

УДК 669.715:536.46:539.24/.27

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

В. І. Белік, канд. техн. наук, ст. наук. співр, e-mail: belikvi@ukr.net

Л. К. Шеневідько, наук. співр., e-mail: onml@ukr.net

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

Фізико-технологічний інститут металів і сплавів НАН України (Київ, Україна)

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ МЕТОДОМ ГАРТУВАЛЬНО-МІКРОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ

Вивчення механізму фазових перетворень при формуванні структури металів і сплавів є перспективним напрямком удосконалення відомих і розробки нових матеріалів. Це обумовлює необхідність розширення методичних і експериментальних можливостей їх дослідження. Методи металографічного аналізу, що широко використовуються, дозволяють отримувати інформацію про структурні особливості сплавів. Разом з тим, визначити механізм утворення фаз по мікроструктурі повністю затверділих зразків є досить проблематичним. Основним інструментом аналізу і прогнозування структури при зміні температури і складу сплавів є діаграми фазових рівноваг. Однак вони не можуть бути застосованими до опису кінетики фазових переходів. У роботі розглянуто методичні особливості розробленого способу, гартівно-мікроструктурного аналізу, що дозволяє дослідити етапи і характер фазових перетворень при кристалізації, незалежно від ступеня метастабільності системи. В його основі високошвидкісне гартування від температур фазових перетворень, визначених методом ДТА. Експериментально встановлено, що швидкості охолодження $(1,8-3,7) \times 10^3$ °C/с, які реалізуються при використанні методу «стоп-гартування», пригнічують або значимо обмежують дифузійний перерозподіл елементів у процесі охолодження. Це дозволяє ефективно використовувати запропонований метод аналізу для вивчення особливостей фазових перетворень при кристалізації, обумовлених зміною хімічного складу, впливом різних зовнішніх факторів, зокрема, обробкою розплаву електричним струмом.

Ключові слова: алюміній-кремнієві сплави, кристалізація, фазові перетворення, гартування, швидкість охолодження.

Фазові перетворення при кристалізації є основоположними в процесі формування структури металів і сплавів. Вивчення механізму їх реалізації дозволяє встановити раніше невідомі кристалохімічні закономірності, теоретично обґрунтувати вибір легуючих і модифікуючих елементів, гранично допустимі концентрації домішок, розкрити природу їх впливу на властивості, показати найбільш раціональні шляхи удосконалення відомих і розроблення нових функціональних і конструкційних матеріалів [1]. Тому розширення методичних і експериментальних можливостей дослідження фазових переходів в алюмінієво-кремнієвих сплавах має як наукове, так і прикладне значення.

Методом дослідження металів і сплавів, який найбільш широко використовується в практичному металознавстві, є металографічний аналіз, який дозволяє отримувати інформацію про кількість і розмір фаз, їх морфологію, характер розподілу та ін. [2]. Проте достовірно встановити типи фазових перетворень (первинна, евтектична кристалізація тощо), в процесі яких сформувалася структура, визначити механізм утворення фаз по мікроструктурі повністю затверділих зразків є дуже проблематичним. Зокрема, це відноситься до фаз, що утворюються по перитектичній реакції. Якщо в умовах рівноважної кристалізації здійснюється перитектичне перетворення: $L + \beta \rightarrow \alpha$, де L – рідина, проміжна фаза β в структурі відсутня. Взаємодіючи з розплавом (L), вона розчиняється з утворенням фази α . При зміні умов кристалізації (швидкості, тиску та ін.) перитектична реакція повністю не завершується, і в структурі з'являється інтерметалід β . Проте аби визначити природу фаз, які утворилися в цьому випадку, виникають певні труднощі.

Поширеним методом аналізу і прогнозування структури при зміні температури і складу сплавів є діаграми фазових рівноваг, які відображають стан системи при її мінімальній вільній енергії [1, 3, 4]. Побудова таких діаграм здійснюється при дуже повільних швидкостях нагріву або охолодження, переважно нагріву [4]. Температурні інтервали фазових перетворень, які супроводжуються зміною балансу енергії в системі, визначаються методом термічного аналізу [5].

В умовах реального виробництва, а також при фізико-хімічних діях на сплави, утворюються метастабільні структури, які не описуються діаграмами рівноважного стану. Тому застосування їх для прогнозування процесів утворення або розчинення фаз при нерівноважній кристалізації є некоректним, оскільки з точки зору термодинаміки рівноважного стану діаграми фазових рівноваг принципово не можуть бути використаними для описання кінетики фазових переходів [4]. За цих обставин аналіз фазових перетворень можливий лише на принципах узагальнення понять класичної термодинаміки з відомими закономірностями незворотних процесів [6].

Нові можливості забезпечує високотемпературний гарт [7–9]. Охолодження з рідкого або двофазного станів зі швидкостями, що перевищують 10^3 – 10^6 °C/с, широко використовується для визначення параметрів кластерної структури розплавів [10], побудови метастабільних діаграм стану [11], отримання дрібнокристалічних, наноструктурних і аморфних матеріалів [12–14]. Нерідко гарт зразків здійснюється в процесі спрямованої кристалізації [15], що дозволяє за структурою зони переходу з рідкого стану до твердого описати процеси, які відбуваються при кристалізації. Ефективною з точки зору дослідження фазових перетворень є гарт від температур, що знаходяться в області, обмеженій ліквідусом і солідусом [8, 16]. Перспективними є також способи гартування з високотемпературного стану в процесі безперервного охолодження, швидкість якого може задаватися в досить широкому діапазоні [17]. Проведення таких досліджень вимагає вельми складного експериментального обладнання [17, 18]. Проте його використання виправдовується цінністю одержуваної інформації [19, 20], що дозволяє з досить високою точністю моделювати реальні процеси при кристалізації.

