластеров типа Al-Al и Si-Si происходит при температурах, близких к температуре ликвидуса. С повышением температуры расплава они преобразуются в кластеры Al-Si. С этих позиций даны объяснения характера процесса кристаллизации и формирование микроструктуры сплавов. Установлено наличие кластеров Al<sub>1-х</sub>Si<sub>x</sub> как с металлической, так и ковалентной связью, которые характеризуются тетраэдрическим ближним порядком. При этом доля таким образом упорядоченных кластеров возрастает с увеличением концентрации кремния.

Анализ двойных диаграмм фазовых равновесий и экспериментальных данных термографического анализа (рис. 2–5) в рамках кластерного механизма кристаллизации позволят сделать предположение о вероятном кластерном строении расплава Al-7Si-4Fe вблизи точки ликвидуса и о влиянии МИО на его формирование. Высокая концентрация атомов Fe в расплаве усиливает его ликвацию на области, обедненные Fe и Si (1), с повышенным содержанием железа и кремния (2) и область с повышенным содержанием кремния в алюминии, что увеличивает вероятность образования кластеров Al-Al (в области 1) и процесса их коагуляции с образованием зародыша при более высоких температурах и, соответственно, объясняет повышение температуры начала кристаллизации первичного алюминия до температуры кристаллизации чистого металла. При этом с понижением температуры ниже температуры ликвидуса параллельно происходит процесс преобразования кластеров типа AlFe<sub>3</sub> или AlFe<sub>3-х</sub>Si<sub>x</sub> в кластеры Al<sub>m</sub>Fe<sub>n</sub>Si<sub>l</sub>, их коагуляция с образованием зародыша интерметаллидной фазы Al<sub>o</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> и последующей ее кристаллизации. Как следует из рис. 3 и рис. 7, эвтектическая кристаллизация протекает в большей степени по раздельному механизму.

МИО расплава с частотой следования импульсов 100 Гц диспергирует указанные области ликвации и приводит к еще большему обеднению алюминия от примесных атомов в области (1), а, следовательно, к увеличению объемной доли областей (2) и (3). Кинетика кристаллизации α-Al и фазы Al<sub>o</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (рис. 4, кривая 1) в этом случае не изменяется, что свидетельствует об аналогичной кластерной структуре расплава в этом интервале температур. Диспергирование областей ликвации под воздействием МИО приводит к увеличению в три раза по сравнению с предыдущим случаем скорости эвтектической кристаллизации и образованию большей объемной доли свободного кремния и интерметаллидной фазы (табл. 1). Кроме того, происходит временное разделение различных механизмов эвтектической кристаллизации: раздельного и абнормального, о чем также свидетельствует наличие глобулярных кристаллов кремния, окруженных эвтектическим алюминием. Авторы работы выдвигают гипотезу о том, что в неравновесных условиях быстрой кристаллизации реализация того или иного механизма связана с соотношением в расплаве доли кластеров Al<sub>1-х</sub>Si<sub>x</sub>, характеризующихся металлической или ковалентной связью. Вероятно, что именно влияние МИО приводит к формированию и существенному увеличению металлического типа связи и усилению абнормального механизма эвтектической кристаллизации. В процессе охлаждения расплава слабо связанные кластеры Al<sub>1-х</sub>Si<sub>x</sub> (ковалентная связь) распадаются с образованием кластеров Al-Al и Si-Si, происходит их коагуляция с образованием зародышей и реализуется раздельный механизм кристаллизации. Кластеры Al<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>, обладающие сильной металлической связью, кристаллизуются вместе с эвтектическим алюминием, что приводит к образованию пересыщенного атомами Si твердого раствора, который при последующем охлаждении распадается с образованием глобулярных кристаллов свободного кремния. Эту гипотезу подтверждает тот факт, что подобное разделение пика эвтектической кристаллизации наблюдается и в случае МИО расплава с частотой 200 Гц (рис. 5, кривая 1) и не наблюдается на кривых повторной кристаллизации (со скоростью 2°С/мин) на кривых ДСК (рис. 3 и 4, кривые 3).

