

УДК 669.017.16:537.528

Я. Ю. Дмитришина

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, Николаев

## УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИЛУМИНОВ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА

Методами химической термодинамики получены тепловые эффекты от образования тройных и четверных (в условиях модифицирования марганцем) железосодержащих фаз в сплаве А390 с содержанием железа 1 %. Показано, что игольчатая  $\beta$ -фаза образуется с поглощением тепла, а альтернативные ей  $\alpha$ - и  $\delta$ -фазы – с выделением. Проанализированы термограммы и скорости охлаждения сплава А390 с содержанием железа 1 %, обработанного электрогидроимпульсным методом в надликвидусной области. Показано, что электрогидроимпульсная обработка минимизирует образование  $\beta$ -фазы, способствуя образованию альтернативных фаз с благоприятной морфологией.

**Ключевые слова:** железосодержащая фаза, кристаллизация, силумины, железо, электрогидроимпульсная обработка.

За допомогою методів хімічної термодинаміки отримано теплові ефекти від утворення трійних та четверних (в умовах модифікування марганцем) залізовмісних фаз в сплаві А390 із вмістом заліза 1 %. Показано, що голчаста фаза утворюється з поглинанням тепла, а альтернативні їй  $\alpha$ - та  $\delta$ -фази – з виділенням. Проаналізовано термограми та швидкості охолодження сплаву А390 із вмістом заліза 1 %, який оброблено електрогідроімпульсним методом в надліквідусній області. Показано, що електрогідроімпульсна обробка мінімізує утворення  $\beta$ -фази та сприяє утворенню альтернативних фаз із кращою морфологією.

**Ключові слова:** залізовмісна фаза, кристалізація, силуміни, залізо, електрогідроімпульсна обробка.

With methods of chemical thermodynamics thermal effects derived from the formation of ternary and quaternary (in terms of modifying Mn) phases of iron in the alloy А390 with a high content of iron, were received. It is shown that the needle-like  $\delta$ -phase is formed with heat absorption, but it alternative  $\alpha$ - and  $\delta$ -phases - the formed exothermically. The cooling rate of thermogram and cooling rate of the А390 with a Fe content of 1 %, treated by electro-hydro-pulse method above the liquidus, are analyzed. It is shown that electro-hydro-pulse treatment minimizes the formation of  $\beta$ -phase, contributing to the formation of alternative phases with a favorable morphology.

**Keywords:** iron-containing phases, crystallifation, silumin, iron, electro-hydro-pules treatment.

### Введение

Для силуминов серьёзной проблемой является повышенное содержание железа, которое ухудшает их механические свойства. Вместе с тем литейные

компании для снижения себестоимости литых изделий активно используют добавки лома к специализированной шихте, в которых содержание железа может быть завышенным. Интересен факт, что в последние годы интерес к заэвтектическим силуминам с повышенным содержанием железа возрос в связи с высокими показателями тепло- и износостойкости, которые придают силуминам железосодержащие фазы. Это говорит о необходимости не удаления железа из силуминов, а о поиске способов воздействия на железосодержащие фазы с целью получения более компактной морфологии, и как результат повышения их свойств. В связи с этим научные центры ведут поиск технологических операций, приводящих к нивелированию отрицательного влияния железа. Наиболее активно в этом плане применяется модифицирование, однако фазы с наиболее благоприятными для силуминов морфологией и свойствами практически невозможно получить одним модифицированием, так как они кристаллизуются только в неравновесных условиях.

### Постановка задачи

Для вышесказанных целей применяют различные методы воздействия на расплав внешними физическими полями [1-3], среди которых выделим электрогидроимпульсную обработку (ЭГИО) [4] расплава, которую проводят на предразливочной стадии. Неравновесные условия кристаллизации, создаваемые ЭГИО при различных режимах, способствуют появлению неравновесных фаз, которые невозможно получить в промышленных условиях литья. К тому же, по сравнению с гомогенизационным отжигом [5] длительностью 10 часов при 480-500 °С, технология ЭГИО в значительной мере является менее длительной и энергоёмкой.

*Цель работы* – на основании расчёта термодинамических параметров железосодержащих фаз различной морфологии в сплаве А390 с повышенным содержанием железа  $\approx 1\%$  проанализировать условия реализации различных механизмов их формирования (трансформация, кристаллизация из расплава). Опираясь на полученные расчётные данные показать возможность формирования неравновесных фаз в сплаве А390 под воздействием ЭГИО в надликвидусной зоне.

Как известно, интерметаллидные железосодержащие фазы, образующиеся в тройной системе Fe-Si-Al, могут иметь модификации  $\alpha$ ,  $\delta$  и  $\beta$ , причём в равновесии с твёрдым алюминиево-кремниевым раствором находятся только  $\alpha$  и  $\beta$ , а также тугоплавкое соединение  $\text{FeAl}_3$ , которое образуется в результате перитектических и эвтектических невариантных превращений. Морфология интерметаллида  $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$  с ГПУ решёткой имеет скелетообразный вид, а  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  с моноклинной решёткой – иглообразный, что отрицательно сказывается на механических свойствах литого металла. Наиболее благоприятными считаются структуры, образованные фазой  $\delta\text{-Al}_4\text{FeSi}_2$  (тетрагональная решётка), они имеют морфологию точечных скоплений (компактная фаза). Однако в заэвтектических силуминах при содержании кремния от 14% они могут формироваться только в условиях неравновесной кристаллизации.

