

А. Г. Пригунова, д-р техн. наук, ст. науч. сотр., зав. отделом,
e-mail: adel_nayka@ukr.net

Г. М. Зелинская*, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.,
e-mail: galinazelinskaya1946@gmail.com

М. В. Кошелев, науч. сотр., e-mail: silica-lum@ukr.net

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ СПЛАВА АК5М2 ПРИ ОБРАБОТКЕ РАСПЛАВА ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ

В работе исследованы закономерности структурообразования доэвтектического сплава АК5М2 после прохождения однополярного импульсного электрического тока через расплав. Показано, что обработка расплава электрическим током приводит к изменению характера фазовых превращений при кристаллизации, образованию эвтектик, в состав которых вместо железосодержащей иглоподобной фазы β -FeSiAl₅ входит разветвленный интерметаллид α -(Fe, Mn, Cu)₃Si₂Al₁₅. Установлена зависимость морфологии железосодержащих фаз от параметров обработки электрическим током и их взаимосвязь с механическими свойствами. Определена кристаллографическая структура интерметаллида α -(Fe, Mn, Cu)₃Si₂Al₁₅, образующегося по эвтектическим реакциям распада жидкости с участием твердых растворов алюминия и кремния. Теоретическими расчетами показано, что структурные изменения в расплаве, происходящие при прохождении электрического тока, связаны с явлением электропереноса, перераспределением атомов компонентов между разупорядоченной зоной и кластерами. Это приводит к изменению состава и ближнего порядка атомов в железосодержащих кластерах, изменению структуры и морфологии железосодержащих фаз при кристаллизации, что обуславливает повышение механических свойств вторичного сплава АК5М2 до уровня аналогов, выплавленных из первичных металлов.

Ключевые слова: железосодержащая фаза, морфология, фазовые превращения, механические свойства, однополярный импульсный электрический ток.

Развитие способов физико-химических воздействий на расплавы, таких как ультразвук, вибрация, высокотемпературный перегрев, электрический ток, магнитное поле и других, установление механизма их влияния на строение жидкого металла и процесс кристаллизации открывают новые перспективы разработки технологий получения высококачественных отливок, создания материалов с заданными свойствами. При общепринятых представлениях о металлических расплавах, структура которых генетически связана со структурой твердого тела [1–5], каждый из них имеет свои особенности, обусловленные химическим составом, индивидуальностью межатомного взаимодействия, которое может изменяться под воздействием внешних факторов.

Экспериментальные исследования последних лет показывают, что в промышленных технологиях литья алюминиевых сплавов использование внешних физико-химических воздействий направлено не только на получение особой недендритной (тиксотропной) или мелкозернистой структуры отливок, но и на целевое изменение морфологии кристаллизующихся фаз из расплава, способствующее повышению механических свойств отливок без введения специальных модифицирующих добавок. Особенно это актуально для вторичных силуминов, таких как АК5М2 (А319), АК8М3 (В380) и других, содержащих повышенные концентрации железа, марганца,

меди и других легирующих элементов и примесей, которые могут попадать в сплав как из шихтовых материалов, так и в процессе плавки (рециклинга).

Железо является наиболее часто встречающейся примесью в алюминиевых сплавах. Согласно Л. Ф. Мондольфо [1], в структуре вторичных алюминиевых сплавов, полученных при промышленных скоростях охлаждения, могут присутствовать фазы Al_3Fe , Al_6Fe , Al_8Fe_2Si , $\beta-Al_5FeSi$ и Al_4FeSi . В равновесии с алюминиевым твердым раствором находятся фазы Si , Al_3Fe , Al_8Fe_2Si , $\beta-Al_5FeSi$. Степень влияния железистых фаз на механические и эксплуатационные свойства отливки существенно зависит от их морфологии. Для фаз Al_3Fe и $\beta-Al_5FeSi$ характерна пластинчатая (иглообразная в плоскости шлифа) форма, которая практически не меняется при повышении скорости охлаждения при кристаллизации и термической обработке в твердом состоянии. Поскольку грубокристаллическое строение негативно влияет на механические свойства сплавов, предпочтительной является фаза Al_8Fe_2Si , которая в зависимости от содержания железа и скорости охлаждения имеет вид «китайских иероглифов» или прожилков.

В медистых силуминах, наряду с перечисленными выше, могут образовываться железосодержащие фазы $Al_6(CuFe)$ и Al_7Cu_2Fe . В сплавах с марганцем возможно образование фаз $Al_6(FeMn)$ при низком содержании кремния и/или $\alpha-Al_{15}(FeMn)_3Si_2$. Если в силуминах присутствует магний, то могут образовываться компактные кристаллы тт-фазы ($Al_8FeMg_3Si_6$). Наличие железа ($> 0,7\%$) вызывает образование избыточных фаз кристаллизационного происхождения, которые часто снижают прочность, пластичность и коррозионную стойкость литых изделий. Это обусловило поиск способов изменения эксплуатационных характеристик отливок из силуминов физико-химическими воздействиями на расплав, которые все шире входят в практику литейного производства. Перспективным направлением управления структурой литых сплавов является обработка их в жидком состоянии электрическим током [6–10].

В работе повышение качества доэвтектических железосодержащих алюминиево-кремниевых сплавов осуществляли пропусканием однополярного импульсного электрического тока через расплав [11]. Для разработки научно обоснованных технологических параметров обработки необходимо было решить следующие задачи: определить влияние режимов жидкофазной обработки электрическим током на процесс кристаллизации, структуру, морфологические особенности железосодержащих фаз и механические свойства, установить наиболее эффективные из них, теоретически обосновать полученные результаты с позиций современных взглядов на строение металлических расплавов.

Исследовали широко используемый в машиностроении литейный сплав АК5М2 (%мас.: Si – 4,7; Cu – 1,97; Mg – 0,33; Mn – 0,28; Fe – 0,8; Ni – 0,17; Zn – 0,5; Al – остальное; Mn:Fe = 0,35), который выплавлен из лома и отходов в условиях промышленного производства. Расплав обрабатывали однополярным импульсным электрическим током с формой сигналов одного знака (рис. 1). Усовершенствование генератора импульсов однополярного электрического тока позволило вырабатывать импульсы, частота (ν) которых может варьироваться в пределах от 20 до 500000 Гц, а плотность электрического тока (j) – от 2 до 250 А/см². Электрический ток пропускали через расплав, который перемещался по желобу. Температура расплава составляла 700 ± 5 , желоба – $100\text{ }^\circ\text{C}$ [11]. Плотность тока рассчитывали как отношение величины силы

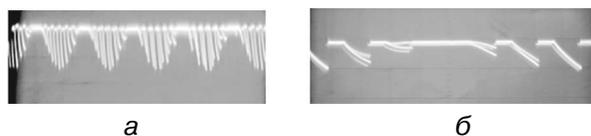


Рис 1. Форма сигнала при обработке расплава однополярным импульсным электрическим током (а) с фрагментом формы импульса при высоком разрешении (б)

Кристаллизация и структурообразование сплавов

тока к площади поперечного сечения потока металла. Температуру расплава и время его обработки контролировали непрерывной записью показателей на компьютере.

Исследования проведены стандартными методами дифференциального термического (DTA), металлографического, микрорентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализа, измерения механических свойств, а также закаочно-микроструктурным методом [12]. Особенностью последнего метода является охлаждение капли расплава от температуры 700 °С до температуры фазового превращения, установленной по данным DTA, выдержке при заданной температуре в течение 3–5 мин и закалке со скоростью не меньшей чем 10³–10⁴ °С/с. Зафиксированная в виде мелкокристаллических эвтектик жидкость при травлении окрашивается в черный цвет и легко отличается от растущих в этот момент фаз. На фотографиях микроструктур эта псевдожидкость обозначена символом Ж (рис. 2).

