

**А. Г. Пригунова, М. В. Кошелев\*, С. С. Петров\*\*,  
С. В. Пригунов\*\***

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

\*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев

\*\*Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск

## **ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И СТРУКТУРА ЗАЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИЛУМИНОВ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ РАСПЛАВОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ**

Методами ДТА и структурного анализа исследовано влияние обработки расплава однополярным импульсным электрическим током на параметры фазовых превращений и строение заэвтектического силумина Al-18,5%мас. Si. Показано, что при разработанных в работе режимах и способах подачи электрического сигнала изменяется структура расплава, ближний порядок атомов в кластерах кремния, уменьшается их размер и объёмная доля. Это способствует уменьшению удельной теплоты кристаллизации первичных кристаллов кремния ( $Si^I$ ) 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  $Si^I$ , вплоть до полного их отсутствия в микроструктуре при исследованиях методом световой микроскопии. Формируется тонкодифференцированная  $\alpha$ -Al+ $\beta$ -Si эвтектика со сфероподобными кристаллами эвтектического кремния.

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

Методами ДТА та структурного аналізу досліджено вплив оброблення розплаву однополярним імпульсним електричним струмом на параметри фазових перетворень і будову заэвтектичного силуміну Al-18,5%мас. Si. Показано, що при розроблених у роботі режимах і способах подання електричного сигналу змінюється структура розплаву, ближній порядок атомів у кластерах кремнію, зменшується їхній розмір та об'ємна частка. Це сприяє зменшенню питомої теплоти кристалізації первинних кристалів кремнію ( $Si^I$ ) більш, ніж на 50 %, евтектики на 2-4 %, підвищенню температури ліквідус на 20-25 К та зниженню температури солідус на 6-14 К порівняно з характеристиками вихідного сплаву. В залежності від режимів обробки електричним струмом у рідкому стані, при кристалізації утворюються нові модифікації кремнію з металевим типом міжатомної взаємодії, зменшується розмір і кількість  $Si^I$ , навіть до повної їхньої відсутності в микроструктурі при дослідженнях методом світової мікроскопії. Формується тонкодиференційована  $\alpha$ -Al+ $\beta$ -Si евтектика з сфероподібними кристалами евтектичного кремнію.

**Ключові слова:** заэвтектичний силумін, диференціальний термічний аналіз, імпульсний електричний стум, микроструктура.

*In the present study, the effects of electric-current treatment on molten hypereutectic Al-18,5%wt. Si alloy were studied in detail with differential thermal analysis and microscopy. It is shown that at the modes and methods of serve of electric signal worked out in-process the structure of fusion, near order of atoms, changes in the clusters of silicon, their size and by volume stake diminish. Hereupon the specific heat of crystallization of primary crystals of silicon ( $Si^I$ ) diminishes more, than on 50 % and eutectic on 2-4 %, a temperature liquidus of alloy rises on 20-25 K and a solidus temperature goes down on 6-14 K as compared to descriptions of initial alloy. During crystallization a new modifications of silicon appear with the metallic type of inter-atomic interaction*

*depending on the modes of electric-current pulse treatment. A size and amount of primary crystals of silicon diminish up to their complete absence in a microstructure at researches by the method of optical microscopy. The thinly-differentiated of  $\alpha$ -Al+ $\beta$ -Si eutectic is formed with the globular-like crystals of eutectic silicon.*

**Keywords:** hypereutectic silumin, differential thermal analysis, impulse electric current, microstructure.

### Введение

Усовершенствование структуры и механических свойств металлов и сплавов, создание новых материалов с расширенными функциональными возможностями способствуют развитию современного машиностроения. Потенциал традиционных методов управления качеством металлопродукции термической обработкой в твёрдом состоянии практически исчерпан. Это обусловило поиск способов изменения эксплуатационных характеристик отливок физико-химическими воздействиями на расплав, которые всё шире входят в практику литейного производства. Механические и технологические свойства сплавов системы Al-Si зависят от ряда факторов, главными из которых являются микро- и макроструктура. Неравномерность распределения атомов легирующих и примесных элементов, междендритная ликвация, неоднородность структуры, а также присутствие грубых кристаллов первичных фаз снижают служебные свойства отливок.

Перспективным направлением устранения несовершенств литой структуры является обработка расплавов силуминов электрическим током [1-18], интерес к которой особенно возрос в последние годы. В публикациях [1-9] отмечается, что в результате такого воздействия изменяется структура жидкой фазы, уменьшается степень её микронеоднородности, количество растворённого газа, образуются пересыщенные твёрдые растворы, уменьшается размер первичных кристаллов кремния и других структурных составляющих, происходят изменения в фазовом составе.