Особенностью заэвтектических силуминов является широкий интервал кристаллизации. Согласно диаграмме состояния при концентрациях, соответствующих химическому составу А390 (табл. 1), процесс кристаллизации этого сплава можно представить как серию событий равновесного перехода в твёрдую фазу. Большая часть сформированных  $\delta$ -фаз переходят в  $\beta$ -фазу через перитектическую реакцию  $L + \delta\text{Al}_4\text{FeSi}_2 \rightarrow \beta\text{-Al}_5\text{FeSi} + \text{Si}$ . В процессе твердения сплава атомы железа агрегируются на фронте кристаллизации из-за большой разницы растворимости железа в жидком и твёрдом алюминии, соответственно даже небольшое количество железа в сплаве

**Таблица 1. Химический состав стандартного сплава А390 (%)**

Si	Zn	Cu	Mn (при модифицировании)	Mg	Fe
16-18	0,28	4,0-5,0	0,09-0,70	0,45-0,65	$\leq 0,5$

формирует вредоносную игольчатую  $\beta$ -фазу. ЭГИО за счёт гомогенизации температурного поля в объёме расплава создаёт условия, при которых растворимость железа в алюминии повышается и появление  $\delta$ -фазы становится возможным [2].

Температурный интервал кристаллизации сплава А390:  $T_L = 667$ ;  $T_S = 562$  °С. Рассмотрим термограмму охлаждения А390 и скорость охлаждения (рис. 1).

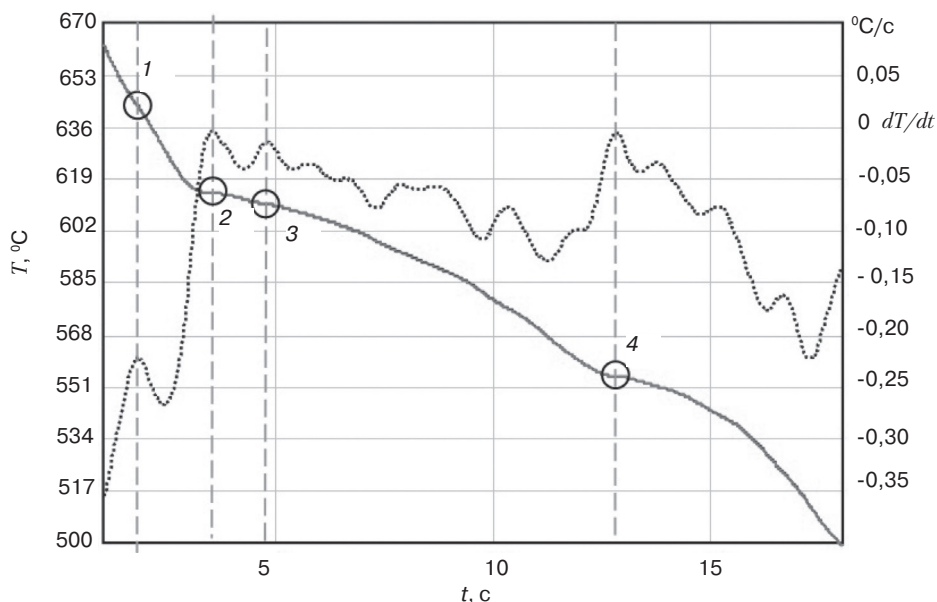


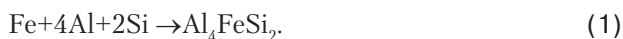
Рис. 1. Стандартная диаграмма сплава А390: 1 – 649 °С ( $Al_{15}Fe_2MnSi$ ); 2 – 617 °С (Al); 3 – 611 °С ( $Al_5FeSi$ ); 4 – конец кристаллизации

Как показано на рис. 1, область 1 соответствует образованию из расплава железосодержащей фазы  $Al_{15}Fe_2MnSi$ , область 2 – началу образования первичных кристаллов алюминия, 3 – выделению нежелательной игольчатой фазы  $Al_5FeSi$  и 4 – завершению кристаллизационного процесса.

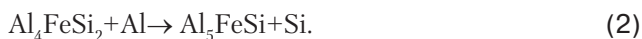
### Методы решения

Проанализируем подробнее все основные реакции и превращения с помощью методов химической термодинамики.