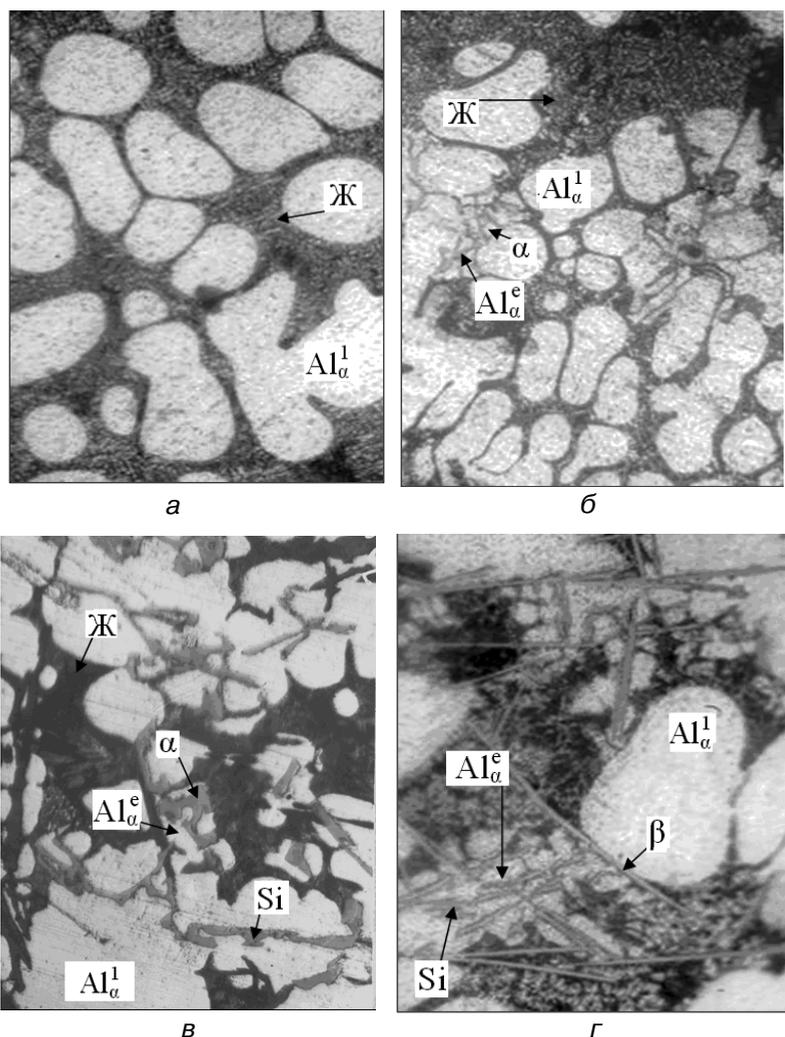


Рис. 2. Этапы формирования железосодержащих фаз в сплаве АК5М2: а – Ж → Al_α, $t_{\text{зак}} = 610$ °С; б – Ж → α + Al_α, $t_{\text{зак}} = 600$ °С; в – Ж → α + Si + Al_α, $t_{\text{зак}} = 575$ °С; г – Ж → β + Si + Al_α, $t_{\text{зак}} = 550$ °С; а, в, г – ×300; б – ×250

Микроструктура сплава АК5М2 в исходном состоянии приведена на рис. 3, а, б. Рентгеноструктурными исследованиями (рис. 4, табл. 1) установлено, что он имеет следующий фазовый состав: Al_α, Si, β-FeSiAl₅, θ-CuAl₂, Mg₂Si, π-FeMg₃Si₆Al₈. Сплав АК5М2 затвердевает в интервале температур от 629 до 467 °С (рис. 5, табл. 2). На

Таблица 1

Влияние обработки расплава однополярным импульсным электрическим током на фазовый состав сплава АК5М2 по данным рентгеноструктурного анализа

Режимы обработки	Фазы*						
	Al _α (1)	Si (2)	β (3)	α (4)	тг (5)	θ (6)	Mg ₂ Si (7)
Исходное состояние	+	+	+	-	+	+	+
$j = 7 \text{ A/cm}^2$, $\nu = 700 \text{ Гц}$, $\tau = 6 \text{ с}$	+	+	-	+	+	+	+
$j = 7 \text{ A/cm}^2$, $\nu = 700 \text{ Гц}$, $\tau = 13 \text{ с}$	+	+	-	+	+	+	+

Примечание: *номер в скобках – обозначение фазы на дифрактограммах; наличие фазы – «+», отсутствие фазы – «-»

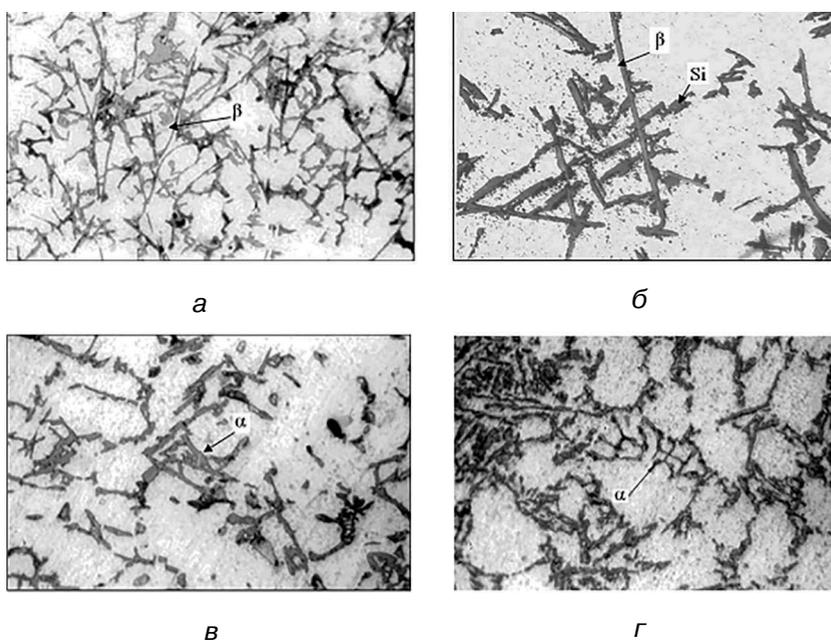


Рис. 3. Микроструктура сплава АК5М2 в исходном состоянии (а, б) и после обработки расплава однополярным импульсным электрическим током (в – $\nu = 700 \text{ Гц}$, $j = 7 \text{ A/cm}^2$; г – $\nu = 700 \text{ Гц}$, $j = 20 \text{ A/cm}^2$); а – $\times 200$; б – $\times 800$; в, г – $\times 400$

DTA-кривой при кристаллизации фиксируются три последовательных экзотермических пика, соответствующие твердому раствору Al_α (69,2 %), эвтектикам, в состав которых входят железосодержащие интерметаллиды (28,1 %), и эвтектикам, содержащим фазы θ-CuAl₂ и Mg₂Si (2,7 %). Интенсивность второго пика существенно меньше первого, что обусловлено значительной объемной долей первичных кристаллов твердого раствора алюминия в сплаве. Первый и второй пики соответствуют нескольким превращениям. На это указывают слабозаметные перегибы на нисходящей ветви этих пиков.