Характер влияния электрического тока на строение расплава, процесс кристаллизации, физико-химические и механические свойства зависят от условий и режимов обработки. Поэтому результаты, полученные разными авторами, существенно отличаются [1-18], при некоторых общих тенденциях процесса. Для установления природы этих отличий, 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.

Известно, что для повышения пластичности и прочности заэвтектических силуминов, в структуре которых присутствуют крупные кристаллы первичного кремния ( $Si^1$ ), их модифицируют фосфористой медью, которая токсична и неблагоприятно влияет на состояние окружающей среды. Обработка заэвтектического расплава электрическим током по режимам, описанным в патенте [9], позволила уменьшить размер и количество первичных кристаллов кремния, получить отливки со структурой [5-8], отвечающей, а по некоторым параметрам превышающей требования к заэвтектическим силуминам при традиционном модифицировании их соединением  $Cu_3P$ .

Наиболее распространёнными способами выявления корреляции между структурой слитка, его свойствами и особенностями фазовых превращений при проведении технологических операций являются динамические методы термического анализа, такие как дифференциально-термический анализ (ДТА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) [16-24]. К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал и сформулированы требования к условиям проведения исследований и обработки данных термического анализа алюминиевых сплавов, в том числе силуминов, подвергнутых воздействию импульсного электрического тока [16-18].

Для расширения представлений о механизме модифицирования силуминов электрическим током в статье исследуется влияние обработки расплава однополярным импульсным электрическим током по специально разработанным режимам на температурные и термодинамические характеристики фазовых превращений в заэвтектическом алюминиево-кремниевом сплаве Al-18,5%мас.Si при его нагревании и охлаждении. Анализируется взаимосвязь изменений микроструктуры и фазового состава сплава с температурными и термодинамическими параметрами его плавления и кристаллизации.

### Материалы и методы исследования

Заэвтектический сплав Al-18,5%мас.Si выплавляли в печи СШОЛ-1.1,6.12-МЗ-У4.2 в графитовых тиглях при температуре  $1123 \pm 5$  К. Монокристаллический кремний полупроводниковой чистоты вводили в матричный расплав алюминия зонной плавки А999 (чистотой 99,999 %) интенсивным механическим замешиванием (вортекс-процесс).

Принципиальная схема установки для модифицирующей обработки жидких алюминиевых сплавов электрическим током представлена на рис. 1. Исследования проведены в широком диапазоне частот и плотностей однополярного импульсного электрического тока при различных способах подачи сигнала по режимам, условно обозначенным II,  $j \uparrow$ , и III,  $j \uparrow \uparrow$ . Их суть заключается в воздействии на жидкую фазу периодическими (циклическими) однополярными импульсами электрического тока