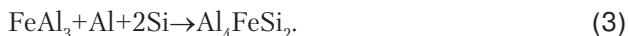
Запишем химические реакции, реализуемые при охлаждении [6]. При температуре 670 °С из расплава выделяется  $\delta$ -фаза:



Затем, при температуре 597 °С  $\delta$ -фаза трансформируется в  $\beta$ -фазу:



Если в результате обработки происходит обратная трансформация из  $\beta$ -фазы в  $\delta$ -фазу:



Если  $y_1 = [Al]$ ;  $y_2 = [Fe]$ ;  $y_3 = [Si]$ ;  $y_4 = [Al_4FeSi_2]$ ;  $y_5 = [Al_5FeSi]$  – массовые концентрации реагентов (принимаются согласно химическому составу сплава А390, наличие других легирующих элементов пока не учитывается), то кинетические уравнения реакций, учитывая их последовательность, имеют следующий вид:

$$\frac{\partial y_1}{\partial t} = -4 \cdot \varphi_1 \cdot y_1^4 \cdot y_2 \cdot y_4;$$

$$\partial y_2 / \partial t = -\varphi_1 \cdot y_1^4 \cdot y_3^2 \cdot y_4;$$

$$\partial y_3 / \partial t = -2 \cdot \varphi_1 \cdot y_1^4 \cdot y_2 \cdot y_4; \tag{4}$$

$$\partial y_4 / \partial t = \varphi_1 \cdot y_1^4 \cdot y_2 \cdot y_3^2 - \varphi_2 \cdot y_1 \cdot y_2 \cdot y_5 + (\varphi_3 \cdot y_5 \cdot y_2);$$

$$\partial y_5 / \partial t = \varphi_2 \cdot y_4 \cdot y_1 - (\varphi_3 \cdot y_5 \cdot y_2).$$

Выражения, взятые в скобки, учитываются только для случая обратной трансформации.  $\varphi_i$  – кинетические функции химических реакций, определяемые из следующих соотношений [7]:

$$\varphi_i = k_i \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right), \tag{5}$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $k_i$ ,  $E_{ai}$  – константы скоростей и энергии активации реакций.

Энергию активации реакции оценим по стандартной формуле [7]:

$$E_{ai} = T_{\text{пл}i} \cdot S_i + R \cdot S_i, \tag{6}$$

где  $T_{\text{пл}i}$  – температуры плавления соединений,  $S$  – энтропии соединений.

Константы скоростей реакций найдём с помощью формулы [7]:

$$k_i = e \cdot \left[ \frac{RT}{N_A h} \right] \cdot \exp\left[ \frac{\Delta S_{\text{реак}}^0}{R} \right], \tag{7}$$

где  $N_A$  – число Авогадро;  $h$  – постоянная Планка;  $\Delta S_{\text{реак}}^0$  – энтропия реакции.

Энтропии  $\Delta S_{\text{реак}}^0$  для каждой реакции (1-3) соответственно определим из соотношений:

$$\Delta S_1^0 = S_{\text{Fe}} + 4 \cdot S_{\text{Al}} + 2 \cdot S_{\text{Si}} - S_{\text{Al}_4\text{FeSi}_2};$$

$$\Delta S_2^0 = S_{\text{Al}_4\text{FeSi}_2} + S_{\text{Al}} - S_{\text{Al}_5\text{FeSi}} - S_{\text{Si}}; \tag{8}$$

$$\Delta S_3^0 = S_{\text{Al}_5\text{FeSi}} + S_{\text{Si}} - S_{\text{Al}_4\text{FeSi}_2} - S_{\text{Al}}.$$

Значения энтропий образующихся соединений рассчитываем по формуле Истмена [8]:

$$S_{298}^0 = R \left( \frac{3}{2} \ln A_{\text{cp}} + \ln V_{\text{cp}} - \frac{3}{2} \ln T_{\text{пл}} \right) + a, \tag{9}$$

## Кристаллизация и структурообразование сплавов

где  $A_{cp}$  – средний атомный вес;  $V_{cp}$  – средний атомный объём;  $T_{пл}$  – температура плавления соединения;  $\alpha$  – константа, равная 52,3 Дж/(моль·К).

Энтальпию тройных соединений находим с помощью псевдобинарного подхода, основанного на методике Галлего, который предлагается использовать в работе [9] в виде:

$$\Delta H = \varphi_1 \Delta H_{AB}(\alpha) + \varphi_2 \Delta H_{BC}(\beta) + \varphi_3 \Delta H_{CA}(\gamma), \quad (10)$$

где  $\alpha, \beta, \gamma$  – атомные доли элементов А, В, С в АВ, ВС и СА соединений,  $\chi_i$  – атомные доли элементов в тройном соединении. Коэффициенты находятся путём минимизации  $\Delta H$  при следующих условиях:

$$\sum_{i=1}^3 \varphi_i = 1;$$

$$\varphi_1 \alpha + \varphi_3 (1 - \gamma) = \chi_A;$$

$$\varphi_2 \beta + \varphi_1 (1 - \alpha) = \varphi_B; \quad (11)$$

$$\varphi_3 \gamma + \varphi_2 (1 - \beta) = \chi_C.$$

Тепловой эффект каждой реакции  $Q_i$  определяется из соотношения:

$$Q_i = \frac{\rho_i}{m_i} \left( -\sum H_{\text{прод}} + \sum H_{\text{сырье}} \right), \quad (12)$$

где  $\rho_i$  – плотность соединений,  $m_i$  – масса соединений,  $H_{\text{прод}}$ ,  $H_{\text{сырье}}$  – энтальпии соединений продукта и сырья соответственно.