По данным закалочно-микроструктурного анализа (рис. 2), затвердевание сплава АК5М2 начинается с образования первичных кристаллов твердого раствора алю-

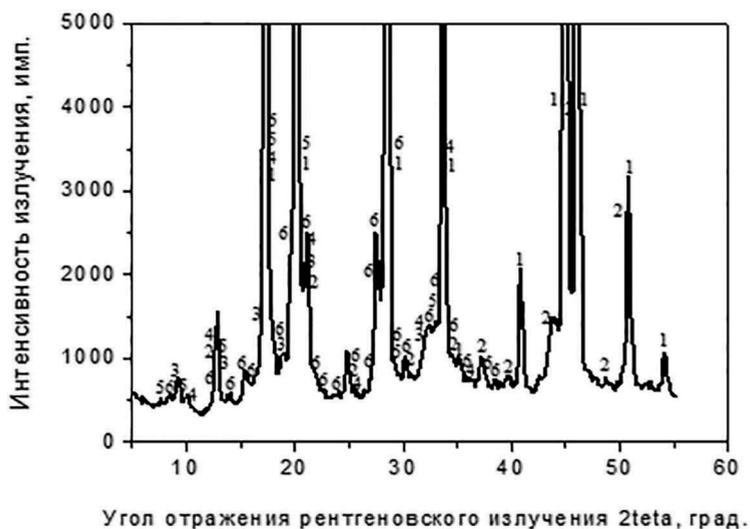


Рис. 4. Дифрактограмма исходного сплава АК5М2, полученная в $Mo-K_{\alpha}$ излучении: 1 – Al_{α} ; 2 – Si; 3 – $\theta-CuAl_2$; 4 – Mg_2Si ; 5 – $\beta-FeSiAl_5$; 6 – $\pi-FeMg_3Si_6Al_8$

Таблица 2

Влияние обработки расплава однополярным импульсным электрическим током на параметры кристаллизации сплава АК5М2 при скорости охлаждения 5 °С/мин

Режимы обработки	Температура ликвидус $T_L, ^\circ C$	Температура солидус $T_S, ^\circ C$	Интервал кристаллизации $\Delta T_{LS}, ^\circ C$	Время кристаллизации τ, c
Исходное состояние	629	502	127	2065
$j = 7 \text{ A/cm}^2, \nu = 700 \text{ Гц}, \tau = 6 \text{ c (2)}^*$	623	493	130	2107
$j = 7 \text{ A/cm}^2, \nu = 700 \text{ Гц}, \tau = 13 \text{ c (3)}^*$	626	496	130	2105

Примечание: *цифра в скобках – номер кривой DTA на рис. 7

миния (Al_{α}^1) (рис. 2, а). При понижении температуры до 600 °С, совпадающей с температурой перегиба на левой ветви первого максимума кривой DTA, появляется незначительное количество фазы $\alpha-(Fe, Mn, Cu)_3Si_2Al_{15}$ (далее – α), которая формируется в процессе эвтектической реакции: $Ж \rightarrow \alpha + Al_{\alpha}$ (рис. 2, б). Имея более сложную по сравнению с алюминиевым твердым раствором кристаллохимическую природу, тугоплавкая фаза α играет ведущую роль в ходе эвтектического превращения [13]. При достижении температуры 575 °С наблюдаются изменения в фазовом составе – появляются продукты эвтектического распада жидкости: $Ж \rightarrow \alpha + Si + Al_{\alpha}$ (рис. 5, в). Объемная доля α -фазы в исходном сплаве АК5М2 незначительная – 1,3 %, поэтому рентгеноструктурным анализом не обнаруживается (см. рис. 4). При температуре 550 °С образуется фаза $\beta-FeSiAl_5$ (далее – β), входящая в состав тройной эвтектики $\beta + Si + Al_{\alpha}$ (рис. 2, г), – основной структурной составляющей сплава АК5М2.

Ведущей фазой эвтектического распада жидкости $Ж \rightarrow \beta + Si + Al_{\alpha}$ является интерметаллид β (25,6 % Fe; 12,8 % Si – здесь и далее %мас.), имеющий моноклинную решетку с параметрами $a = b = 6,12 \text{ \AA}; c = 41,5 \text{ \AA}; \alpha = 91^\circ$. Следующее превращение связано с

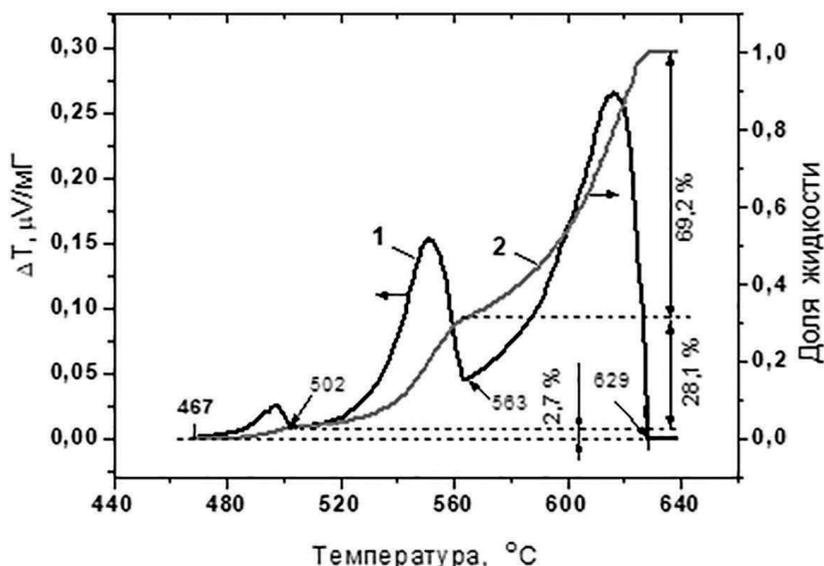


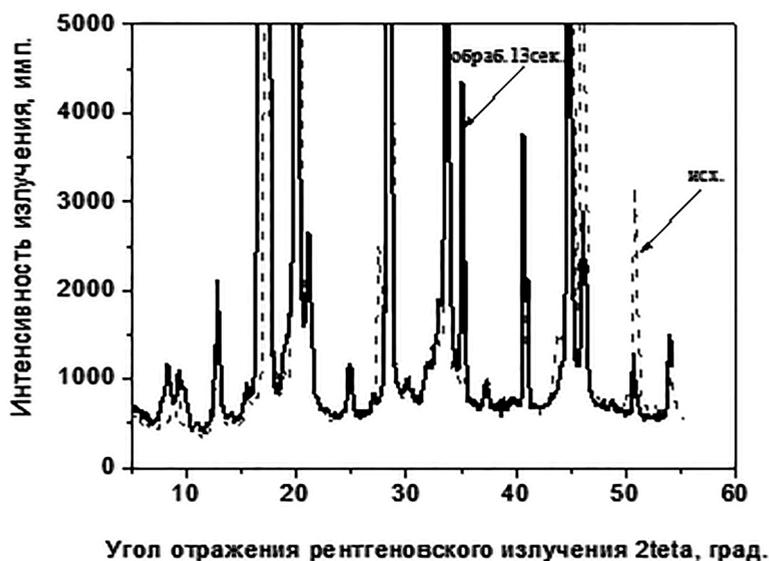
Рис. 5. Сигнал DTA исходного сплава АК5М2 при скорости охлаждения 5 °С / мин (1) и рассчитанная кривая изменения доли жидкости от температуры (2), полученная после интегрирования площади под кривой DTA при кристаллизации

формированием фазы π - $\text{FeMg}_3\text{Si}_6\text{Al}_8$ (далее – π) по перитектической реакции: $\text{Ж} + \beta \rightarrow \pi + \text{Si} + \text{Al}_\alpha$. Наиболее типичными низкотемпературными превращениями в интервале от 502 до 467 °С являются: $\text{Ж} \rightarrow \theta\text{-CuAl}_2 + \text{Si} + \text{Al}_\alpha$, $\text{Ж} \rightarrow \theta\text{-CuAl}_2 + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Si} + \text{Al}_\alpha$.