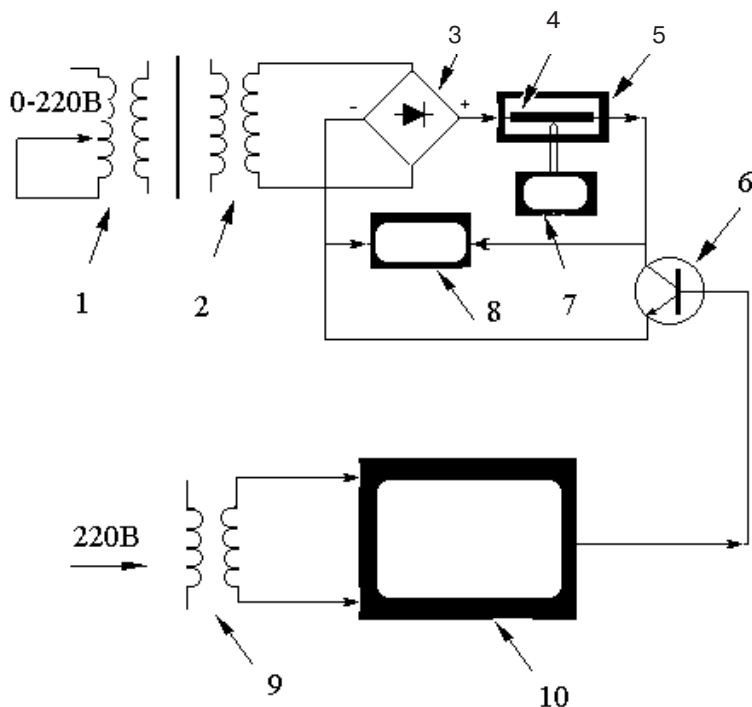


Рис.1. Принципиальная схема обработки расплава импульсным электрическим током: 1 – трансформатор регулирования плотности импульсного электрического тока; 2 – автотрансформатор для дополнительной защиты образца от высокого напряжения; 3 – диодный мост; 4 – экспериментальный образец; 5 – электрическая печь сопротивления; 6 – блок регулирования (транзистор) подачи импульсов электрического тока на образец; 7 – узел контроля температуры; 8 – осциллограф С1-99; 9 – адаптер; 10 – высокочастотный блок управления – генератор импульсного электрического тока; 1-3 – силовая часть электрической схемы; 4, 9, 10 – управляющая часть электрической схемы

низких, средних и высоких частот, изменяющихся и чередующихся по определённому временному закону [8]. Отличие II,  $j\uparrow$ , и III,  $j\uparrow\uparrow$ , в более высоких плотностях тока при режиме III,  $j\uparrow\uparrow$ .

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  $\text{Cu-K}_\alpha$  излучении. Параметры фазовых превращений определяли 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, 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 [25, 26], в качестве которых использованы металлы: олово, висмут, цинк, алюминий, сурьма, характеризующиеся фазовыми превращениями во всём интересующем диапазоне температур. Все измерения на эталонных и экспериментальных образцах проведены в идентичных условиях (скорость и направление изменения температуры, конструкция и материал тиглей).

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  $d(\Delta T)/d\tau = f(\tau)$ . Усреднённые значения удельной теплоты плавления и кристаллизации образцов рассчитывали по формуле:

$$\Delta H = \Delta H_r \cdot \frac{m_r}{m_{\text{обр}}} \cdot \frac{F_{\text{обр}}}{F_r}, \quad (1)$$

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

Использованная методика является традиционной для ДТА и ДСК [22, 23, 26]. Экспериментально определённые значения удельной теплоты плавления эталонных образцов металлического алюминия ( $T_{\text{пл}} = 660,6 \pm 0,3$  °С,  $\Delta H_{\text{пл,уд}} = 398 \pm 2$  Дж/г) при принятых условиях ДТА, в пределах погрешности, хорошо согласуются с известными литературными данными ( $T_{\text{пл}} = 660,2$  °С,  $\Delta H_{\text{пл,уд}} = 400$  Дж/г) [25].

### Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 2 представлены результаты термического анализа образцов сплава Al-8,5%мас.Si исходного (без обработки) и после воздействия на расплав периодическим (циклическим) однополярным импульсным электрическим током (далее – импульсный электрический ток) по режиму II,  $j\uparrow$ . Режим программированного нагрева и последующего охлаждения отражён на температурной кривой  $T$ . На ДТА-кривой исходного образца (кривая 1) при нагреве фиксируется два последовательных эндотермических пика, соответствующих плавлению эвтектики  $\alpha\text{-Al}+\beta\text{-Si}$  и первичных кристаллов кремния ( $\text{Si}^1$ ). Интенсивность второго пика существенно ниже первого, что обусловлено большей объёмной долей эвтектики в сплаве. Дифференцирование ДТА-кривой по времени (рис. 2, вкладка а) позволяет с более высокой точностью определить температуры, соответствующие плавлению отдельных структурных составляющих. Эндотермический пик в диапазоне температур 915–980 К соответствует плавлению  $\text{Si}^1$ .

Обработка расплава импульсным электрическим током (рис. 2, кривая 2) приводит к значительному, более чем в три раза при данных условиях нагрева, сокращению температурного интервала плавления  $\text{Si}^1$  (915–930 К) и практически не влияет (в пределах погрешности метода) 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 бинарного заэвтектического сплава, обработанного импульсным электрическим током, на  $\sim 11,2$  % ниже, чем для исходного образца.