В отличие от двух предыдущих случаев, при кристаллизации расплава в импульсном магнитном поле с частотой 200 Гц на кривой скорости охлаждения (рис. 5, кривая 1) четко разделяются температурные интервалы кристаллизации α-Al и β-Al<sub>o</sub>Fe<sub>o</sub>Si<sub>o</sub> и, более того, аналогичное разделение пиков наблюдается на кривой повторной кристаллизации ДСК (рис. 5, кривая 3). Можно предположить, что увеличение частоты следования импульсов в два раза, а, следовательно, и удвоение энергетического воздействия на расплав не только усиливает диспергирование областей микроликвации расплава, но и приводит к образованию устойчивой (стабильной) конфигурации кластеров Al<sub>m</sub>Fe<sub>n</sub>Si<sub>n</sub> характеризующихся ближним порядком, подобным к упорядочению атомов в фазе Al<sub>9</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, и сохраняющимся при перегреве расплава. Процесс образования таких стабильных конфигураций кластеров имеет не концентрационно-флуктационную природу, а, вероятно, связан с формированием стабильных электронных конфигураций (обладающих собственной электронной структурой) под влиянием внешнего энергетического воздействия на расплав.

### Выводы

1. Увеличение содержания Fe до 4% в сплаве сдвигает температуру начала кристаллизации α-Al дендридов в область более высоких температур, соответствующих температуре ликвидуса чистого алюминия. Эффект может объясняется усилением микроликвации с образованием областей расплава, предельно обедненных примесными атомами железа и кремния.

2. МИО расплава силумина AK7 с содержанием 4% Fe практически не влияет на температурные интервалы кристаллизации  $\alpha$ -Al,  $\beta$ -Al<sub>9</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> и эвтектической компоненты, но существенно (в три

раза) увеличивает скорость ее формирования. Эффект приводит к существенному измельчению структурных составляющих сплава и увеличению объемной доли интерметаллидной фазы и чистого кремния.

4/2016

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ

3. Впервые обнаружено разделение кристаллизации эвтектической компоненты на два последовательных этапа, которые соответствуют реализации различных механизмов затвердевания. Выдвинута гипотеза о том, что в условиях быстрой кристаллизации последовательная реализация раздельного и абнормального механизма эвтектической кристаллизации связана с соотношением в расплаве доли кластеров  $Al_{1-x}Si_x$ , обладающих, соответственно, металлической или ковалентной связью. Вероятно, что именно влияние МИО приводит к формированию и существенному увеличению металлического типа связи и усилению абнормального механизма эвтектической кристаллизации.

4. В рамках кластерного механизма кристаллизации, основываясь на анализе данных термографического и ДСК анализа, а также бинарных диаграммах фазовых равновесий изложены представления о вероятном кластерном строении расплава Al-7Si-4Fe вблизи точки ликвидуса и влиянии режимов МИО на его формирование. Показано, что увеличение частоты следования импульсов в два раза, а, следовательно, и удвоение энергетического воздействия на расплав не только усиливает диспергирование областей микроликвации расплава, но и приводит к образованию устойчивой (стабильной) конфигурации кластеров Al<sub>m</sub>Fe<sub>n</sub>Si<sub>l</sub>, характеризующихся ближним порядком, подобным к упорядочению атомов в фазе Al<sub>9</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, и сохраняющимся при перегреве расплава.

#### Литература

- [1] Shouxun Jin, WenchaoYang, FengGao, DouglasWatson, Zhongyun Fan. Effect of iron on the microstructure and mechanical property of Al–Mg–Si–Mn and Al–Mg–Si diecast alloys. Materials Science & Engineering A 564 (2013) 130–139.
- [2] Bruno Fragoso, Henrique Santos. Effect of a rotating magnetic field at the microstructure of an A354. J Mater Res Technol. 2013;2(2):100–109; Yoshiaki Osawa, Susumu Takamori, Takashi Kimura, Kazumi Minagawa and Hideki Kakisawa Morphology of Intermetallic Compounds in Al-Si-Fe Alloy and Its Control by Ultrasonic Vibration. Materials Transactions, Vol. 48, No. 9 (2007) pp. 2467 to 2475
- [3] Bian Xiufang, Wang Weimin, Yuan Shujuan & Qin Jingy Structure factors of modified liquid Al–Si alloys. Science and Technology of Advanced Materials. 2001. 2:1, 19–23.
- [4] Термический анализ и структура заэвтектических силуминов при модифицировании расплавов элек-