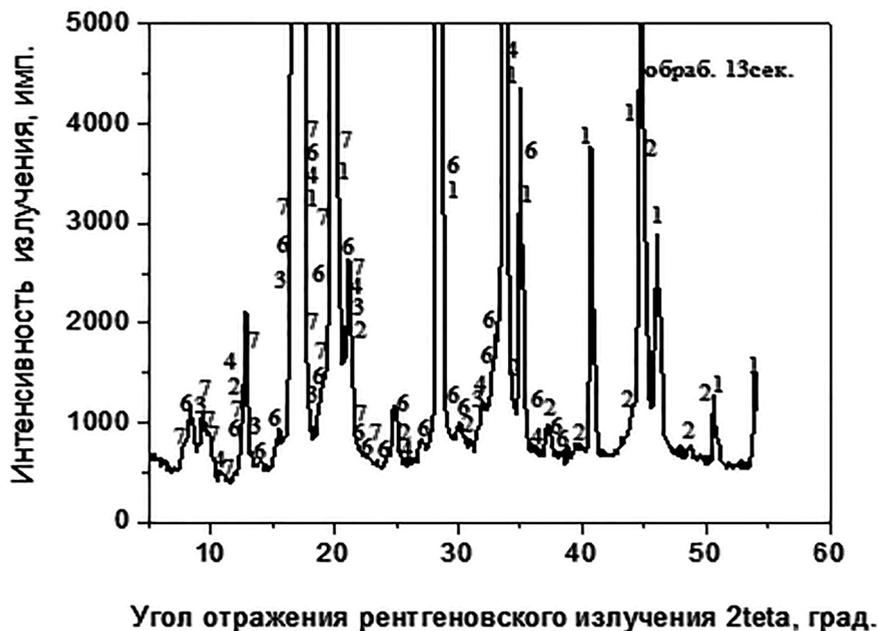
Обработка сплава АК5М2 в жидком состоянии однополярным импульсным электрическим током приводит к значительным изменениям в структурообразовании (см. рис. 3, в, г) и фазовом составе (рис. 6, см. табл. 1). Понижается температура начала фазовых превращений, увеличивается температурный интервал и время кристаллизации (рис. 7, см. табл. 2). В процессе формирования сплава подавляются эвтектические реакции распада жидкости $\text{Ж} \rightarrow \beta + \text{Al}_\alpha$ и $\text{Ж} \rightarrow \beta + \text{Si} + \text{Al}_\alpha$, стабилизируются превращения $\text{Ж} \rightarrow \alpha + \text{Al}_\alpha$ и $\text{Ж} \rightarrow \alpha + \text{Si} + \text{Al}_\alpha$ (рис. 8). В результате вместо иглоподобного интерметаллида β образуется разветвленная α -фаза, объемная доля которой растет с увеличением времени обработки с 6 до 13 сек (рис. 9). Подобная закономерность – замена иглоподобной фазы β на интерметаллид α разветвленной морфологии, наблюдается при повышении концентрации марганца в железосодержащих силуминах, когда соотношение $\text{Mn}:\text{Fe} \geq 0,4\text{--}0,8$ [14, 15].

Единого мнения о природе фазы α нет [1]. Х. Филлипс и Г. Фрагмен рассматривали ее как непрерывный ряд твердых растворов марганца в соединении Fe_2SiAl_8 (31,6 % Fe; 7,8 % Si), которое часто приводят в виде $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{Al}_{12}$ (30,7 % Fe; 10,2 % Si), имеющем гексагональную решетку с параметрами: $a = 12,3 \text{ \AA}$, $c = 26,3 \text{ \AA}$. С позиций К. Сана и Р. Ковачева, α -фаза – это твердый раствор железа в соединении $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ (26,3 % Mn; 8,9 % Si) с простой кубической решеткой, с пространственной группой атомов $Pm\bar{3}$ и параметром: $a = 12,65\text{--}12,68 \text{ \AA}$, в котором атомы марганца заменяются атомами железа (31 % Fe, 1,5 % Mn, 8 % Si). Данные рентгеноструктурного анализа сплава АК5М2, обработанного в жидком состоянии однополярным импульсным электрическим током, свидетельствуют (см. рис. 9), что кристаллографическая структура образовавшейся α -фазы соответствует интерметаллиду Fe_2SiAl_8 , что совпадает со взглядами Г. Филлипса и Г. Фрагмента [1].

Рентгеноспектральными исследованиями установлено, что в исследуемом сплаве фаза α имеет состав, %мас.: Fe – 20,05; Mn – 8,6; Cu – 2,47; Si – 9,01; Al – 60,03, а суммарное содержание железа, марганца и меди (31,12 %) практически соответствует содержанию железа в соединении Fe_2SiAl_8 (31,6 %) [1]. Учитывая результа-



а



б

Рис. 6. Сравнение дифрактограмм исходного сплава АК5М2 (---) и после прохождения через расплав однополярного импульсного электрического тока (—): $\nu = 700$ Гц, $j = 7$ А/см² (а) с расшифровкой фазового состава сплава АК5М2, обработанного в жидком состоянии электрическим током: 1 – Al_{α} ; 2 – Si; 3 – θ -CuAl₂; 4 – Mg₂Si; 6 – π -FeMg₃Si₆Al₈; 7 – Fe₂SiAl₈ (а) (б)

ты рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов, можно утверждать, что разветвленная железосодержащая фаза α , образовавшаяся после обработки расплава однополярным импульсным электрическим током, является твердым раствором марганца и меди на основе интерметаллида Fe₂SiAl₈, в котором часть атомов железа замещена атомами марганца и меди. По сравнению с фазой β , состав которой в исходном сплаве АК5М2, %мас.: Fe – 23,26; Mn – 1,48; Si – 16,89;

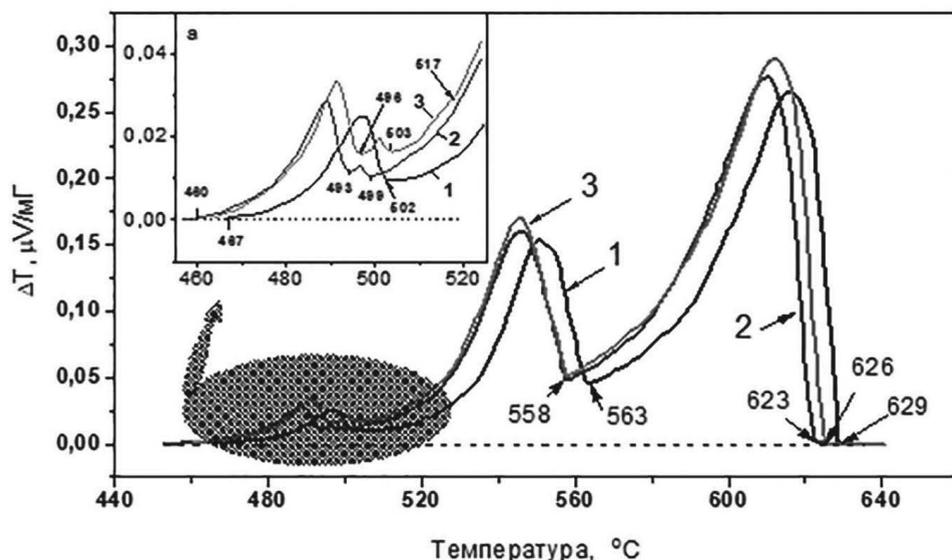


Рис. 7. Кривые DTA процесса кристаллизации исходного сплава АК5М2 (1) и обработанного в жидком состоянии однополярным импульсным электрическим током ($\nu = 700$ Гц, $j = 7$ А/см²) в течение 6 (2) и 13 сек (3)

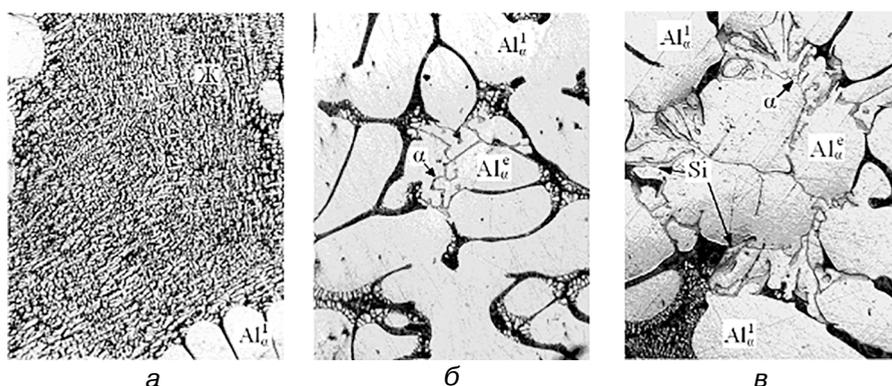


Рис. 8. Этапы формирования железосодержащих фаз в сплаве АК5М2, обработанном в жидком состоянии импульсным электрическим током ($\nu = 700$ Гц, $j = 7$ А/см², $\times 400$): а - $t_{\text{зак}} = 610$ °С, Ж \rightarrow Al_α; б - $t_{\text{зак}} = 590$ °С, Ж \rightarrow Al_α + α; в - $t_{\text{зак}} = 560$ °С, Ж \rightarrow Al_α + α + Si

Al – 58,36, интерметаллид α отличается строением кристаллической решетки, наличием растворенной меди и более высоким суммарным содержанием железа и марганца. По данным рентгеноспектральных исследований, состав фазы α переменный и не соответствует вышеуказанной формуле. В литературе эта фаза часто обозначается как α -(Fe,Mn)₃Si₂Al₁₅. В сложнoleгированных силуминах кроме меди в ней также растворяются никель, хром и др. [1].