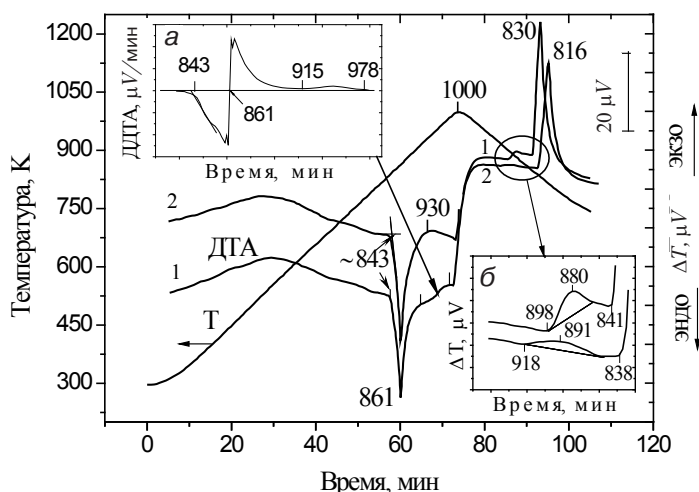


Рис. 2. Дифференциально-термический анализ алюминиевого сплава Al-18,5%мас.Si образцов исходного (без обработки) и после обработки расплава периодическим (циклическим) импульсным электрическим током (II, j↑↑)

На ДТА-кривых, полученных в процессе охлаждения, также присутствуют два последовательных экзотермических пика кристаллизации. При переходе от нагрева к охлаждению исходных образцов и обработанных в жидком состоянии электрическим током наблюдается заметное различие в величине тепловых эффектов плавления и кристаллизации, а значит и удельной теплоты фазовых переходов. Некоторые параметры процесса кристаллизации приведены в таблице.

**Усреднённые параметры кристаллизации сплава Al-18,5%мас.Si по данным ДТА**

Образец	$T_{н1}$	$T_{р1}$	$T_{н2}$	$T_{р2}$	$\Delta T_p$	$\Delta T_1$	$\Delta T_2$	$\Delta \tau$	$\Delta \tau_1$	$\Delta H^1$	$\Delta H^2$
Исходный сплав	898	880	843	830	50	55	94	920	390	-14,7	-384,9
Обработка II, j↑	918	891	838	816	75	80	101	1300	540	-6,8	-367,5
Обработка III, j↑↑	923	889	840	824	65	99	84	1170	420	-	-378,6

Примечание: индекс 1 – Si-фаза, индекс 2 – эвтектика,  $T_n$  – температура начала кристаллизации, К;  $T_p$  – температура пика (максимальной скорости тепловыделения), К;  $\Delta T$  – интервал температур, К;  $\Delta \tau$  – продолжительность кристаллизации, с;  $\Delta H$  – удельная теплота кристаллизации, Дж/г.

Согласно теории гомогенного зародышеобразования Гиббса-Фольмера уменьшение величины теплового эффекта при кристаллизации образца означает увеличение величины потенциального барьера и критического радиуса зародыша твёрдой фазы  $r_{кр}$  [27]:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma \cdot V_{кр}}{\Delta H \cdot \ln(T_n / T_{кр})}, \tag{2}$$

где:  $V_{кр}$  – молярный объём кристаллической фазы,  $\sigma$  – межфазное натяжение,  $\Delta H$  – удельная теплота кристаллизации,  $T_n$  – температура начала кристаллизации.

Увеличение потенциального барьера и критического радиуса зародыша твёр-



дой фазы способствуют увеличению переохлаждения жидкого металла на фронте кристаллизации даже при охлаждении с медленными скоростями [28]. По данным ДТА переохлаждение сплава Al-18,5%мас.Si, определённое по разнице температур плавления и кристаллизации исходных образцов и модифицированных обработкой расплава периодическим (циклическим) однополярным импульсным электрическим током, составило соответственно 2 и 5 К. По сравнению с исходным образцом при затвердевании бинарного заэвтектического расплава, подвергнутого обработке импульсным электрическим током (рис. 2, кривая 2), существенно (на 13,6 %) уменьшается суммарный тепловой эффект, изменяется интенсивность пиков, температуры фазовых превращений и время затвердевания.

Кристаллизация первичных кристаллов кремния сопровождается уменьшением интенсивности экзотермического пика и расширением температурного диапазона кристаллизации на 22 К с заметным (~20 К) смещением начала процесса в область более высоких температур (рис. 2, вкладка б). При кристаллизации эвтектики также наблюдается снижение интенсивности пика, расширение температурного диапазона кристаллизации на 7 К и сдвиг на ~15 К пика теплового эффекта превращения в область более низких температур (см. рис. 2, таблица). В целом, затвердевание расплава, обработанного импульсным электрическим током, осуществляется в более широких температурном и временном интервалах.