У даній роботі для вивчення мікроскопічної кінетики складних фазових перетворень і морфології фаз на різних етапах кристалізації алюмінієвих сплавів пропонується метод гартівно-мікроструктурного аналізу [21, 22], нерідко званий «стоп-гартуванням» [17], у якому високошвидкісний гарт використано як інструмент фіксації фаз, що утворюються при заданій температурі рідко-твердого стану. В основі методу – аналіз фазових переходів на принципах термодинаміки незворотних процесів, що базуються на уявленнях про локальну рівновагу. Оскільки час встановлення термодинамічної рівноваги пропорційний збільшенню розміру системи, можна вважати, що в мікроскопічних об'ємах рівновага встановлюється значно швидше, ніж у цілому в усій системі. Попри те, що система не знаходиться в рівновазі, в її невеликих локалізованих об'ємах рівновага вже встановилася при певних параметрах: температурі, тиску, хімічному потенціалі атомів компонентів [4]. Тому розроблений спосіб [21], що реалізується

з використанням пристрою [22], дозволяє досліджувати процеси формування фаз при кристалізації алюмінієвих сплавів, незалежно від ступеня їх метастабільності.

Суть методу [21] полягає в нагріванні зразка до температур вище температури плавлення, з наступною контрольованою швидкістю охолодження до температур інтервалу кристалізації, визначеного за даними термічного аналізу, ізотермічний витримці в рідко-твердому стані при температурі фазового перетворення і гартуванні зі швидкістю не меншою ніж $10^3\text{--}10^4$ °C/с, з заключним етапом мікроструктурного аналізу отриманих зразків.

Експериментальний пристрій [22] (рис. 1) являє собою горизонтальну електричну піч опору, що складається з циліндричного корпусу 1, теплоізоляційного наповнювача 2, нагрівача 3, робочої камери у вигляді вогнетривкої прохідної труби 4, встановленої співвісно з корпусом 1, кришок 5 і системи вимірювання і управління температурою печі і зразка 6, 7. Порожнина вогнетривкої труби 4 робочої камери з'єднана з навколишнім середовищем вертикальним отвором-шлюзом 9, який проходить униз через теплоізоляційний наповнювач, корпус печі і закривається кришкою 10. У верхній частині вертикальний отвір-шлюз 9 входить у горизонтальний отвір вогнетривкої труби 4, що знаходиться в ізотермічній зоні нагрівання. Під отвором-шлюзом 9 з кришкою співвісно розташований модуль охолодження 12, призначений для забезпечення гарту зі швидкостями, що дозволяють придушувати дифузійні процеси перерозподілу атомів хімічних елементів при охолодженні, в ідеалі – досягти бездифузійної кристалізації.

Згідно [23] в процесі кристалізації дифузія у твердій фазі повністю пригнічується при швидкостях охолодження в діапазоні від градусів за хвилину до сотень градусів у секунду, в рідкій – при швидкостях охолодження не менших $10^2\text{--}10^6$ °C/с, залежно від складу сплаву [23–26]. Однак у всіх випадках ці дані є оціночними, отриманими розрахунковим шляхом [26].

Мета роботи – проведення експериментальних досліджень по встановленню реальних швидкостей охолодження, достатніх для фіксації структури високотемпературного стану при використанні розробленого методу гартівно-мікроструктурного аналізу [21], з демонстрацією його можливостей для дослідження фазових перетворень в алюмінієво-кремнієвих сплавах у процесі кристалізації.

Швидкості охолодження, які реалізуються в модулі охолодження [22] (див. рис.1, позиція 12), заповненого водою, визначали на зразках вагою близько 0,2 г, отриманих з алюмінієвих гранул. Невеликий об'єм зразка та ізотермічна витримка

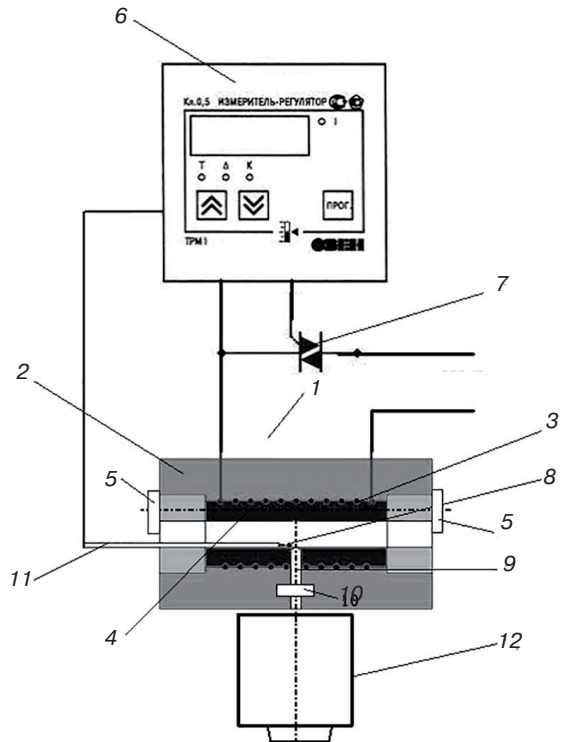


Рис. 1. Схема пристрою для дослідження фазових перетворень і морфології фаз у процесі кристалізації [22]: 1 – корпус горизонтальної електричної печі опору; 2 – теплоізоляційний наповнювач; 3 – нагрівач; 4 – робоча камера електричної печі опору у вигляді вогнетривкої труби; 5 – кришки; 6 – вимірник-регулятор температури; 7 – трансформатор; 8 – дослідний зразок; 9 – вертикальний отвір-шлюз; 10 – кришка отвору шлюзу; 11 – термопара-штовхальник зразка; 12 – модуль охолодження

протягом 3–5 хв. забезпечували рівномірність його нагрівання і відсутність градієнта температур по перетину. Для визначення параметрів тверднення всередину зразка поміщали спай термопари марки хромель-алюмель (ХА). Потім зразок нагрівали в печі до заданої температури, виймали і поміщали у воду, записуючи температурну криву охолодження з частотою 12 вимірювань у секунду.