Электрический ток изменяет свойства жидких силуминов [6–8], что обусловлено изменением ближнего порядка атомов, состава и размера кластеров и разупорядоченной зоны расплава [19]. В наибольшей степени ток воздействует на разупорядоченную зону, которая представляет собой микрообласти со статистическим распределением атомов Al, Si, Fe, Mn и других компонентов, входящих в состав сплава. Расчеты массопереноса атомов в расплавах трехкомпонентной системы Al–Si–Fe, выполненные по уравнению электродиффузии, полученному Михайловым В. А.

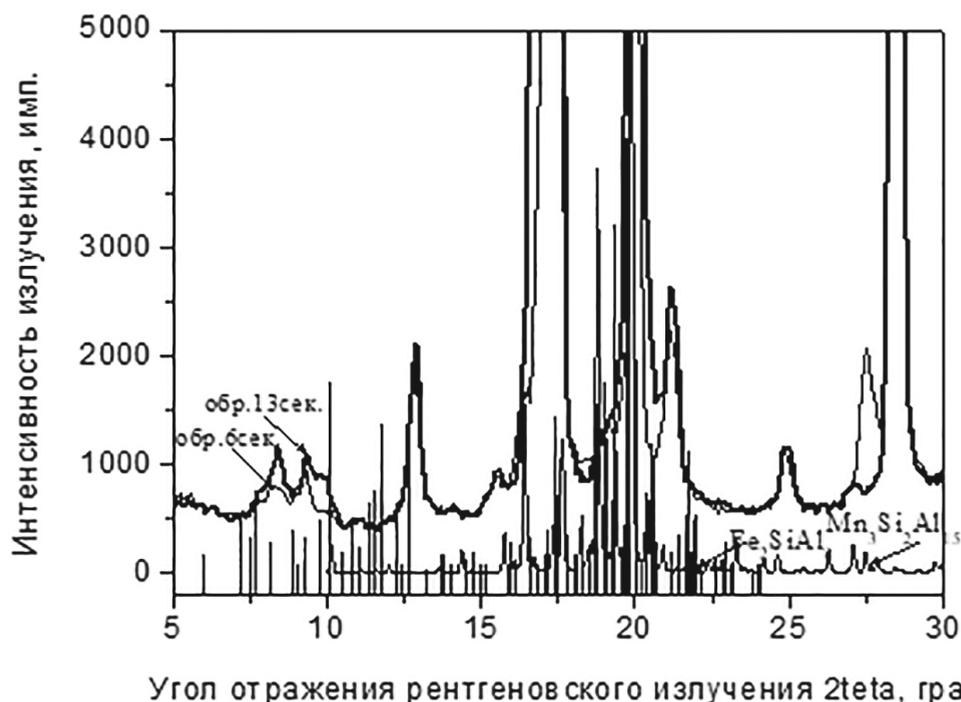


Рис. 9. Влияние времени обработки расплава импульсным электрическим током ($\nu = 700$ Гц, $j = 7$ А/см²) на характер дифрактограмм сплава АК5М2, полученных в $\text{Mo-K}\alpha$ излучении, с нанесенной дифрактограммой фазы $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ [16, 17]. Вертикальные линии соответствуют интенсивности и углам отражения от фазы Fe_2SiAl_8 [18]

и Богдановой Д. Д. [20], показали, что структурные изменения в расплаве, происходящие при прохождении электрического тока, связаны с явлением электропереноса, перераспределением атомов компонентов между разупорядоченной зоной и кластерами [21]. Используя теорию электропереноса [22], силу, действующую на ион i -сорта, можно определить по выражению:

$$F_i = (Z_i - \bar{Z}) \cdot \frac{\sigma_i}{\sigma} \cdot eE,$$

Таблица 3
Влияние обработки сплава АК5М2 в жидком состоянии импульсным электрическим током на параметры кристаллической решетки алюминия и кремния, размер областей когерентного рассеяния алюминия*

Режимы обработки	$a_{\text{Al}}, \text{ \AA}$	$a_{\text{Si}}, \text{ \AA}$	$L_{\text{cAl}}, \text{ \AA}$
Исходное состояние (1)	4,056	5,458	33,76
$j = 7$ А/см ² , $\nu = 700$ Гц, $\tau = 6$ с (2)	4,064	5,466	33,60
$j = 7$ А/см ² , $\nu = 700$ Гц, $\tau = 13$ с (3)	4,066	5,464	33,67

Примечание: *параметр кристаллической решетки твердого раствора алюминия (a_{Al}) определяли по линии отражения (331), кремния (a_{Si}) – по линиям отражения (111), (220), (422), что связано с небольшой интенсивностью линий Si на дифрактограмме при больших значениях углов отражения рентгеновского излучения 2 θ ; размер областей когерентного рассеяния (блоков) твердого раствора алюминия (L_{cAl}) рассчитывали по линии отражения (311); погрешность измерения a_{Al} и a_{Si} – $\pm 0,005 \text{ \AA}$

где Z_i – заряд иона i -сорта; \bar{Z} – средний заряд ионов системы; σ_i – сечение рассеяния иона i -сорта в металле; σ – среднее сечение рассеяния иона в металле; e – заряд электрона; E – напряженность электрического поля.

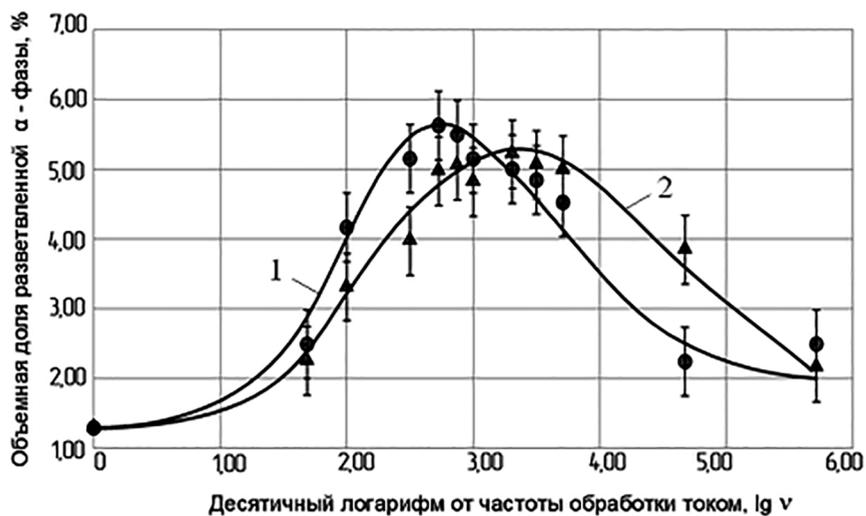
По расчетным данным, наибольшая сила воздействия электрического тока на ионы марганца и железа ($F_{Mn} = -6,1 \cdot eV$, $F_{Fe} = -5,9 \cdot eV$, $F_{Si} = -3,5 \cdot eV$, $F_{Ni} = -1,9 \cdot eV$, $F_{Mg} = +0,3 \cdot eV$, $F_{Cu} = +0,4 \cdot eV$, $F_{Al} = +1,9 \cdot eV$). Под влиянием электрического тока усиливается электроперенос атомов марганца и железа из разупорядоченной зоны к кластерам. Вследствие такого массообмена изменяется состав и ближний порядок атомов в кластерах. Кластеры, по составу близкие к интерметаллиду β , трансформируются в новые метастабильные ассоциации атомов с более высоким суммарным содержанием железа и марганца. Как следствие – изменение характера фазовых превращений при кристаллизации (см. рис. 8), в процессе которых образуется железосодержащая фаза α , характерная для сплавов с более высоким содержанием марганца и, соответственно, с более высоким, чем в исследуемом сплаве АК5М2, соотношением Mn:Fe ($> 0,35$) [14, 15].