Результаты приведённых расчётов представлены в табл. 2.

**Таблица 2. Тепловые характеристики фаз при кристаллизации сплава А390 с повышенным содержанием железа (1 %)**

Реакция образования	Энтропия реакции, Дж/(моль·К)	Энергия активации, Дж/моль	Константы скоростей, моль/с	Энтальпия реакции, кДж/моль	Энтальпия соединения, кДж/моль	Тепловой эффект, кДж/моль
$\delta\text{-Al}_4\text{FeSi}_2$ (распл)	318,61	$3,05 \cdot 10^5$	$2,38 \cdot 10^{30}$	133,505	27,517	$2,022 \cdot 10^3$
$\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ (трансф)	-10,09	$-1,71 \cdot 10^3$	$1,46 \cdot 10^{13}$	-36,38	22,396	-547,685
$\delta\text{-Al}_4\text{FeSi}_2$ (трансф)	10,09	$1,939 \cdot 10^4$	$2,04 \cdot 10^{14}$	36,38	27,517	551,082

Трансформация фаз  $\delta \rightarrow \beta$  происходит с поглощением тепла (отрицательный тепловой эффект), при этом энтальпия  $\beta$ -фазы меньше, а энтропия – отрицательна, что не только ещё раз говорит об энергетически выгодном равновесном превращении, но и о меньшей температурной устойчивости по сравнению с  $\delta$ -фазой. Константы скоростей реакции для  $\delta$ -фазы, образованной из расплава, намного больше, чем у этой же фазы, сформированной в результате трансформации. Это значит, что

путём термической обработки уже закристаллизованного сплава эту фазу получить сложнее, чем путём кристаллизации из расплава в неравновесных условиях, например, при наложении физических полей [1-4].

### *Модифицирование марганцем*

Магний вводится в сплав как средство минимизирующее образование вредоносной  $\beta$ -фазы за счёт образования альтернативных фаз с разветвлённой и/или компактной морфологией. Согласно четверным диаграммам состояния Al-Si-Fe-Mn образуются фазы, включающие в себя 4 элемента. Однако, обзор научно-технических литературных источников показал, что факт образования четверных химических соединений при модифицировании марганцем до сегодняшнего дня не подтверждён. Поэтому в ряде работ предлагается рассматривать все четверные фазы в сплаве как твёрдый раствор замещения марганца железом в тройных соединениях (AlMnSi) [11-12]. При вводе марганца в заэвтектический силумин образуется фаза  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>Fe<sub>2</sub>MnSi<sub>2</sub> скелетообразной морфологии с ОЦК решёткой. Однако не путём химических реакций, а путём замещения атомов вследствие низкой концентрации марганца, что приводит к сосуществованию атомов железа и марганца в решётках фаз. При дополнительной обработке ультразвуком [8] вероятно образование фазы  $\delta$ -Al<sub>8</sub>FeMnSi<sub>2</sub> с решёткой типа ГПУ.

Образование фазы  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>Fe<sub>2</sub>MnSi<sub>2</sub> при повышенном содержании железа часто сопровождается одновременным образованием  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi. При дополнительной обработке ультразвуком отмечено образование неравновесных фаз в [11]  $\delta$ -Al<sub>4</sub>(FeMn)Si<sub>2</sub>, а в [12-14] говорится об образовании  $\alpha$ 1-Al<sub>8</sub>FeMnSi<sub>2</sub> с решёткой типа ГПУ при дополнительной обработке расплава физическими полями.

Энтальпию образованного твёрдого раствора замещения несложно рассчитать, пользуясь методом Миедемы [9]:

$$\Delta H_{AB} = C_A C_B (f_B^A \Delta H^{AB} + f_A^B \Delta H^{BA}), \quad (13)$$

где  $f_B^A$  – описывает взаимодействие элемента А с В:

$$f_B^A = C_B^S [1 + \gamma(C_A^S C_B^S)^2], \quad (14)$$

где  $C_A^S$  – является концентрацией элемента А в объёме металла, а  $\Delta H^{AB}$  – начальная энтальпия фазы А, окружённой фазой В,  $\gamma$  – приравнивается 8; 5 или 0 для интерметаллидов, металлических стёкол и твёрдых растворов соответственно. В качестве элемента А – выступает тройное соединение (AlMnFe), в качестве элемента В – железо.