Зразки з вбудованими термопарами отримували двома способами. По першому з них, гранулу поділяли надвоє, кожну частину розклепували до утворення пластини товщиною приблизно 1,5 мм і згинали вдвічі. Розміщення спаю термопари всередині зразка здійснювали наступним чином: з кінців дроту, які виходять із соломки термопари, шляхом їх скручування формували кільце діаметром 5–6 мм, після чого скрутку зі спаєм, довжина якої складала $1/2$ радіуса кільця, відгинали, розміщуючи спай в центрі кільця (рис. 2, а). Кільце зі спаєм розміщали поміж алюмінієвими пластинами і опресовували, після чого зразок розплавляли. Новоутворена крапля, завдяки силам поверхневого натягу і міцності оксидної плівки, утримувалася на спаю термопари. Разом з тим, у ході експериментів з'ясувалося, що описаний спосіб кріплення термопари до зразка недостатньо надійний. У ряді випадків, при перенесенні термопари з печі в ємність з водою, крапля відірвалася. Тому в другому способі надійність кріплення збільшували, обплітаючи зразок дротом у вигляді «кошика», прикріпленого до соломки термопари (рис. 2, б).

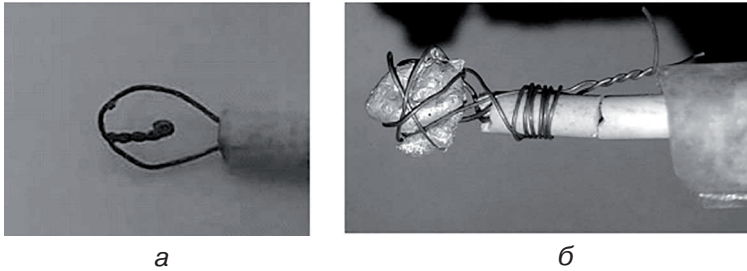


Рис. 2. Способи кріплення досліджуваного зразка в серіях експериментів "а" і "в"

У ході експериментів здійснювали відеозапис з фіксуванням часу вилучення зразка з печі і занурення його у воду. Отриману інформацію зіставляли з даними про час занурення зразка у воду, визначений по положенню високотемпературної точки перегину на залежностях температура–час (рис. 3). Для синхронізації відеоряду із записом температурної кривої охолодження використовували прийом «закорочення термопари», внаслідок чого відбувалося переривання температурної кривої охолодження, з одночасним виключенням світлодіода. Останнє фіксували відеозаписом.

Зразок витримували в печі при температурі 730–740 °С. За показниками відеозапису тривалість його переміщення з печі до занурення у воду становила близько 0,5 с. Протягом цього часу температура зразка знижувалася до 720–700 °С, тобто до занурення в воду він залишався в рідкому стані.

Проведено дві серії експериментів: «а» і «в». У серії «а» використовували термопару ХА з діаметром дроту 0,10 мм, кріплення термопари в зразку здійснювали за першим способом (див. рис. 2, а). У серії «в» діаметр дроту становив 0,25 мм, кріплення зразка – за другим способом (див. рис. 2, б). При розрахунку швидкості охолодження температуру і час занурення зразка у воду визначали по кривій охолодження (див. рис. 3). Оскільки мета методики гартівно-мікроструктурного аналізу – фіксація структури в інтервалі температур тверднення, швидкість охолодження також необхідно визначати в області двофазного стану. Разом з тим, через короткочасність процесу охолодження в експериментах і обмежені технічні можливості реєструючої апаратури, не виключено, що частота, з якою здійснювали заміри температури, є недостатньою.

Зокрема, температура, що відповідає точці перегину на кривій охолодження a_0

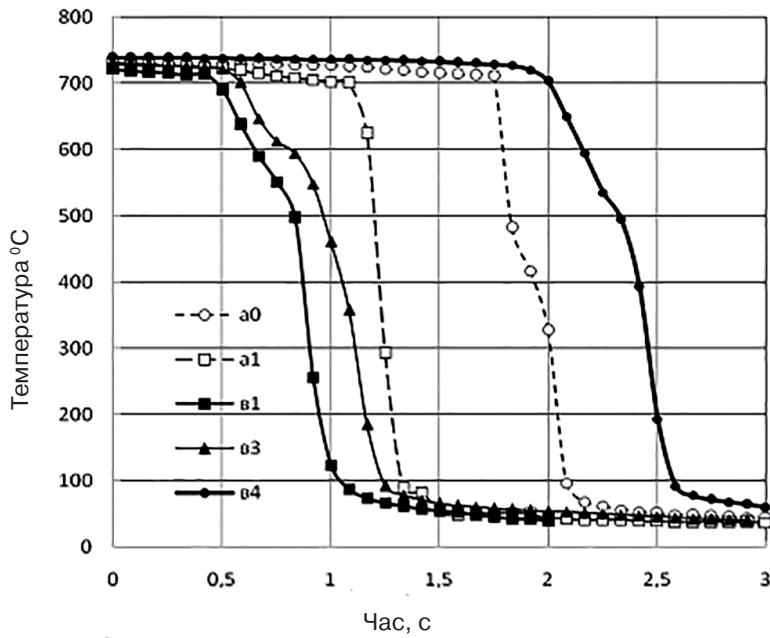


Рис. 3. Температурні криві охолодження зразків експериментальних серій "а" і "в"

(див. рис. 3), відрізняється від температури наступного виміру більше, ніж на 200 градусів. Причому таке падіння температури відбувається за частки секунди. Ґрунтуючись на даних експериментальних досліджень, доповнених результатами графічних побудов на основі екстраполяції ділянок кривої охолодження з різним кутом нахилу, які описують зміну температури зразка в часі до і після занурення його в воду (рис. 4),

можна припустити наступне. Якщо швидкість охолодження визначена за кривою охолодження, коли за початкову температуру прийнято температуру перегину на кривій температура–час, за кінцеву – температуру наступного виміру, то розрахункова швидкість охолодження, ймовірно, є дещо заниженою, а час занурення зразка у воду, встановлений за цією кривою, не відповідає реальному. Мабуть, точка перегину дещо зміщена вправо по вісі часу, як це показано на рис. 4. Оскільки частота кадрів