Рентгеноструктурными исследованиями установлено (см. рис. 6), что обработка расплава электрическим током приводит не только к изменению фазового состава железосодержащих фаз, образующихся в высокотемпературной области кристаллизации, но и к изменению интенсивности линий отражения от других структурных составляющих, что свидетельствует о перераспределении химических элементов в сплаве. Уменьшается интенсивность интерференционных линий от твердого раствора алюминия, происходит их смещение в сторону меньших углов 2θ (см. рис. 6, а), что связано с изменением степени его пересыщения, увеличением параметра кристаллической решетки – a_{Al} (табл. 3). Уменьшается размер областей когерентного рассеяния (блоков) в алюминии – L_{cAl} . При этом, положение линий отражения от кристаллов кремния и параметр его кристаллической решетки (a_{Si}) остаются практически неизменными.

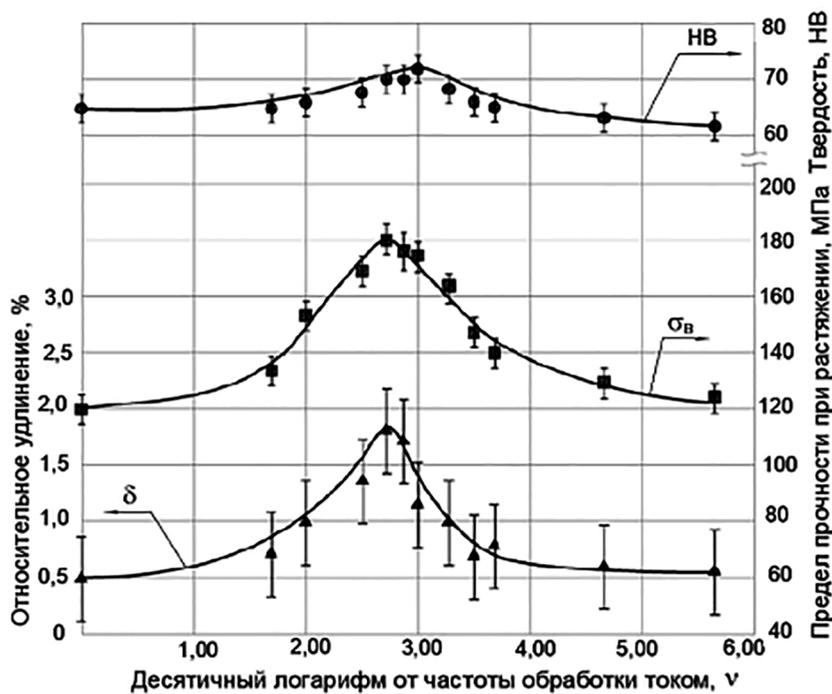
Уменьшается количество фазы $\tau\tau$ -FeMg₃Si₆Al₈, о чем свидетельствует снижение интенсивности линий отражения от этой фазы на дифрактограмме (см. рис. 4, б). В исходном сплаве АК5М2 она образуется по перитектической реакции с участием интерметаллида β . Отсутствие или незначительное количество этого интерметаллида после обработки расплава электрическим током исключает такой механизм формирования $\tau\tau$ -фазы. Учитывая появление на кривых DTA нового экзотермического пика в области температур от 499 до 493 °С при обработке расплава импульсным электрическим током в течение 6 сек и в интервале температур от 503 до 496 °С – при воздействии на расплав электрическим током в течение 13 сек (см. рис. 7, вставка а), можно считать, что, подобно сплаву АК9М2 [12], $\tau\tau$ -фаза в сплаве АК5М2 после обработки его в жидком состоянии электрическим током образуется по эвтектической реакции: $Z \rightarrow Mg_2Si + \tau\tau + Si + Al_{\alpha}$. Последний экзотермический пик на кривых DTA сплавов, обработанных в жидком состоянии электрическим током (см. рис. 7), как в случае с исходным сплавом АК5М2, связан с эвтектическими превращениями, в процессе которых формируются фаза θ -CuAl₂ и Mg₂Si.

Подобно зависимости морфологии железосодержащих фаз от концентрации марганца [14, 15], соотношение иглоподобных (β) и разветвленных (α) фаз в сплаве после жидкофазного воздействия электрическим током определяется режимами обработки (рис. 10, а).

Увеличение частоты однополярного импульсного электрического тока с 300 до 1000 Гц при его плотности 7 А/см² сопровождается ростом объемной доли фазы α . При увеличении плотности электрического тока до 20 А/см² наибольшее количество α -фазы образуется при более высоких значениях его частоты – от 1000 до 5000 Гц. При этом наблюдается практически полная корреляция характера изменения объемной доли разветвленного интерметаллида α и механических характеристик сплава (σ_b , HB , δ) (см. рис. 10, б). Изменение частоты импульсов электрического тока от 300 до 1000 Гц сопровождается почти четырехкратным, по сравнению с исходным



а



б

Рис. 10. Зависимость объемной доли разветвленной железосодержащей α-фазы от частоты обработки расплава однополярным импульсным электрическим током: 1 – 7; 2 – 20 А/см² (а) и механических свойств сплава АК5М2 от частоты обработки расплава импульсным электрическим током плотностью 7 А/см² (б)

сплавом, увеличением объемной доли α-фазы. В результате таких структурных изменений временное сопротивление разрыву сплава АК5М2 повышается почти на 50 %, твердость *НВ* – на 15 %, относительное удлинение – в 3,6 раза (см. рис. 10, б).

Наиболее эффективными параметрами обработки жидкого сплава АК5М2 однополярным импульсным электрическим током являются: $\nu = 500$ Гц, $j = 7$ А/см². При этом механические свойства вторичного сплава АК5М2 приближаются к свойствам промышленных силуминов АК5М (АЛ5), АК5Мч (АЛ5-1), АК6М2, изготавливаемых из

первичных материалов [12], которые вместе со сплавом АК5М2 относятся к группе малокремнистых медистых силуминов (ДСТУ 2839-94).

Таким образом, полученные результаты теоретических и экспериментальных исследований свидетельствуют о взаимосвязи структуры и свойств исследованного сплава АК5М2 в жидком и твердом состояниях и раскрывают перспективы создания научно обоснованных технологических процессов управления качеством промышленных алюминий-кремниевых сплавов внепечной обработки расплава однополярным импульсным электрическим током.

Выводы

- Основной железосодержащей фазой сплава АК5М2, выплавляемого из лома и отходов, является интерметаллид β -FeSiAl₅, образующийся в высокотемпературной области кристаллизации по эвтектическим реакциям: $Ж \rightarrow \beta + Al_{\alpha}$ и $Ж \rightarrow \beta + Si + Al_{\alpha}$. Игольчатые кристаллы β -фазы являются концентраторами напряжений, приводят к хрупкому разрушению, отрицательно влияют на прочность и пластичность.