Данные ДТА кристаллизации образцов сплава Al-18,5%мас.Si, обработанных и необработанных импульсным электрическим током, а также соответствующие им микроструктуры представлены на рис. 3. При скорости охлаждения 0,3 К/с сплав в исходном состоянии (рис. 3, а) характеризуется крупными кристаллами первичного кремния (150-200 мкм) и грубой эвтектикой  $\alpha$ -Al+ $\beta$ -Si с протяжённостью пластин эвтектического кремния 40-45 мкм, имеющих толщину 2-7 мкм и межпластиночное расстояние 10-16 мкм.

Обработка расплава импульсным электрическим током значительно увеличивается степень модифицирования заэвтектического силумина даже при скорости охлаждения 0,3 К/с (II,  $j\uparrow$ , – рис. 3, б, и III,  $j\uparrow\uparrow$ , – рис. 3, в). В структуре, полученной обработкой расплава по режиму II,  $j\uparrow$ , значительный объём ( $\approx 20\%$ ) занимают дендриты алюминия, которые по всем признакам можно классифицировать, как первичные. Одновременно присутствуют единичные компактные кристаллы Si<sup>1</sup>, размер которых составляет 1-8 мкм, что в 14-25 раз меньше по сравнению с исходным сплавом, охлажденным с той же скоростью, и в 4-6 раз меньше по сравнению с заэвтектическим сплавом, модифицированным фосфористой медью и охлажденным в стальной форме ( $V_{\text{охл.}} \approx 2-3$  К/с) [23]. Сфероидизируются и уменьшаются кристаллы кремния в эвтектике  $\alpha$ -Al+ $\beta$ -Si, подобно тому, как это происходит при термической обработки в твёрдом состоянии. Их размер составляет 4-6 мкм, расстояние между ними – 3-4 мкм.

При воздействии на расплав импульсным электрическим током более высоких плотностей III,  $j\uparrow\uparrow$ , (рис. 3, в) количество дендритов алюминия несколько увеличивается (до  $\approx 22-25\%$ ), при двух-трёхкратном уменьшении размера дендритных ячеек. Кристаллы первичного кремния методом оптической микроскопии не выявляются. Увеличивается степень сфероидизации эвтектических кристаллов кремния, существенно уменьшается их размер. Ввиду высокой дифференцировки фаз в эвтектике корректно оценить их размер по данным металлографического анализа невозможно (рис. 3, в). Следует отметить, что подобные изменения структуры заэвтектических силуминов наблюдаются в сплавах, охлажденных со скоростью порядка  $10^2-10^4$  К/с. Аналогия с процессами структурообразования, имеющими место при высоких скоростях охлаждения, прослеживается и в увеличении интервала кристаллизации сплава после обработки его в жидком состоянии импульсным электрическим током (см. таблицу).