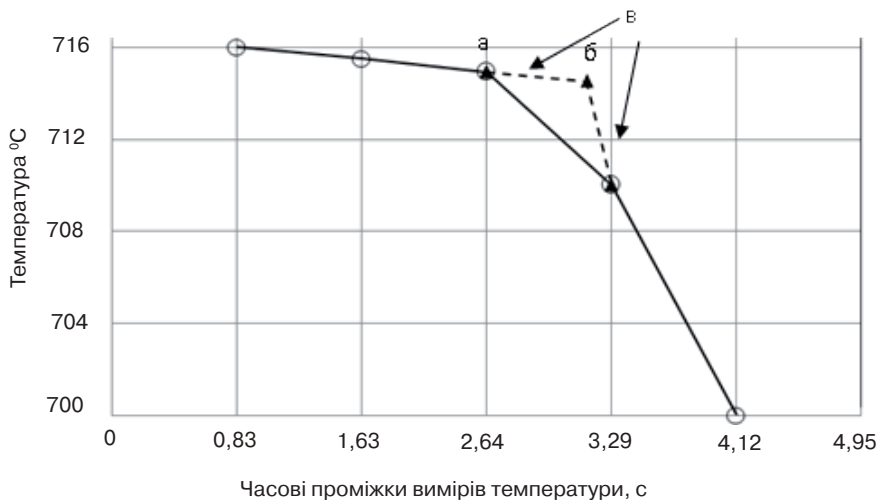


Рис. 4. Схема кривої охолодження зразка: а – точка перегину на експериментальній кривій температура–час; б – момент початку ґартування по теоретичній кривій температура–час; в – ділянки теоретичної кривої температура–час

відеозйомки становила 13–15 кадрів у секунду, що співрозмірно з частотою виміру температури (12 вимірювань у секунду), відеозйомка не дозволила більш точно, ніж по температурній кривій охолодження, визначити момент занурення зразка у воду. Разом з тим, треба відзначити, що час занурення зразка у воду, визначений за відеозаписом, практично збігається з положенням перегину на уточненій теоретичній залежності температура–час (див. рис. 4, точка б). Тобто, в порівнянні з експериментальною кривою точка перегину зміщена вправо на один інтервал вимірювання температури, що складає 0,83 с.

Чим більше інтервалів часу використано при розрахунку швидкості охолодження, тим меншою є величина можливої похибки. Тому для встановлення швидкості охолодження на завершальному етапі охолодження зразка у воді значення часу і температури визначали за координатами точки перегину в нижній частині температурної кривої охолодження (нижня частина кривих на рис. 3). Для оцінки можливої неточності у встановленні початкового моменту занурення зразка у воду, для кожної кривої проведено додатковий розрахунок, в якому положення високотемпературної точки перегину на кривій температура–час зміщено по вісі часу на один інтервал виміру, тобто на 0,83 секунди. Умови експериментів і отримані дані наведено в табл. 1 і 2.

Таблиця 1

Умови експерименту

Маркування зразка	Діаметр дроту термопар, мм	Вага зразка, г	Спосіб кріплення термопар в зразку
а0	0,10	0,18	опресовування
а1		0,18	
в1	0,25	0,20	опресовування з обв'язкою дротом
в3		0,21	
в4		0,21	

Аналізуючи отримані результати, можна відзначити, що швидкості охолодження в експериментах серії «а» в два-три рази вищі, ніж в серії «в». Вага використаних зразків, як видно з табл. 1, відрізняється лише на 10 %, а певна різниця в діаметрі термопарного дроту також не могла привести до такого істотного приросту теплоємності зразка. Треба думати, що основною причиною істотних відмінностей в характері кривих охолодження, отриманих у різних серіях експериментів (див. рис. 3), є зміна способу кріплення термопар у зразку.

У серії «а» кут нахилу кривих від моменту початку охолодження зразка у воді до моменту його вилучення з води змінюється незначно. Разом з тим, кут нахилу кривих охолодження зразків серії «в» на початковій ділянці їх охолодження до температури 600–500 °С значно менший, ніж на ділянці подальшого охолодження. Ймовірно, з пониженням температури в експериментах серії «в» відбувається зменшення парової сорочки навколо зразка, яка утримувалася дрововим кріпленням. Це призвело до збільшення тепловідведення і відповідно кута нахилу низькотемпературних ділянок кривих, наближаючи їх до нахилу кривих серії «а» (див. рис. 3). Висловлена гіпотеза також підтверджується даними про різницю у величині швидкості охолодження зразків серії «в» на початковому етапі (табл. 3) і протягом всього періоду охолодження (див. табл. 2).

Треба думати, що зменшення швидкості охолодження «краплі» в серії експериментів може бути пов'язано не тільки з присутністю дровового каркасу навколо зразка (серія «в»), але і термопар, що знаходиться всередині його (серії «а», «в»). Тому з високим ступенем вірогідності можна стверджувати, що при високошвидкіс-

Таблиця 2

Швидкості охолодження зразків

Серія і номер зразка	Координати початкової точки температурної кривої охолодження		Координати кінцевої точки температурної кривої охолодження		Число тимчасових інтервалів	Швидкість охолодження, °C / с
	час, с	T, °C	час, с	T, °C		
a0	6,7	710,5	7,1	96,7	4	1842
	6,8*				3	2457**
a1	6,25	700	6,5	88,3	3	2446
	6,3*				2	3669**
в1	4,9	717,4	5,5	123,6	7	1018
	5,0*				6	1188**
в3	5,0	721,8	5,75	92,65	9	839
	5,1*				8	944**
в4	6*	720,2	6,66667	92,14	8,00004	942
	6,1				7,00004	1077**

Примітка: * – початок відліку часу збільшено на 0,83 с; ** – швидкість охолодження розрахована за збільшеним часом початку відліку

Таблиця 3

Швидкості охолодження зразків серії «в» на початковому етапі охолодження у воді

Серія і номер зразка	Координати початкової точки температурної кривої охолодження		Координати кінцевої точки температурної кривої охолодження		Швидкість охолодження, °C / с
	без поправки / з поправкою; час, с	T, °C	час, с	T, °C	без поправки / з поправкою
в1	4,9	717,4	5,3	497,2	529
	5,0				661
в3	5	721,8	5,4	548,9	412
	5,1				514
в4	6	720,2	6,4	494	539
	6,1				672

ному охолодженні зразка з області рідко-твердого стану, на якому базується метод гартівно-мікроструктурного аналізу [21], швидкість його охолодження становить не менше $(1,8-3,7) \times 10^3$ °C/с (див. табл. 2). Як буде показано далі, це є достатнім для фіксації фазових перетворень і морфології фаз на різних етапах кристалізації алюмінієвих сплавів.