- Обработка расплава однополярным импульсным электрическим током приводит к подавлению реакции распада жидкости с образованием фазы β при кристаллизации, стабилизации эвтектических превращений, в процессе которых формируется разветвленный интерметаллид α . Армирование мягкой алюминиевой матрицы тугоплавкой разветвленной фазой способствует повышению механических свойств.

- Предложен механизм влияния электрического тока на структурообразование и морфологию железосодержащих фаз, который заключается в изменении строения расплава при электропереносе, перераспределении атомов компонентов между разупорядоченной зоной расплава и кластерами. В процессе такого массообмена изменяется состав и ближний порядок атомов в железосодержащих кластерах, вследствие чего при кристаллизации вместо игольчатой фазы β образуется интерметаллид α разветвленной морфологии с более высоким содержанием железа, марганца и меди в ней.

- Получено экспериментальное подтверждение, что α -фаза в сплаве АК5М2, которая в литературе традиционно обозначается как α -(Fe,Mn,Cu)₃Si₂Al₁₅ (или α -(Fe, Mn)₃Si₂Al₁₅) – это твердый раствор марганца и меди на основе соединения Fe₂SiAl₈ с гексагональной решеткой. Состав фазы α переменный и не соответствует вышеуказанным формулам. В сложнелегированных силуминах кроме меди в ней также растворяются никель, хром и др.

- Установлена зависимость морфологии железосодержащих фаз во вторичном сплаве АК5М2 от режимов обработки расплава однополярным импульсным электрическим током и их взаимосвязь с механическими свойствами. Наиболее высокий комплекс механических характеристик наблюдается в сплавах с максимальной объемной долей фаз с разветвленной морфологией. Определены технологические параметры воздействия электрического тока, обеспечивающие получение в сплаве АК5М2 уровня свойств, соответствующих сплавам-аналогам, выплавляемым из первичных металлов.

Список литературы

1. Мондольфо Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. – Москва: Металлургия, 1979. – 640 с.
2. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкости. – Киев: изд. АН УССР, 1956. – 566 с.
3. Belov N. A., Aksenov A. A., Eskin D. G. Iron in aluminium alloys. – London: Taylor&Francis, 2002. – 360 p.
4. Пригунова А. Г., Петров С. С. Будова металевих розплавів і її взаємозв'язок з твердим станом // Металознавство та обробка металів. – 2016. – № 2. – С. 17–29.
5. Muratov O. S., Roik O. S., Kazimirov V. P., Nosenko V. K., Zelinskaya G. M. X-ray diffraction studies of the liquid and melt-spun Al–Co–Si alloys // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2014. – Vol. 401. – pp. 44–49.
6. Таран Ю. Н., Пригунова А. Г., Замятин В. М., Бельков И. Л., Насыйров Я. А., Петров С. С.

- Влияние внешних воздействий на характер политерм вязкости жидких сложнелегированных силуминов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1987. – № 4. – С. 82–85.
7. Петров С. С., Пригунова А. Г., Пригунов С. В., Ключник Д. М. Структурные и фазовые превращения в силуминах под воздействием жидкофазной обработки электрическим током // Металлофизика и новейшие технологии. – 2008. – Т. 30. – № 8. – С. 1129–1137.
 8. Петров С. С., Пригунова А. Г., Пригунов С. В., Ключник Д. М. Структура заэвтектических силуминов при модифицировании расплавов электрическим током // Металлознавство та термічна обробка металів. – 2007. – № 1. – С. 53–61.
 9. Xu G., Zheng J., Liu Y., Cui J. Effect of electric current on the cast microstructure of Al-Si alloy // China Foundry. – 2005. – Vol. 2. – № 3. – pp. 171–175.
 10. Ivanov A. V., Sinchuk A. V., Bogoslavskaya A. S. A Study of the electromagnetic and hydrodynamic apocesses in a liquid-metal conductor exposed to current pulses // Surface engineering and applied electrochemistry. – 2011. – Vol. 47. – № 1. – pp. 28–34.
 11. Патент на винахід № 101208, МПК В22Д 1/00, С22В 9/00, С22F 3/00 Україна. Спосіб виробництва силумінів / С.С. Петров, С.В. Пригунов, А.Г. Пригунова, Д.М. Ключник, заявл. 11.02.2011, опубл. 11.03.2013, Бюл. № 5. – 8с.: ил.
 12. Пригунова А. Г., Белов Н. А., Таран Ю. Н., Золоторевский В. С., Напалков В. И., Петров С. С. Силумины. Атлас микроструктур и фрактограмм промышленных сплавов: Справ. изд. – Москва: МИСиС, 1996. – 175 с.
 13. Таран Ю. Н., Мазур В. И. Структура эвтектических сплавов. – Москва: Металлургия, 1978. – 312 с.
 14. Пригунова А. Г. Повышение прочности и пластичности вторичных силуминов микродобавками // Металлофизика и новейшие технологии. – 1998. – Т. 20. – № 10. – С. 43–49.
 15. Пригунова А. Г. Механизм нейтрализации вредного влияния железа в силуминах микродобавками марганца и хрома // Металлофизика и новейшие технологии. – 1998. – Т. 20. – № 12. – С. 59–68.
 16. Sugiyama K., Kaji N., Hiraga K. Re-Refinement of α -(AlMnSi) // Acta Crystallographica. – 1998. – Vol. 54. – pp. 445–447.
 17. Cooper M., Robinson K. The crystal structure of the ternary alloy α (Al-Mn-Si) // Acta Crystallographica. – 1966. – Vol. 20. – pp. 614–617.
 18. Griger A. Powder diffraction data for the alphaH Intermetallic phases with slight variation in composition in the system Al-Fe-Si // Powder Diffraction. – 1987. – Vol. 2. – № 1. – pp. 31–37.
 19. Таран Ю. Н., Пригунова А. Г., Гальчак В. П., Петров С. С., Бельков И. Л. Влияние электрического тока на структурные превращения в сложнелегированных алюминий-кремниевых расплавах // Расплавы. – 1987. – Т. 1. – Вып. 4. – С. 111–115.
 20. Михайлов В. А., Богданова Д. Д. Электроперенос в жидких металлах. Теория и приложения. – Новосибирск: Наука, 1978. – 224 с.
 21. Петров С. С., Пригунова А. Г., Пригунов С. В. К вопросу о механизме модифицирования силуминов обработкой расплавов электрическим током // Металлознавство та термічна обробка металів. – 2007. – № 4. – С. 26–35.
 22. Харьков Е. И., Лысов В. И., Федоров В. Е. Физика жидких металлов. – Киев: Вища школа, 1979. – 247 с.

Поступила 30.05.2019

References

1. Mondolfo, L. F. (1979) Aluminum alloys: structure and properties. Moscow: Metallurgiya, 640 p. [in Russian].
2. Danilov, V. I. (1956) Structure and crystallization of liquids. Kiev, ed. Acad. of Sci. of USSR, 566 p. [in Russian].
3. Belov, N. A., Aksenov, A. A., Eskin, D. (2002) Iron in aluminium alloys. London: Taylor Francis, 360 p. [in Russian].
4. Prigunova, A. G., Petrov, S. S. (2016) The structure of metal melts and its relationship with the solid state. Metalloznavstvo i termicheskaya obrabotka metallov, no. 2, pp. 17–29 [in Ukrainian].
5. Muratov, O. S., Roik, O. S., Kazimirov, V. P., Nosenko, V. K., Zelinskaya, G. M. (2014) X-ray diffraction studies of the liquid and melt-spun Al-Co-Si alloys. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 401, pp. 44–49 [in English].