Соединение, содержащее марганец, в заэвтектических силуминах образуется из жидкости [12] и так как содержание марганца в сплаве мало, то, предположим, что всё его количество участвует в образовании четверных фаз. Тогда запишем следующую реакцию:



В работе [13] проанализирован механизм образования  $\alpha$ 1-фазы с решёткой ГПУ, которая кристаллизуется в интервале высоких температур от 690 до 730 °С и имеет стехиометрический состав Al<sub>17,23</sub>Fe<sub>4,15</sub>MnSi<sub>3,9</sub>, что приблизительно можно представить как Al<sub>16</sub>Fe<sub>4</sub>MnSi<sub>3</sub>. По принципу замещения части атомов марганца атомами железа тройное соединение может иметь вид Al<sub>16</sub>Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Известно близкое по стехиометрическому составу соединение Al<sub>10</sub>Mn<sub>3</sub>Si [10], кристаллизующееся из жидкости в сплавах системы Al-Mn-Si при неравновесных условиях, тогда реакция образования имеет следующий вид:



По аналогии с (4-10) построены кинетические уравнения новых реакций, вычислены массовые концентрации, энергии активации, энтропии, энтальпии и константы скоростей, вычислен тепловой эффект образования фаз. Указанные параметры для твёрдых растворов и представлены в табл. 3, где видно, что константы скоростей реакций очень велики, а значит, тепло выделяется в результате реакции практически мгновенно и факт образования рассмотренных фаз можно идентифицировать по термограмме. Энтропия образования  $\alpha$ 1-фазы меньше, чем  $\alpha$ , а энтальпия реакции выше, что обусловлено высокотемпературной областью её формирования – при более низких температурах образование этой фазы маловероятно даже при создании условий неравновесной кристаллизации.

Фаза  $\alpha$ - $\text{Al}_{15}\text{Fe}_2\text{MnSi}_2$  считается более стабильной, что подтверждается более высоким значением энтальпии, по сравнению с  $\alpha$ 1-фазой, однако энтропия её велика и значит есть угроза, что при понижении температуры кристаллизации наравне с  $\alpha$ -фазой может начаться формирование игольчатой  $\beta$ - $\text{Al}_5\text{FeSi}$ . Формирование стабильной  $\alpha$ 1- $\text{Al}_{10}\text{Fe}_2\text{MnSi}$  приведёт к понижению избыточной энергии расплава и минимизации возможности для формирования избыточных низкотемпературных фаз.

*Экспериментальные исследования*

Проанализируем термограммы и скорости охлаждения сплава А390 с содержанием железа 1 %, полученные при ЭГИ обработке, проводившийся в надливудусной области от 750 до 800 °С и без неё (экспериментальные данные получены к.т.н. А. В. Ивановым, ИИПТ НАН Украины). Рассчитаем тепловые эффекты от образования фаз, которые могли бы отразиться на термограммах.

Скорости  $V_{\text{перехл}}$  и температуры  $T_{\text{перехл}}$  переохлаждения/нагрева расплава при образовании фаз в процессе кристаллизации рассчитаны по следующим формулам:

$$V_{\text{перехл}} = \frac{Q_i}{k} \cdot \frac{\partial y_i}{\partial t}, \quad (17)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана.

$$T_{\text{перехл}} = \frac{Q_i \cdot y_i}{k}. \quad (18)$$

**Таблица 3. Тепловые характеристики фаз при кристаллизации сплава А390 с содержанием железа 1 %**

Фаза	Энтропия, Дж/(моль·К)	Энергия активации, Дж/моль	Константы скоростей	Энтальпия реакции, кДж/моль	Энтальпия соединения, кДж/моль	Тепловой эффект, кДж/моль
$\alpha$ - $\text{Al}_{15}\text{Mn}_3\text{Si}_2$	435,407	$4,406 \cdot 10^5$	$2,897 \cdot 10^{36}$	143,523	83,656	–
$\alpha$ - $\text{Al}_{15}\text{Fe}_2\text{MnSi}_2$	440,554	–	–	150,838	90,97	820,83
$\delta$ - $\text{Al}_8\text{Mn}_2\text{Si}_2$ (трансф)	-264,336	$-2,696 \cdot 10^5$	0,942	-88,346	90,048	–
$\delta$ - $\text{Al}_8\text{Mn}_2\text{Si}_2$ (распл)	171,071	$1,889 \cdot 10^5$	$5,226 \cdot 10^{22}$	164,498	91,253	–
$\delta$ - $\text{Al}_8\text{FeMnSi}_2$ (трансф)	-259,19	–	–	-89,551	90,048	-809,874
$\delta$ - $\text{Al}_8\text{FeMnSi}_2$ (распл)	176,218	–	–	165,703	91,253	$1,499 \cdot 10^3$



Результаты расчётов представлены в табл. 4.

**Таблица 4. Тепловые эффекты при образовании железосодержащих фаз**

Параметр	$\delta\text{-Al}_4\text{FeSi}_2$	$\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$	$\alpha\text{-Al}_{15}\text{Fe}_2\text{MnSi}_2$	$\alpha 1\text{-Al}_{10}\text{Fe}_2\text{MnSi}$
Скорость выделения тепла, К/с	$-1,75 \cdot 10^7$	$-3,63 \cdot 10^6$	$4,77 \cdot 10^8$	$1,361 \cdot 10^9$
Температурный скачок при образовании фазы, К	3,789 (670 °C)	-6,679 (570 °C)	1,29 (652 °C)	2,485 (730 °C)

Из расчётных данных табл. 4 видно, что скорости достаточно высоки и при общей температуре переохлаждения/нагрева более 1 К признаки формирования фаз могут быть заметны на термограмме, однако при очень высоких скоростях переохлаждения, например при образовании фаз  $\alpha$  и  $\alpha 1$ , термопара может их не зафиксировать.