трическим током. Пригунова А. Г., Кошелев М. В., Петров С. С., Пригунов С. В.// Процессы литья. 2015. – № 3 (111) – С. 27–36.

- [5] V. A. Glouschenkov, D. G. Chernikov, A. J. Igolkin, F. V. Grechnikov, R. J. Jusupov. Action of Pulse-Magnetic Fields on Liquid and Crystallizing Metal. Prospects for Development of New Technologies. Proc. 3rd International Conference on High Speed Forming – 2008. pp/ 223-232N.
- [6] Waki, K.Sassa, S.Asai: Magnetic Separation of Inclusions in Molten Metal Using a High Magnetic Field, Tetsu-to-Hagane, 86(6)(2000)363-369
- [7] Влияние импульсного магнитного поля высокой напряженности на свойства жидких алюминиевых сплавов. Глущенков В.А., Гречников Ф.В., Никитин В.И., Черников Д.Г., Иголкин А.Ю., Никитин К.В., Поздняков А.А. //Литейщик России. – 2010. – № 7. – С. 34–39.
- [8] О магнитно-импульсной обработке расплава силумина АК9Т/ Черников Д.Г., Глущенков В.А., Гречников Ф.В., Иголкин А.Ю., Никитин В.И., Никитин К.В // Литейное производство. – 2011. – № 9. С. 8–11.
- [9] Рижов Р.М., Кочубей В.В, Сидоренко П.Ю. Визначення механічних властивостей зварних з'єднань, виконаних точковим контактним зварюванням із застосуванням зовнішніх електромагнітних дій – Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2014. – №1
- [10] Рижов Р.М., Сидоренко П.Ю., Нестуля С.О., Кочубей В.В. Застосування імпульсних електромагнітних дій для керування процесом кристалізації з'єднань при точковому контактному зварюванні // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – №2. – 2014. – С. 62–65
- [11] Нестуля С. О. Принципи створення спеціалізованого обладнання для дугового зварювання з імпульсними електромагнітними діями / С. О. Нестуля, Р. М. Рижов, П. Ю. Сидоренко, В. В. Кочубей, А. О. Кісліцин // Технологические системы. – №4(65). – 2013. – с. 81 – 84. http://technological-systems.com/images/journal/2013/files/ts65.pdf
- [12] Рижов Р. М. Вплив імпульсних електромагнітних дій на пористість швів / Р. М. Рижов, П. Ю. Сидоренко // Технологические системы, 2012. - №1(58). – С. 65-67. http://technological-systems.com/images/journal/2012/files/ts58 65-67.pdf
- [13] Закономерности неравновесной кристаллизации при электрогидроимпульсной и магнитоимпульсной обработках промышленного силумина Ак7. Хрипливый А. А., Максимчук И. Н., Ткаченко В. Г., Фризель В. В., Рыжов Р. Н., Кузнецов В. Д.,. Сидоренко П. Ю. // Вісник українського матеріалознавчого товариства. – 2012. – №5. – С. 78–88.
- [14] Кінетика формування фаз при кристалізації розплавів/ Петров С.С., Пригунова А.Г., Ключник Д.М. // Металознавство та обробка металів. – К. – 2007. – №1. – С.12.