Дослідження проведено на сплаві Al-8%мас.Si-0,7%мас.Fe, склад якого на діаграмі рівноважного стану системи Al-Si-Fe при 0,7%мас.Fe (рис. 5 [3]) позначено пунктирною лінією I. Вивчали особливості фазових перетворень, пов'язаних з утворенням залізовмісних фаз при обробленні розплаву електричним струмом за режимом: густина електричного струму (j) 7×10^4 А/м², частота струму (ν) – 700 Гц.

Мікроструктури вихідного сплаву (рис. 6, а, б) і після оброблення його в рідкому стані електричним струмом (рис. 6, в, г) істотно відрізняються. Основна відмінність полягає в морфології залізовмісних фаз: голкоподібна (пластинчаста) у вихідному

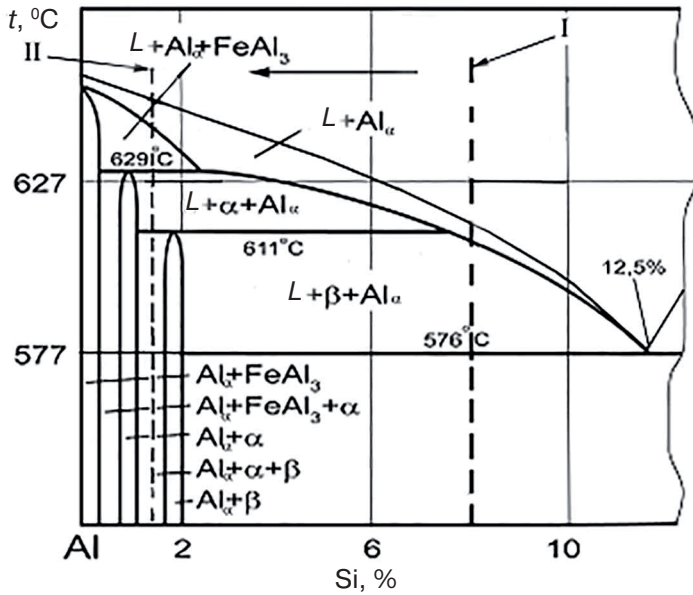


Рис. 5. Розріз діаграми стану системи Al-Si-Fe при 0,7%мас. Fe [3]

стані (див. рис. 6, а, б), переважно розгалужена – після оброблення розплаву однополярним імпульсним електричним струмом (див. рис. 6, в, г). При цьому відрізняються не тільки мікроструктури, але і параметри кристалізації зразків, які визначали методом ДТА (табл. 4).

Етапи та особливості фазових перетворень при кристалізації досліджували на установці, схему якої показано на рис. 1. Зразок масою 0,2 г нагрівали до температур 700 °C і охолоджували зі швидкістю 0,3 °C/с до заданих температур в інтер-

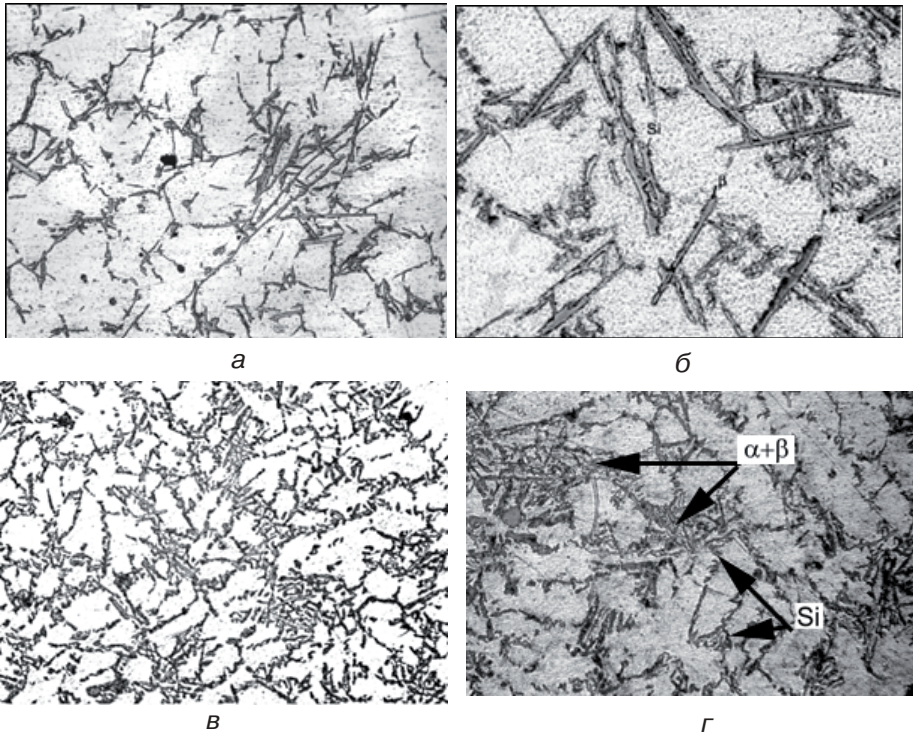


Рис. 6. Структура сплаву Al-8мас.%Si-0,7мас.%Fe у вихідному стані (а, б) і після оброблення розплаву електричним струмом за режимом: $j = 7 \times 10^4$ А/м², $\nu = 700$ Гц (в, г); а, в – $V_{\text{охол}} = 2$ °C/с; б, г – $V_{\text{охол}} = 0,7$ °C/с; X 200