Рассмотрим кривые охлаждения А390 до и после ЭГИО (рис. 2), обработку проводили в температурном диапазоне 800-750 °C, в условиях, когда из жидкости ещё не начала выделяться твёрдая фаза. На рис. 2, а заметен резкий скачок скорости охлаждения в области 570 °C, что соответствует образованию  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  и первичных кристаллов алюминия. При этом на рис. 2, б, в соответствующих скачков не наблюдается, что свидетельствует о подавлении образования вредоносной  $\beta$ -фазы.

Анализируя изменение скорости охлаждения сплава до (рис. 2, а) и после обработки (рис. 2, б, в) можно заключить, что электрогидроимпульсная обработка интенсифицирует формирование  $\alpha$ -фазы и зерна первичного алюминия, в то же время значительно подавляя образование  $\beta$ -фазы. На кривой скорости охлаждения сплава, обработанного ЭГИО в течении 120 с (рис. 2, в) отсутствует понижение скорости, характерное при образовании  $\beta$ -фазы, вместе с тем перепад скорости в начале кристаллизации при 730 °C может свидетельствовать о формировании более высокотемпературной фазы  $\alpha 1$  с гексагональной кристаллической решёткой.

### Выводы

В работе проведён сравнительный анализ тепловых эффектов от преобразований железосодержащей фазы путём физической обработки и модифицирования марганцем. Рассчитанные энтальпии тройных соединений и твёрдых растворов показывают, что фазы, содержащие марганец, наиболее устойчивы к тепловому воздействию. Кроме того, образование четырёхкомпонентных, содержащих марганец, фаз сопровождается не поглощением, как в случае с трёхкомпонентными фазами, а выделением энергии, что непосредственно отображается на кривой охлаждения сплава – не наблюдаются провалы на графике охлаждения. Четверная фаза  $\delta\text{-Al}_8\text{FeMnSi}_2$ , образованная в результате модифицирования марганцем, имеет наиболее компактную морфологию из всех рассмотренных фаз, при этом её образование тормозит образование всех остальных фаз, в том числе и с игольчатой морфологией. Благодаря гексагональной кристаллической решётке, фаза  $\alpha 1$  обладает более высокой твёрдостью, чем  $\alpha\text{-Al}_{15}\text{Fe}_2\text{MnSi}_2$ , и большей устойчивостью к температурному воздействию и износу. Поэтому электрогидроимпульсная обработка сплава А390 в температурном интервале от 750 °C и выше, когда другие многокомпонентные фазы ещё не сформировались, делает механизм её образования более вероятным и энергетически выгодным в связи с тем, что средняя энергия расплава при обработке повышается. При уже сформированных фазах  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  и  $\alpha\text{-Al}_{15}\text{Fe}_2\text{MnSi}_2$  образование фазы  $\alpha 1\text{-Al}_{10}\text{Fe}_2\text{MnSi}$  маловероятно.

При ЭГИО, в результате искусственного переохлаждения расплава, область концентраций смещается в сторону с меньшим содержанием кремния, что