- [15] Формирование структуры в системе AL SI. Петров С.С., Пригунова А.Г., Ключник Д.Н., Пригунов С.В. МТОМ, 2008. – С. 1–5.
- [16] John A. Taylor. Iron-containing intermetallic phases in Al-Si based casting alloys. Procedia Materials Science 1 (2012) 19–33.
- [17] Yoshiaki Osawa, Susumu Takamori, Takashi Kimura, Kazumi Minagawa and Hideki Kakisawa Morphology of Intermetallic Compounds in Al-Si-Fe Alloy and Its Control by Ultrasonic Vibration. Materials Transactions, Vol. 48, No. 9 (2007) pp. 2467 to 2475.
- [18] WANG Qiang, WANG En-gang, HE Ji-cheng, Hu Ke. Effects of Strong Magnetic Fields on Solidified Structures of Metals with Different Susceptibilities. Proceeding of the Electromagnetic Processing of Materials International Conference 2003. pp. 1–5
- [19] Bian Xiufang, Wang Weimin, Yuan Shujuan & Qin Jingy Structure factors of modified liquid Al–Si alloys. Science and Technology of Advanced Materials. – 2001. 2:1, 19–23.
- [20] Термический анализ и структура заэвтектических силуминов при модифицировании расплавов электрическим током. Пригунова А.Г., Кошелев М.В., Петров С.С., Пригунов С.В. // Процессы литья. 2015. – № 3 (111) – С. 27–36.
- [21] Xiufang Bian, Weimin Wang Thermal-rate treatment and structure transformation of Al–13 wt.% Si alloy melt. Materials Letters 44 \_2000. 54–58, Yong Zhang, Hongliang Zheng, Yue Liu, Lei Shi, Rongfu Xu, Xuelei Tian. Cluster-assisted nucleation of silicon phase in hypoeutectic Al–Si alloy with further inoculation. Acta Materialia 70 (2014) 162–173.
- [22] V. A. Glouschenkov, D. G. Chernikov, A. J. Igolkin, F. V. Grechnikov, R. J. Jusupov. Action of Pulse-Magnetic Fields on Liquid and Crystallizing Metal. Prospects for Development of New Technologies. Proc. 3rd International Conference on High Speed Forming – 2008. pp. 223–232.
- [23] Jianbo YU, Zhongming REN, Weili REN, Kang DENG and Yunbo ZHONG. Solidi cation structure of eutectic Al-Si alloy under a high magnetic eld-aid-electromagnetic vibration. Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.)Vol.22 No. 3 pp191–196 June 2009.
- [24] Songyou Wang, C.Z. Wang , C.X. Zheng, K.M. Ho. Structure and dynamics of liquid Al1-xSix alloys by ab initio molecular dynamics simulations. Journal of Non-Crystalline Solids 355 (2009) 340–347.
- [25] Pei Ning, Gong Yongyong, Li Renxing, Xia Zanqi and Zhai Qijie. Mechanism of pulse magnetooscillation grain refinement on pure Al.China Foundry. – Vol. 8 – No.1. pp 47–50.
- [26] Толочко Н.К. Кластерная структура расплавов. / Толочко Н.К., Андрушевич А.А. // Литье и металлургия. 4 (73), 2013. – С. 59–64.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ

4/2016

Masimchuk I. N.<sup>1</sup>, Hriplivy A. A.<sup>1</sup>, Scheretsky A. A<sup>2</sup>, Rizhov R. M.<sup>3</sup>, Sydorenko P. Yu.<sup>3</sup>, Nestoulia S. A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Science of Ukraine. Ukraine, Kiev

<sup>2</sup> Phisico-Technological Institute of Metals and Alloys of National Academy of Science of Ukraine. Ukraine, Kyiv

<sup>3</sup> National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute». Ukraine, Kyiv

### PHASE STRUCTURE MODIFYING AND MORPHOLOGY OF STRUCTURAL COMPONENTS OF THE ALLOY AL-7SI-4FE BY PULSED MAGNETIC TREATMENT OF MOLTEN IN THE MELT CRYSTALLIZATION PROCESS

Influence of pulsed magnetic treatment was studied for crystallization kinetics, phase composition and morphology of structural components of molten silumin Al-7Si-4Fe. It was shown that increase of iron composition in the molten alloy shifts the temperature of primal dendrites' crystallization initiation to the area of those of liquidus of pure aluminum. Pulsed magnetic treatment of the molten alloy does not affect its temperature intervals of crystallization but it leads to the euthectics crystallization speed being increased in three times.