Таблиця 4

Вплив оброблення розплаву однополярним імпульсним електричним струмом на параметри кристалізації сплаву Al–8мас.%Si–0,7мас.%Fe

Зразки	Температура ліквідус $T_L, ^\circ\text{C}$	Температура солідус $T_s, ^\circ\text{C}$	Інтервал кристалізації $\Delta T_{LS}, ^\circ\text{C}$	Повний час кристалізації, с
Вихідний сплав	612	538	74	83,0
Після оброблення розплаву електричним струмом	585	529	56	96,1

валі кристалізації (див. табл. 4). Після витримки при цій температурі протягом 5 хв. зразок через вертикальний отвір-шлюз (9) скидали термопарою-штовхачем (11) з нагрівальної камери в гартівну шахту модуля охолодження (12), заповнену водою, де він, як було експериментально встановлено, охолоджувався зі швидкістю $(1,8\text{--}3,7) \times 10^3 ^\circ\text{C}/\text{с}$. Це забезпечувало фіксацію фаз, які утворилися при заданих температурах в області рідко-твердого стану (рис. 7, 8). При цьому рідина, що залишилася, кристалізується у вигляді тонкодіфференційованої евтектики. При хімічному травленні вона забарвлюється в темний колір і легко відрізняється від зростаючих в даний момент фаз. На фотографіях мікроструктур (див. рис. 7, 8) ця псевдорідина позначена символом L . Висновки про характер фазових перетворень на різних етапах кристалізації базуються на результатах мікроструктурних досліджень зразків, отриманих високошвидкісним охолодженням з рідинно-твердого стану, доповнених даними мікрорентгеноспектрального і рентгеноструктурного аналізу.

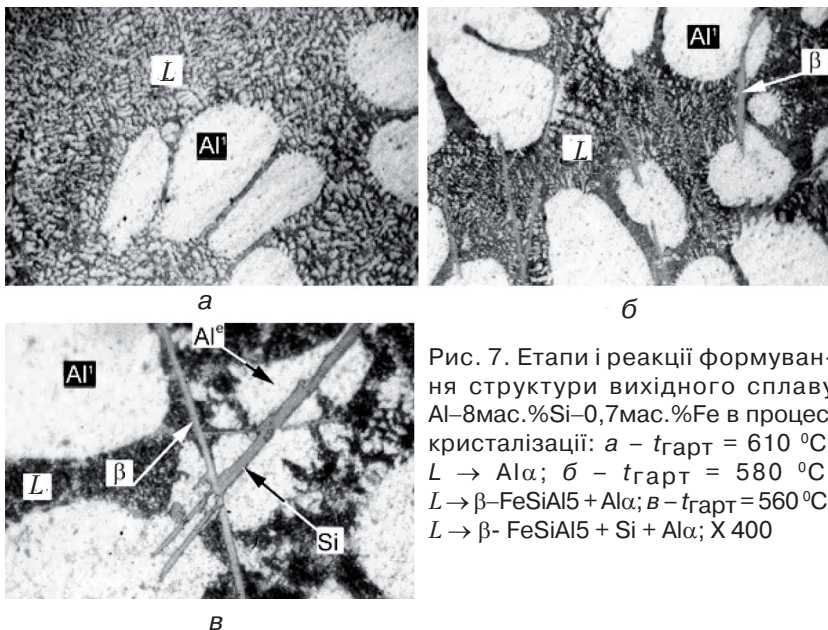


Рис. 7. Етапи і реакції формування структури вихідного сплаву Al–8мас.%Si–0,7мас.%Fe в процесі кристалізації: а – $t_{\text{гарт}} = 610 ^\circ\text{C}$, $L \rightarrow \text{Al}\alpha$; б – $t_{\text{гарт}} = 580 ^\circ\text{C}$, $L \rightarrow \beta\text{-FeSiAl}_5 + \text{Al}\alpha$; в – $t_{\text{гарт}} = 560 ^\circ\text{C}$, $L \rightarrow \beta\text{-FeSiAl}_5 + \text{Si} + \text{Al}\alpha$; X 400

Відповідно до рівноважної діаграми стану в процесі кристалізації сплаву Al–8мас.%Si–0,7мас.%Fe здійснюються такі фазові перетворення: 1. $L \rightarrow \text{Al}\alpha$; 2. $L \rightarrow \beta\text{-FeSiAl}_5 + \text{Al}\alpha$; 3. $L \rightarrow \beta\text{-FeSiAl}_5 + \text{Si} + \text{Al}\alpha$ (див. рис. 5, пунктирна лінія I). Це збігається з результатами гартівно-мікроструктурного аналізу вихідного сплаву (див. рис. 7).

За даними термічного аналізу (див. табл. 4) переохолодження сплаву після обробки його в рідкому стані електричним струмом становить $27 ^\circ\text{C}$. При цьому на $18 ^\circ\text{C}$ зменшується інтервал кристалізації при збільшенні повного часу кристалізації на