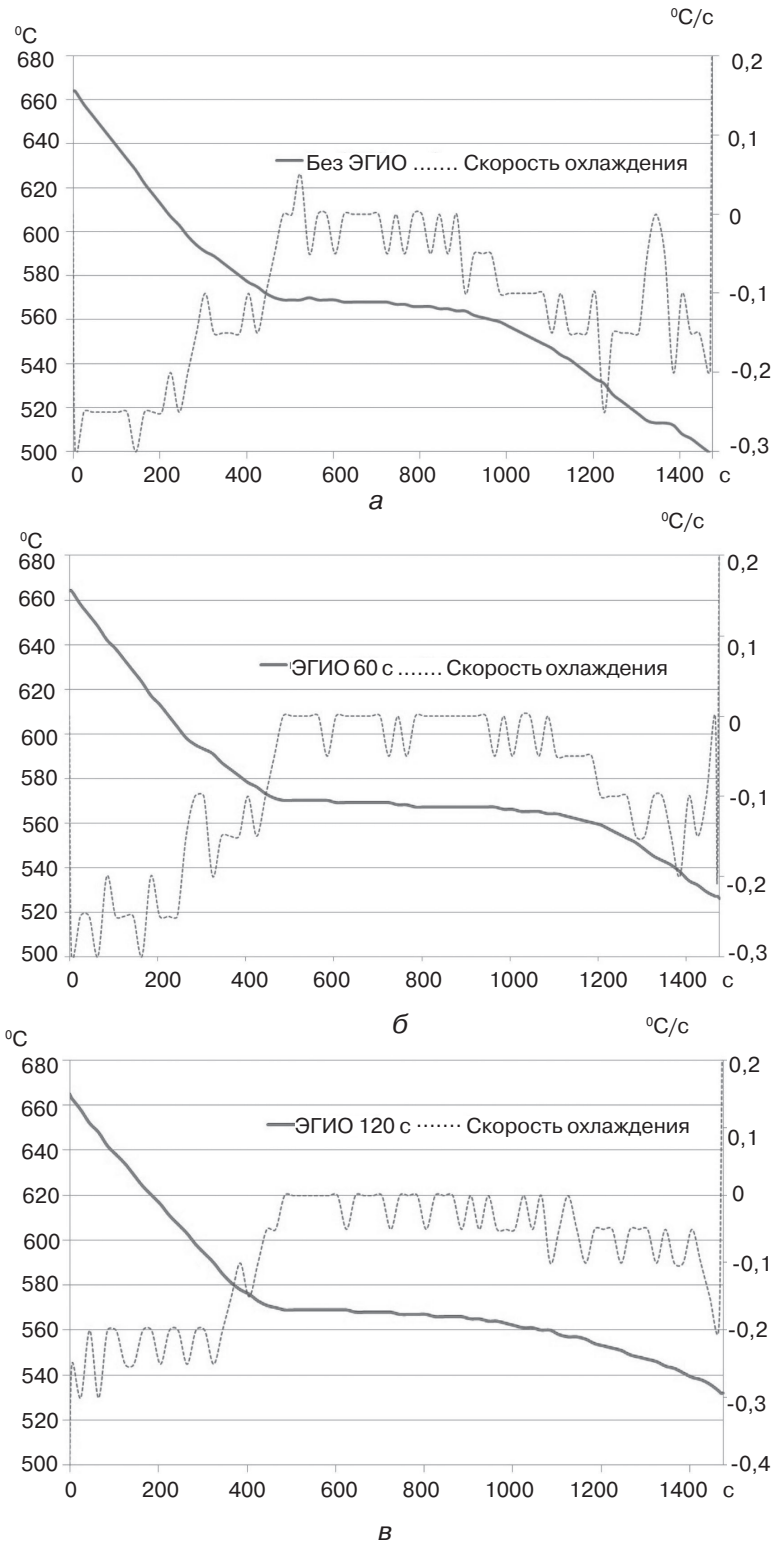


Рис. 2. Термограммы и скорости охлаждения сплава А390 с повышенным содержанием железа – 1 %; а – без ЭГИО, б – после 60 с ЭГИО, в – после 120 с ЭГИО

способствует выделению фазы  $\alpha$ -Al<sub>10</sub>Fe<sub>2</sub>MnSi до начала образования первичных кристаллов кремния, согласно диаграмме системы Al-Mn-Si, чем выше в сплаве содержание железа и марганца, тем вероятнее этот процесс. Реализация такого механизма кристаллизации в заэвтектических силуминах может отразиться на последующем формировании первичных кристаллов кремния и их росте.



### Список литературы

1. Zhong G., Wu S., Jiang H.W., An P. Effects of ultrasonic vibration on the iron-containing intermetallic compounds of high silicon aluminium alloy with 2% Fe // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – 492. – P. 482-487.
2. Синчук А. В., Цуркин В. Н., Федченко Н. А. Снижение негативного влияния Fe-содержащих интерметаллидов на силумины путём электрогидроимпульсной обработки расплава/Процессы литья. – 2011. – № 2. – С. 39-44.
3. Huang H.J., Cay Y.N., Cui H., Huang J.F., He J.P., Zhang J.S. Influence of Mn additions on microstructure and phase formation of spray-deposited Al-25Si-xFe-yMn alloy // Materials science and Engineering A. – 2009. – 502(1/2). – P. 118-125.
4. Дьяченко С. С., Федченко Н. А. Влияние параметров ЭГИО на структурные изменения в металле // Физика импульсных разрядов в конденсированных средах: Матер. XII Междунар. научн. шк.-семина. (22-26 августа 205 г.). – Николаев, КП «Никол. обл. типография». – 2005. – С. 76-78.
5. Колачев Б. А., Габидуллин Р. М., Пигузов Ю. В. Технология термической обработки металлов и сплавов. – М.: «Металлургия». – 1980. – 278 с.
6. Алюминиевые сплавы. Металловедение алюминия и его сплавов. Справочное рук-во, под ред. И. Н. Фридляндера. М.: Metallurgia. – 1971. – 352 с.
7. Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М.: Химия. – 1969. – 638 с.
8. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М.: Химия. – 1975. – 584 с.
9. Ray P. K., Atkinc M., Kramer M. D. Estimation of formation enthalpies using extended Miedema approach. Journal of alloys and compounds. –(489). – 2010. – 357-361 p.
10. Белов Н. А., Савченко С. В., Хван А. В. Фазовый состав и структура силуминов. – М.: МИСИС. – 2007. – 283 с.
11. Zhong G., Wu S. S., Ping A. N., Mao Y. W., Li S. Z. Microstructure and properties of high silicon aluminium alloy with 2% Fe prepared by rheo-casting // Science Press: Trans. Nonferrous Met. oc. China 20(2010). – P. 1603-1607.
12. Varmuzek M., Rabczak K., Sienawski J. The course of the peritectic transformation in the Al-rich Al-Fe-Mn-Si alloys // Journal of Materials Processing technology. – (162-163). – 2005. – 422-428 p.
13. Orozco-Gonzales P., Castro-Roman M., Lopes-Cuevas J., Hernandez-Rodriguez A., Muniz-Valdez R., Luna-Alvarez B., Ortiz-Cuellar C. Effect of iron addition on the crystal structure of the  $\alpha$ -AlFeMnSi phase formed in the quaternary Al-Fe-Mn-Si system. Revista de Metallurgia, (47). – 2011. – 435-461 p.
14. Toscano J. A. G., Flores A. V., Salinas A. R., Nava E. V. Microstructure of Al<sub>9</sub>(MnFe)<sub>x</sub>Si alloys produced by pressure-assisted reactive sintering of elemental AlMnFeSi powder mixtures. Materials letters. – (57). – 2003. – 2246-2252 p.