<u>Keywords:</u> thermographic analysis; melt; thermal treatment; electrohydropulse processing; magnetic pulse processing; crystallization intervals.

### References

- [1] Shouxun Jin, WenchaoYang, FengGao, DouglasWatson, Zhongyun Fan. Effect of iron on the microstructure and mechanical property of Al–Mg–Si–Mn and Al–Mg–Si diecast alloys. Materials Science & Engineering A 564 (2013) 130–139.
- [2] Bruno Fragoso, Henrique Santos. Effect of a rotating magnetic field at the microstructure of an A354. J Mater Res Technol. 2013;2(2):100–109 ;Yoshiaki Osawa, Susumu Takamori, Takashi Kimura, Kazumi Minagawa and Hideki Kakisawa Morphology of Intermetallic Compounds in Al-Si-Fe Alloy and Its Control by Ultrasonic Vibration. Materials Transactions, Vol. 48, No. 9 (2007) pp. 2467 to 2475
- [3] Bian Xiufang, Wang Weimin, Yuan Shujuan & Qin Jingy Structure factors of modified liquid Al–Si alloys. Science and Technology of Advanced Materials. 2001. 2:1, 19-23.
- [4] Termicheskij analiz i struktura zajevtekticheskih siluminov pri modificirovanii rasplavov jelektricheskim tokom. Prigunova A. G., Koshelev M. V., Petrov S. S., Prigunov S. V.// Processy litja. 2015. № 3 (111) p. 27-36.
- [5] V. A. Glouschenkov, D. G. Chernikov, A. J. Igolkin, F. V. Grechnikov, R. J. Jusupov. Action of Pulse-Magnetic Fields on Liquid and Crystallizing Metal. Prospects for Development of New Technologies. Proc. 3rd International Conference on High Speed Forming – 2008. pp/ 223-232N.
- [6] Waki, K.Sassa, S.Asai: Magnetic Separation of Inclusions in Molten Metal Using a High Magnetic Field, Tetsu-to-Hagane, 86(6)(2000)363-369.
- [7] Vliyanie impul'snogo magnitnogo polya vysokoj napryazhennosti na svojstva zhidkih alyuminievyh splavov. Glushchenkov V.A., Grechnikov F.V., Nikitin V.I., CHernikov D.G., Igolkin A.YU., Nikitin K.V., Pozdnyakov A.A. //Litejshchik Rossii. 2010. № 7. S. 34-39.
- [8] O magnitno-impul'snoj obrabotke rasplava silumina AK9T/ CHernikov D.G., Glushchenkov V.A., Grechnikov F.V., Igolkin A.YU., Nikitin V.I., Nikitin K.V // Litejnoe proizvodstvo. 2011. № 9. S.8-11.
- [9] Rizhov R.M., Kochubej V.V, Sidorenko P.YU. Viznachennya mekhanichnih vlastivostej zvarnih z'ednan', vikonanih tochkovim kontaktnim zvaryuvannyam iz zastosuvannyam zovnishnih elektromagnitnih dij – Naukovi visti NTUU "KPI". – 2014. – №1.
- [10] Rizhov R.M., Sidorenko P.YU., Nestulya S.O., Kochubej V.V. Zastosuvannya impul'snih elektromagnitnih dij dlya keruvannya procesom kristalizacii z'ednan' pri tochkovomu kontaktnomu zvaryuvanni // Naukovi visti NTUU "KPI". – №2. – 2014. – S. 62 – 65.
- [11] Nestoulia S. O., Ryzhov R. N., Sidorenko P. Y., Kotchoubey V. V., Kyslytcyn A. O. Principles of designing of specialized equipment for welding with electromagnetic impact // Technological systems, 2013 - #4(65). – P. 81-84. (In Ukrainian) http://technological-systems.com/images/journal/2013/files/ts65.pdf
- [12] Rizhov R. M., Sidorenko P. Yu. Vpliv impulsnih elektromagnitnih dij na poristist shviv // Technological systems, 2012 - #1(58). – P. 65-67. (In Ukrainian) http://technological-systems.com/images/journal/2012/files/ts58\_65-67.pdf
- [13] Zakonomernosti neravnovesnoj kristallizacii pri ehlektrogidroimpul'snoj i magnitoimpul'snoj obrabotkah promyshlennogo silumina Ak7. Hriplivyj A. A., Maksimchuk I. N., Tkachenko V. G., Frizel' V. V., Ryzhov R. N., Kuznecov V. D.,. Sidorenko P. YU. // Visnik ukrains'kogo materialoznavchogo tovaristva. 2012. – №5. – S. 78-88.