6. Taran, Yu. N., Prigunova, A. G., Zamyatin, V. M., Belkov, I. L., Nasyrov, Ya. A., Petrov, S. S. (1987) The influence of external influences on the character viscosity of liquid complex-alloyed silumins. *Izvestia universities. Non-ferrous metallurgy*, no. 4, pp. 82–85 [in Russian].
7. Petrov, S. S., Prigunova, A. G., Prigunov, S. V., Klyuchnik, D. M. (2008) Structural and phase transformations in silumins under the influence of liquid-phase electric current processing. *Metallofizika I noveishie tekhnologii*, Vol. 30, no. 8, pp. 1129–1137 [in Russian].
8. Petrov, S.S., Prigunova, A.G., Prigunov, S. V., Klyuchnik, D. M. (2007) The structure of hypereutectic silumins for modifying melts with electric current. *Metalloznavstvo i termicheskaya obrabotka metallov*, no.1, pp. 53–61 [in Russian].
9. Xu, G., Zheng, J., Liu, Y., and Cui, J. (2005) Effect of electric current on the cast microstructure of Al-Si alloy. *China Foundry*, Vol. 2, no. 3, pp. 171–175 [in English].
10. Ivanov, A. V., Sinchuk, A. V. and Bogoslavskaya, A. S. (2011) A study of the electromagnetic and hydrodynamic processes in a liquid-metal conductor exposed to current pulses. *Surface engineering and applied electrochemistry*, Vol. 47, no. 1, pp. 28–34 [in English].
11. Pat. 101208 UA. B22 D1/00, C22B 9/00, C22F 3/0 (2013) Petrov S.S., Prigunov S.V., Prigunova A.G., Klyuchnik D.M. Method of silumins production (Bull. no. 5, 11.03.2013). [in Ukrainian].
12. Prigunova, A. G., Belov, N. A., Taran, Yu. N., Zolotarevsky, V. S., Napalkov, V. I., Petrov, S. S. (1996) Silumins. Atlas of microstructures and fractograms of industrial alloys. Ref. Ed. Moscow: MISiS, 175 p. [in Russian].
13. Taran, Yu. N., Mazur, V. I. (1978) Structure of eutectic alloys. Moscow: Metallurgiya: 312 p. [in Russian].
14. Prigunova, A. G. (1998) Increasing the strength and plasticity of secondary silumins with micro-additives. *Metallofizika i noveyshiye tekhnologii*, Vol. 20, no.10, pp. 43–49 [in Russian].
15. Prigunova, A. G. (1998) The mechanism of neutralization of the harmful effect of iron in silumins by microadditions of manganese and chromium. *Metallofizika i noveyshiye tekhnologii*, Vol. 20, no. 12, pp. 59–68 [in Russian].
16. Sugiyama, K., Kaji, N., Hiraga, K. (1998) Re-Refinement of α -(AlMnSi). *Acta Crystallographica C*, Vol. 54, pp. 445–447 [in English].
17. Cooper, M., Robinson, K. (1966) The crystal structure of the ternary alloy α (AlMnSi). *Acta Crystallographica*, Vol. 20, pp. 614–617[in English].
18. Griger, A. (1987) Powder diffraction data for the alphas Intermetallic phases with slight variation in composition in the system Al-Fe-Si, *Powder Diffraction*, Vol. 2, no 1, pp. 31–37[in English].
19. Taran, Yu. N., Prigunova, A. G., Galchak, V. P., Petrov, S. S., Belkov, I. L. (1987) Influence of electric current on structural transformations in complex-alloyed aluminum-silicon melts. *Raspavy*, Vol.1, no. 4, pp. 111–115 [in Russian].
20. Mikhailov, V. A., Bogdanova, D. D. (1978) Electric transport in liquid metals. Theory and applications. Novosibirsk: Nauka, 224 p. [in Russian].
21. Petrov, S. S., Prigunova, A. G., Prigunov, S. V. (2007) On the issue of the mechanism of modifying silumins by treating melts with electric current. *Metalloznavstvo i termicheskaya obrabotka metallov*, no. 4, pp. 26–35 [in Russian].
22. Kharkov, E.I., Lysov, V. I., Fedorov, V. E. (1979) Physics of liquid metals. Kiev: Vishcha shkola, 247 p. [in Russian].

Received 30.05.2019

А. Г. Пригунова, д-р техн. наук, ст. наук. співр., зав. відділом,
e-mail: adel_nayka@ukr.net

Г. М. Зелінська *, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співр.,
e-mail: galinazelinskaya1946@gmail.com

М. В. Кошелєв, наук. співр., e-mail: silica-lum@ukr.net

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

* Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ

**ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ТА ЕВОЛЮЦІЯ СТРУКТУРИ
ЗАЛІЗОВІСНИХ ФАЗ СПЛАВУ АК5М2 ПРИ ОБРОБЛЕННІ РОЗПЛАВУ
ІМПУЛЬСНИМ ЕЛЕКТРИЧНИМ СТРУМОМ**

У роботі досліджено закономірності структуроутворення доєвтектичного сплаву АК5М2 після проходження однополярного імпульсного електричного струму через розплав. Показано, що оброблення розплаву електричним струмом призводить до зміни характеру фазових перетворень при кристалізації, утворенню евтектик, до складу яких замість залізовмісної голкоподібної фази $\beta\text{-FeSiAl}_5$ входить розгалужений інтерметалід $\alpha\text{-(Fe, Mn, Cu)}_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$. Встановлено залежність морфології залізовмісних фаз від параметрів оброблення електричним струмом і їх взаємозв'язок з механічними властивостями. Визначено кристалографічну структуру інтерметаліду $\alpha\text{-(Fe, Mn, Cu)}_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$, що утворюється за евтектичними реакціями розпаду рідини за участю твердих розчинів алюмінію та кремнію. Теоретичними розрахунками показано, що структурні зміни в розплаві, що відбуваються при проходженні електричного струму, пов'язані з явищем електропереносу, перерозподілом атомів компонентів між розупорядкованою зоною і кластерами. Це призводить до зміни складу і ближнього порядку атомів у залізовмісних кластерах, зміни структури і морфології залізовмісних фаз при кристалізації, що обумовлює підвищення механічних властивостей вторинного сплаву АК5М2 до рівня аналогів, виплавлених з первинних металів.

Ключові слова: залізовмісна фаза, морфологія, фазові перетворення, механічні властивості, однополярний імпульсний електричний струм.

A. G. Prigunova, Doctor of Engineering Sciences, Senior Researcher, Head of Department, e-mail: adel_nayka@ukr.net

G. M. Zelinskaya*, Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Senior Researcher, e-mail: galinazelinskaya1946@gmail.com

M. V. Koshelev, Researcher, e-mail: silica-lum@ukr.net

Physico-Technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine, Kiev

*G. V. Kurdymov Institute for Metal Physics of the NAS of Ukraine, Kiev

FEATURES OF CRYSTALLIZATION AND EVOLUTION OF THE STRUCTURE OF THE IRON-CONTAINING PHASES OF AK5M2 ALLOY PROCESSING BY PULSED ELECTRIC CURRENT IN LIQUID STATE

In this work, we investigated the structure formation of the AK5M2 (A319) hypoeutectic alloy after passing the unipolar pulsed electric current through the melt. It is shown that the treatment of the melt with electric current leads to a change in the nature of phase transformations during crystallization, the formation of eutectics, which instead of the iron containing needle-like $\beta\text{-FeSiAl}_5$ phase contains a branched $\alpha\text{-(Fe, Mn, Cu)}_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ intermetallic phase. The dependence of the morphology of the iron-containing phases on the parameters of treatment with electric current and their relationship with mechanical properties is established. The crystallographic structure of the intermetallic $\alpha\text{-(Fe, Mn, Cu)}_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ phase formed by eutectic reactions of liquid disintegration involving a solid solution of aluminum and silicon, is determined. Theoretical calculations have shown that the structural changes in the melt that occur during the passage of electric current are associated with the phenomenon of electric transfer, the redistribution of the atoms of the components between the disordered zone and the clusters. This leads to a change in the composition and short-range order of atoms in iron-containing clusters, a change in the structure and morphology of iron-containing phases during crystallization, which causes an increase in the mechanical properties of the secondary alloy AK5M2 to the level of analogs smelted from primary metals.

Keywords: iron-containing phase, morphology, phase transformations, mechanical properties, unipolar pulsed electric current.