### References

1. Zhong G., Wu S., Jiang H.W., An P. (2010). Effects of ultrasonic vibration on the iron-containing intermetallic compounds of high silicon aluminium alloy with 2 % Fe. Journal of Alloys and Compounds, pp.482-487.
2. Sinchuk A. V., Curkin V. N., Fedchenko N. A. (2011). Snizheniie negativnogo vliianiia Fe-soderzhas-

- hikh intermetallidov na siluminy putem elektrogidroimpul'snoi obrabotki rasplava. [*Reducing the negative impact of Fe-containing intermetallic Silumin by electro-melt processing*]. Protsessy lit'ia, № 2, pp. 39-44. [in Russian].
- Huang H. J., Cay Y. N., Cuy H., Huang J. F., He J. P., Zhang J. S. (2009). Influence of Mn additions on microstructure and phase formation of spray-deposited Al-25Si-xFe-yMn alloy. *Materials science and Engineering A*, 502 (1/2), pp. 118-125.
  - D'iachenko S. S., Fedchenko N. A. Vliianiie parametrov JeGIO na strukturnye izmeneniia v metalle. [*Influence EHIP parameters on the structural changes in the metal*]. Fizika impul'snyh razrjadov v kondensirovannykh sredah: Mater. XII Mezhdunar. nauchn. shk.-semin. (22-26 august 2005.). Nikolaev, KP Nikol.obl.tipografiia, pp. 76-78. [in Russian].
  - Aliuminiievye splavy. Metallovedeniie aliuminiia i yego splavov. [*Aluminium alloys. Aluminum and its alloys metallurgy*]. Spravochnoie ruk-vo, ed. by Fridliandera I. N. Moscow: Metallurgiiia , 1971. [in Russian].
  - Kireiev V. A. (1969). Kratkii kurs fizicheskoi himii. [*A short course of physical chemistry*]. Moscow: «Khimiiia». [in Russian].
  - Karapet'iants M. Kh. (1975). Khimicheskaiia termodinamika. [*Chemical thermodynamics*]. Moscow: Khimiiia. [in Russian].
  - Ray P. K., Atkinc M., Kramer M. D. (2010). Estimation of formation enthalpies using extended Miedema approach. *Journal of alloys and compaunds*. (489), pp. 357-361.
  - Belov N. A., Savchenko S. V., Khvan A. V. (2007). Fazovyi sostav i struktura siluminov. [*Phase composition and structure Silumins*]. Moscow: MISIS. [in Russian].
  - Zhong G., Wu S. S., Ping A. N., Mao Y. W., Li S. Z. Microstructure and properties of high silicon aluminium alloy with 2% Fe prepared by rheo-casting. *Science Press: Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20(2010), pp. 1603-1607.
  - Varmuzek M., Rabczak K., Sienawski J. (2005). The course of the peritectic transformation in the Al-rich Al-Fe-Mn-Si alloys. *Journal of Materials Processing technology*, (162-163), pp. 422-428.
  - Orozco-Gonzales P., Castro-Roman M., Lopes-Cuevas J., Hernandez-Rodriguez A., Muniz-Valdez R., Luna-Alvarez B., Ortiz-Cuellar C. (2011). Effect of iron addition on the crystal structure of the  $\alpha$ -AlFeMnSi phase formed in the quaternary Al-Fe-Mn-Si system. *Revista de Metallurgia*, (47), pp. 435-461.
  - Toscano J. A. G., Flores A. V., Salinas A. R., Nava E. V. (2003). Microstrucure of Al<sub>9</sub>(MnFe)<sub>x</sub>Si alloys produced by pressure-assisted reactive sintering of elemental AlMnFeSi powder mixtures. *Materials letters*, (57), pp. 2246-2252.

Поступила 29.06.2016