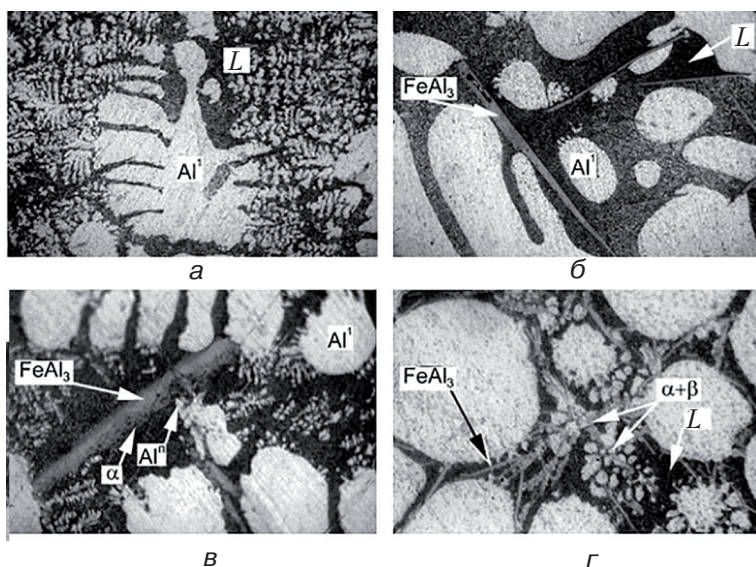
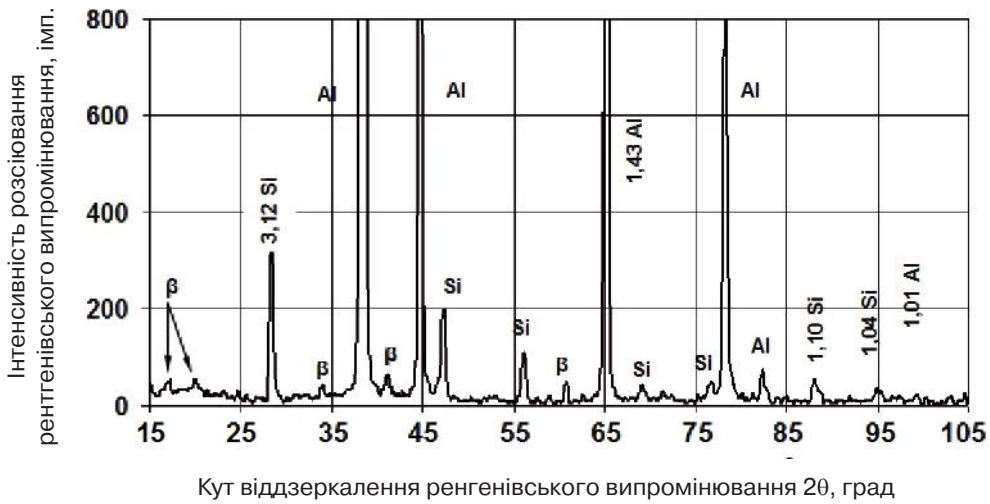


Рис.8. Етапи і реакції формування структури сплаву Al-8%мас. Si-0,7%мас. Fe при кристалізації після оброблення розплаву електричним струмом ($j = 7 \times 10^4 \text{ A/m}^2$, $\nu = 700 \text{ Гц}$): а - $t_{\text{гарт}} = 581^\circ \text{C}$, $L \rightarrow \text{Al}\alpha$; б - $t_{\text{гарт}} = 554^\circ \text{C}$, $L \rightarrow \text{FeAl}_3 + \text{Al}\alpha$; в - $t_{\text{гарт}} = 545^\circ \text{C}$, $L + \text{FeAl}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{SiAl}_8 + \text{Al}\alpha$; г - $t_{\text{гарт}} = 535^\circ \text{C}$, $L + \text{FeAl}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{SiAl}_8 + \beta\text{-FeSiAl}_5 + \text{Al}\alpha$; X 400

13,1 с. Змінюються фазовий склад (рис. 9, табл. 5) і морфологія залізовмісних інтерметалідів (див. рис. 6).

Дифрактограми вихідного (див. рис. 9, а) і обробленого в рідкому стані електричним струмом (див. рис. 9, б, в) сплавів свідчать про присутність фази $\beta\text{-FeSiAl}_5$ (β) у всіх зразках (див. рис. 9, табл. 5). Однак морфологія цієї фази різна: голкоподібна (пластинчаста) у вихідному сплаві (див. рис. 6, а, б) і розгалужена (див. рис. 6, в, г) – після оброблення розплаву однополярним імпульсним електричним струмом густиною $7 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ і частотою 700 Гц, що свідчить про різні механізми її утворення.

Дослідження сплаву, обробленого в рідкому стані електричним струмом, показали суттєві зміни в характері фазових перетворень при кристалізації (див. рис. 8). На першому етапі виділяються первинні кристали твердого розчину алюмінію по реакції: $L \rightarrow \text{Al}\alpha$ (рис. 8, а). На другому етапі його кристалізації, на відміну від діаграми рівноважного стану і даних, отриманих на вихідному сплаві, фаза $\beta\text{-FeSiAl}_5$ не утворюється, а має місце евтектична реакція: $L \rightarrow \text{FeAl}_3 + \text{Al}\alpha$ (рис. 8, б). На наступних етапах кристалізації фаза FeAl_3 вступає в реакцію з розплавом з утворенням більш складних евтектик. На рис. 8, в зафіксовано початок розчинення фази FeAl_3 в розплаві по перитектико-евтектичній реакції: $L + \text{FeAl}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{SiAl}_8 + \text{Al}\alpha$. Ця і наступні реакції: $L + \text{FeAl}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{SiAl}_8 + \beta\text{-FeSiAl}_5 + \text{Al}\alpha$ (див. рис. 8, г) і $L + \text{FeAl}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{SiAl}_8 + \beta\text{-FeSiAl}_5 + \text{Si} + \text{Al}\alpha$ здійснюються в інтервалі часу. Це добре видно на рис. 8, г, де в процесі формування евтектики $\alpha\text{-Fe}_2\text{SiAl}_8 + \beta\text{-FeSiAl}_5 + \text{Al}\alpha$ по перитектико-евтектичній реакції зафіксовано нерозчинені остови фази FeAl_3 . Саме незавершеністю перитектико-евтектичної реакції пояснюється присутність відображень від фази FeAl_3 на дифрактограмі сплаву, обробленого в рідкому стані електричним струмом і охолодженого зі швидкістю 2°C/c (див. рис. 9, б). Особливістю фази $\beta\text{-FeSiAl}_5$, яка утворюється за перитектико-евтектичною реакцією в сплаві, обробленому в рідкому стані електричним струмом, є зміна морфології її кристалів з голкоподібної на розгалужену, подібну фазі $\alpha\text{-Fe}_2\text{SiAl}_8$. Про можливості формування розгалужених кристалів фази $\beta\text{-FeSiAl}_5$ відзначено і в монографії [3], але не вказано, за яких умов це реалізується.