- [14] Kinetika formuvannya faz pri kristalizaciï rozplaviv/ Petrov S.S., Prigunova A.G., Klyuchnik D.M. // Metaloznavstvo ta obrobka metaliv. K. 2007. № 1. S. 12.
- [15] Formirovanie struktury v sisteme AL SI. Petrov S.S., Prigunova A.G., Klyuchnik D.N., Prigunov S.V. MTOM 2008. s. 1-5.
- [17] Yoshiaki Osawa, Susumu Takamori, Takashi Kimura, Kazumi Minagawa and Hideki Kakisawa Morphology of Intermetallic Compounds in Al-Si-Fe Alloy and Its Control by Ultrasonic Vibration. Materials Transactions, Vol. 48, No. 9 (2007) pp. 2467 to 2475.
- [18] WANG Qiang, WANG En-gang, HE Ji-cheng, Hu Ke. Effects of Strong Magnetic Fields on Solidified Structures of Metals with Different Susceptibilities. Proceeding of the Electromagnetic Processing of Materials International Conference 2003. pp. 1-5.
- [19] Bian Xiufang, Wang Weimin, Yuan Shujuan & Qin Jingy Structure factors of modified liquid Al–Si alloys. Science and Technology of Advanced Materials. 2001. 2:1, 19-23.
- [20] Termicheskij analiz i struktura zaehvtekticheskih siluminov pri modificirovanii rasplavov ehlektricheskim tokom. Prigunova A.G., Koshelev M.V., Petrov S.S., Prigunov S.V. // Processy lit'ya. 2015. № 3 (111) s. 27-36.
- [21] Xiufang Bian, Weimin Wang Thermal-rate treatment and structure transformation of Al–13 wt.% Si alloy melt. Materials Letters 44 \_2000. 54–58, Yong Zhang, Hongliang Zheng, Yue Liu, Lei Shi, Rongfu Xu, Xuelei Tian. Cluster-assisted nucleation of silicon phase in hypoeutectic Al–Si alloy with further inoculation. Acta Materialia 70 (2014) 162–173.
- [22] V. A. Glouschenkov, D. G. Chernikov, A. J. Igolkin, F. V. Grechnikov, R. J. Jusupov. Action of Pulse-Magnetic Fields on Liquid and Crystallizing Metal. Prospects for Development of New Technologies. Proc. 3rd International Conference on High Speed Forming – 2008. pp/ 223-232.
- [23] Jianbo YU, Zhongming REN, Weili REN, Kang DENG and Yunbo ZHONG. Solidi cation structure of eutectic Al-Si alloy under a high magnetic eld-aid-electromagnetic vibration. Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.)Vol. 22 No. 3. – pp. 191-196 June 2009.
- [24] Songyou Wang, C.Z. Wang, C.X. Zheng, K.M. Ho. Structure and dynamics of liquid Al1-xSix alloys by ab initio molecular dynamics simulations. Journal of Non-Crystalline Solids 355 (2009) 340–347.
- [25] Pei Ning, Gong Yongyong, Li Renxing, Xia Zanqi and Zhai Qijie. Mechanism of pulse magnetooscillation grain refinement on pure Al.China Foundry. – Vol.8. – No.1. – pp. 47-50.
- [26] Tolochko N.K. Klasternaya struktura rasplavov. / Tolochko N.K., Andrushevich A.A. // Lit'e i metallurgiya. 4 (73), 2013. S. 59-64.