Наблюдаемое модифицирование структуры, прежде всего, связано с уменьше-

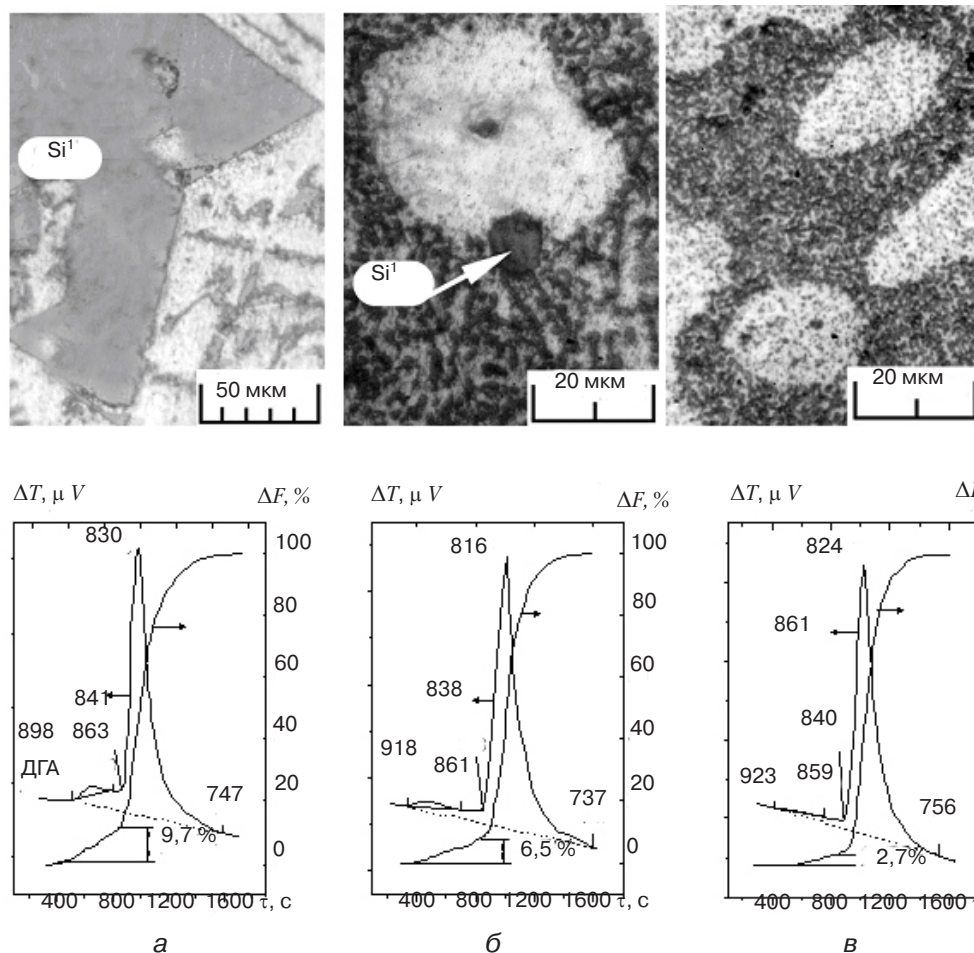


Рис. 3. Корреляция данных ДТА и металлографического анализа структуры сплава Al-8,5%мас.Si ( $V_{\text{охл}} = 0,3 \text{ K/с}$ ): а – исходное состояние; б, в – после обработки расплава периодическим (циклическим) однополярным импульсным электрическим током; б – режим обработки II,  $j \uparrow$ ; в – режим обработки III,  $j \uparrow \uparrow$

нием микронеоднородности жидкой фазы, изменением ближнего порядка атомов в кластерах [2, 3, 29]. Это обуславливает уменьшение удельной теплоты кристаллизации, как первичных кристаллов кремния, так и эвтектики, расширение интервала их кристаллизации (см. табл.). Уменьшение величины кластеров в расплаве под влиянием обработки его импульсным электрическим током и связанное с этим уменьшение удельной теплоты кристаллизации увеличивает потенциальный барьер и работу образования критического зародыша твёрдой фазы (2) [27], что является основным фактором формирования мелкодисперсной структуры при затвердевании (рис. 3, б, в).

Под влиянием импульсного электрического тока уменьшается не только размер, но и количество кремнийсодержащих кластеров, в том числе по типу силицида алюминия ( $\text{Al}_x\text{Si}$ ,  $x = 2-5$ ), присутствующих в заэвтектическом расплаве [29]. Этот процесс связан с разрушением кластеров и переходом атомов кремния в разупорядоченную зону расплава, представляющую собой микрообласти со статистическим распределением атомов алюминия и кремния [2, 29]. Надо полагать, что увеличение объёмной доли микрообластей со статистическим распределением атомов алюминия и кремния в расплаве привело к изменениям в процессе кристаллизации и образованию псевдопервичных дендритов алюминия в структуре заэвтектических сплавов (рис. 3, б, в).

Вследствие растворения кремнийсодержащих кластеров, уменьшения их размера, уменьшилась величина экзотермического пика кристаллизации первичных кристаллов кремния на кривых ДТА, уменьшилась объёмная доля этой фазы в твёрдом состоянии. Степень уменьшения количества  $Si^I$ , по сравнению с исходным сплавом, зависит от режимов импульсной обработки. Это отчётливо просматривается на интегральных кривых изменения приведенной площади тепловых эффектов процесса кристаллизации (рис. 3).

По сравнению с исходным сплавом (см. рис. 3, а), в котором объёмная доля первичных кристаллов кремния по данным ДТА составляет 9,7 %, обработка расплава импульсным электрическим током по режиму II,  $j\uparrow$ , (см. рис. 3, б) приводит к уменьшению количества  $Si^I$  в 1,5 раза (6,5 %), а при режиме III,  $j\uparrow\uparrow$ , (см. рис. 3, 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,  $j\uparrow\uparrow$ , связано с уменьшением их размера до значений, находящихся за пределами разрешающей способности оптического микроскопа (см. рис. 3, в). По результатам электронномикроскопических исследований, приведенных в [8], кристаллы первичного кремния имеют трубчатую форму с диаметром поперечного сечения около 100 нм, толщиной стенок – порядка 40 нм.

Заслуживает внимания факт увеличения температуры кристаллизации  $Si^I$  при обработке расплава электрическим током по специально разработанным режимам (см. табл.). Общеизвестно, что в сплавах системы Al-Si кремний имеет кристаллическую решётку типа алмаза и ковалентный тип межатомных связей. Рентгеноструктурные исследования образцов, обработанных импульсным электрическим током по режимам II,  $j\uparrow$  и III,  $j\uparrow\uparrow$ , показали, что в структуре заэвтектического сплава Al-18,5%мас.Si появляются новые модификации кремния, кристаллическая решётка и объёмная доля которых зависят от плотности электрического тока. Так, при параметрах электрического тока II,  $j\uparrow$ , большой объём занимает фаза  $Si_v$ . По сравнению с кремнием, имеющим кристаллическую решётку типа алмаза, образование фазы  $Si_v$  связано со смещением атомных слоёв в кубической решётке кремния, а сама она является его политипом.

При высоких значениях плотности импульсного электрического тока III,  $j\uparrow\uparrow$ , появляются полиморфные модификации кремния  $Si^T$  с тетрагональной структурой и  $\delta$ -Si со структурой ОЦК, при некотором количестве  $Si_v$ . Полученные данные требуют уточнения. С уверенностью можно констатировать лишь тот факт, что в результате нового способа обработки расплава электрическим током, даже при скорости его охлаждения 0,3 К/с, в структуре заэвтектического силумина появляются кристаллы кремния с более высокой степенью металлизации связей, характерные для его высокотемпературных модификаций [30]. На кривых ДТА это отражается в увеличении температуры начала кристаллизации первичных кристаллов кремния (см. рис. 3, б, в; табл.). Чем выше плотность электрического тока (III,  $j\uparrow\uparrow$ ), тем больший сдвиг начала кристаллизации в область высоких температур, когда в структуре сплава появляются модификации кремния с тетрагональной ( $Si^T$ ) и ОЦК структурой ( $\delta$ -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  $Si^I$  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 продолжитель-



ности процесса кристаллизации сплава. В частности, в исходном сплаве период формирования Si<sup>1</sup> составляет 43,15 % общего времени кристаллизации сплава Al-18,5%мас.Si, а после обработки его электрическим током, соответственно 41,6 и 35,7 % при режимах II, j↑, и III, j↑↑.

### 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 с заэвтектическим силумином, модифицированным фосфористой медью, добиться полного отсутствия избыточных кристаллов кремния в структуре сплавов, исследованных стандартными методами световой микроскопии.



### Список литературы

1. Модифицирование интерметаллидных фаз обработкой расплава электрическим током / Ю. Н. Таран, А. Г. Пригунова, И. Е. Казимирова и др. // ДАН СССР. – 1986. – Т. 289. – № 3. – С. 668-670.
2. Влияние электрического тока на структурные превращения в сложнолегированных алюминий-кремниевых расплавах / Ю. Н. Таран, А. Г. Пригунова, В. П. Гальчак и др. // Расплавы. – 1987. – Т. 1. – Вып. 4. – С. 111-116.
3. Влияние внешних воздействий на характер политепм вязкости жидких сложнолегированных силуминов / Ю. Н. Таран, А. Г. Пригунова, В. М. Замятин и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1987. – № 4. – С. 82-85.
4. О механизме дегазации алюминиевых расплавов электрическим током / Ю. Н. Таран, А. Г. Пригунова, И. Л. Бельков и др. // Металлы. – 1987. – № 6. – С. 39-44.
5. Структура заэвтектических силуминов при модифицировании расплавов электрическим током / С. С. Петров, А. Г. Пригунова, С. В. Пригунов и др. // Науковий та інформац. журнал МІТОМ. – 2007. – № 1. – С. 43-52.
6. Структурные и фазовые превращения в силуминах под воздействием жидкофазной обработки электрическим током / С. С. Петров, А. Г. Пригунова, С. В. Пригунов и др. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2008. – Т. 30. – № 8. – С. 1129-1137.
7. Концентрационное переохлаждение обработкой расплавов силуминов импульсным электрическим током, как перспективный метод получения наноматериалов / С. С. Петров, С. В. Пригунова, А. Г. Пригунов и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2011. – Т. 9. – № 3. – С. 625-633.
8. Петров С. С. Изменения структуры заэвтектического силумина при модифицировании расплавов периодическим импульсным электрическим током / С. С. Петров, А. Г. Пригунова // Сборник научных трудов: Строительство, металлостроение, машиностроение. Серия: Стародубовские чтения 2012. – Днепропетровск: ПГАСА. – 2012. – С. 123-127.
9. Патент на винахід № 101208 Україна. Спосіб виробництва силумінів, Петров С. С., Пригунов С. В., Пригунова А. Г., Ключник Д.М заявл. 11.02.2011 р., опубл. 11.03.2013, Бюл. № 5.
10. Килин А. Б. Влияние электрического тока на дегазацию и модифицирование алюминиевых сплавов / А. Б. Килин // Литейн. пр-во. – 2002. – № 8. – С. 21-22.

11. Дорощев А. В. Обработка алюминиевых расплавов электротокком / А. В. Дорощев, А. Б. Килин, А. С. Тертишников // Литейщик России. – 2002. – № 2. – С. 19-21.
12. Обработка сплава АК7 импульсным электрическим током / А. Г. Вернидуб, А. Г. Волков, В. М. Грабовский и др. // Процессы литья. – 2005. – № 1. – С. 64-67.
13. Марьин Б. Н. Воздействие электрического тока на жидкий алюминиевый сплав / В. И. Якимов, Б. Н. Марьин, В. В. Зелинский и др. // Металлургия машиностроения. – 2003. – № 3. – С. 36-39.
14. Иванов А. В. Электротокковая обработка жидких и кристаллизующихся сплавов в литейных технологиях / Иванов А. В., Синчук А. В., Цуркин В. Н. // Электронная обработка материалов. – 2011. – Вып. 47(5). – С. 89-98.
15. О высоковольтной электроимпульсной обработке расплава / Г. П. Борисов, В. Н. Цуркин, А. В. Синчук и др. // Металлургия машиностроения. – 2010. – № 5. – С.33-40.
16. Száraz, R. Pastirčák, A. Sládek The influence of electrical current on Al-Si alloys crystallization // Archives of Foundry Engineering. – Vol. 8.– Issue 2. – 2008. – P. 133-136.
17. Ding Hongsheng, Zhang Yong, Jiang Sanyong, et al. Influences of pulse electric current treatment on solidification microstructures and mechanical properties of Al-Si piston alloys // China Foundry. –2009. – V. 6(1). – P. 24-31.
18. He Lijia, Wang Jianzhong, Qi Jingang, et al. Influences of electric pulse on solidification structure of LM-29 Al-Si alloy // China Foundry. – 2010. – V. 7 (2). – P. 153-156.
19. C. Garcia-Cordovilla, E. Louis. Thermal Analysis of Aluminum Alloys – in: Analytical Characterization of Aluminum, Steel and Superalloys, ed. D. S. MacKenzie, G. E. Totten. 2006: Taylor & Francis Group. – P. 293-338.
20. C. Garcia-Cordovilla, E. Louis. Preparation of samples of precipitation hardening aluminum alloys for differential scanning calorimetry (DSC) // Thermoch. Acta. – 1985. – V. 93. – P. 653-656.
21. W.J. Boettinger and U.R. Kattner On DTA Curves for the Melting and Freezing of Alloys // Metall. Mater. Trans. A. – 2002. – V. – 33 A. – P. 1779-1794.
22. J. Piątkowski, B. Galdzik. Testing phase changes in Al-Si alloys with application of thermal analysis and differential calorimetric analysis // Metalurgija. – 2013. – V. 52. – № 4. – P. 469-472.
23. 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. – V. 11(3). – P. 374-377.
24. Шестак Я. Теория термического анализа. Физико-химические свойства твёрдых неограниченных веществ / Я. Шестак / пер. с англ. под ред. И. В. Архангельского [и др.]. – Москва: Мир, 1987. – 455 с.
25. Standard Practice for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Thermal Analyzers. – ASTM, E. 96-97.
26. Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry. ASTM, E 793-95.
27. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. – Л.: Наука. – 1975. – 592 с.
28. Бродова И. Г. Морфологические особенности структуры и свойств заэвтектического силумина / И. Г. Бродова, П. С. Попель, В. О. Есин и др. // Физика металлов и металловедение. – 1988. – Т. 65. – Вып. 4. – С. 1149-1154.
29. Исследование структуры жидких сплавов Al-Si. 2. Заэвтектические расплавы / А. Г. Пригунова, В. И. Мазур, Ю. Н. Таран, и др. // Металлофизика. – Т 5. – № 1. – 1983. – С. 88-94.
30. Финкель В. А. Высокотемпературная рентгенография металлов / В. А. Финкель. – М.: Металлургия. – 1968. – 204 с.

Поступила 18.02.2015