a



б



в

Рис. 9. Дифрактограми сплаву Al – 8 %мас. Si – 0,7 %мас. Fe, отримані в Cu – K α випромінюванні: а – вихідний сплав, $V_{\text{охол}} = 2^\circ\text{C/c}$; б, в – після оброблення розплаву електричним струмом; б – $V_{\text{охол}} = 2^\circ\text{C/c}$; в – $V_{\text{охол}} = 0,7^\circ\text{C/c}$

Таблиця 5

Вплив обробки розплаву однополярним імпульсним електричним струмом на фазовий склад сплаву Al–8мас.%Si–0,7мас.%Fe

Зразки	+Фазовий склад				
	Ala	Si	β -FeSiAl ₅ (β)	FeAl ₃	α -Fe ₂ SiAl ₈ (α)
Вихідний сплав	+	+	+	–	–
Після оброблення розплаву електричним струмом, $V_{\text{охол}} = 2^\circ\text{C}/\text{с}$	+	+	+	+	+
Після оброблення розплаву електричним струмом $V_{\text{охол}} = 7^\circ\text{C}/\text{с}$	+	+	+	–	+

* Примітка: наявність фази в сплаві «+», відсутність фази «–»

Отже, в сплавi Al–8мас.%Si–0,7мас.%Fe за нерівноважних умов кристалізації, обумовлених обробленням розплаву електричним струмом, формуються фази FeAl₃ (36% Fe) і α -Fe₂SiAl₈ (33 % Fe) з більш високим вмістом заліза в порівнянні з інтерметалідом β -FeSiAl₅ (25 % Fe) [3]. У рівноважному стані утворення таких інтерметалідів характерно для доевтектичного алюмінієво-кремнієвого сплаву зі значно меншою концентрацією кремнію (пунктирна лінія II на діаграмі). Тобто, спостерігається явище, аналогічне перенесенню фігуративної точки, що визначає склад сплаву на діаграмі рівноважного стану, з положення I в положення II (див. рис. 5), що рівнозначно переміщенню евтектичної точки на діаграмі рівноважного стану в область більш високих концентрацій кремнію.

Таким чином, запропонований метод гартівно-мікроструктурного аналізу [21] дозволяє досліджувати характер фазових перетворень, морфологію фаз на етапах кристалізації алюмінієвих сплавів і відображає реальну послідовність процесу тверднення незалежно від ступеня метастабільності системи, у тому числі при фізичних діях на розплав. Ефективність методу «стоп-гартування» забезпечується реалізацією досить високих швидкостей охолодження, які за експериментальними встановленими в роботі даними знаходяться в інтервалі $(1,8\text{--}3,7) \times 10^3^\circ\text{C}/\text{с}$, що пригнічує або значимо обмежує дифузійний перерозподіл елементів у процесі охолодження.

Список літератури

1. Физическое материаловедение: в 3-х томах, 3-е изд., переработанное и дополненное /под ред. Р.У. Кана, П.Т. Хаазена, том 2: *Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами*: пер. с англ. Москва: Металлургия, 1987. 624 с.
2. Мальцев М. В., Барсукова Т. А., Борин Ф. А. Металлография цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1960. 372 с.
3. Мондольфо Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1979. 640 с.
4. Мазур В. И., Мазур А. В. Введение в теорию сплавов. Днепропетровск: Лира ЛТД, 2009. 264 с.
5. Егунов В. П. Введение в термический анализ: Монография. Самара, 1966. 270 с.
6. Мазур В. И., Таран Ю. Н. Фазовые равновесия и фазовые превращения. Киев: УМК ВО, 1988. 88 с.
7. Kuo K. Metallography of Delta-Ferrite; Part I. *Journal of Iron and Steel Institute*. 1954. V. 176. P. 433–441.
8. Brandis H., Walking K. Einfluss liner Legierungsänderungb beim Stahls 6-5-2 (Mo 20) and Seinen. Erstarrungs und Aufschmelz veranf. DEW-Teckische Berichte. 1971. Bd 11. h. 3. P. 139–146.
9. Mc. Laughlin J, Kraft R., Goldstein J. Characterization of the siligification structures within the Dendritic Core of M2 High Speed Steel. *Metallurgical Transactions*. 1977. V. 8A. № 11. h. 3. P. 137–145.

10. Мазур В. И., Пригунова А. Г., Таран Ю. Н. Модели расплавов в системе Al-Si по результатам структурного анализа продуктов закалки из жидкого состояния. *Физика металлов и металлостроение*. 1980. Т. 50. Вып. 1. С. 123–129.
11. Baricco M., Palumbo M., Baldisin D., Bosco E., Battezzati L. Metastable phases and phase diagrams. *La metallurgia italiana*. 2004. № 11–12. Р. 1–8.
12. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982. 168 с.
13. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987.
14. Глезер А. М., Шурыгина Н. А. Аморфно-нанокристаллические сплавы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. 452 с.
15. Demello J. D. B., Durand-Charul M., Hamar - Thibanet S. Solidification and Solid State Transformation during Cooling of Chromium–Molybdenum White Cast Iron. *Metallurgical Transactions*. 1983. V. 14A. № 9. Р. 1793–1801.
16. Jacson R.S. The Austenite Liquidus Surface and Constitutional Diagram for the Fe-Cr-C Metastable system. *Journal of the Iron and steel Institute*. 1954. V. 176. Р. 433–441.
17. Калинушкин Е. П., Василёв Э. Я. Применение метода закалки из полужидкого состояния для изучения процесса кристаллизации быстрорежущих сталей / В кн.: Тез. докл. Всес. конф. «Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа». Днепрпетровск: ДМетИ. 1982. С. 193–198.
18. Галахов Ф. Я. Высокотемпературная микрочасть для изучения гетерогенных равновесий в системах тугоплавких оксидов / В кн.: Современные методы исследования силикатов и строительных материалов. М.: Госстройиздат, 1961. 178 с.
19. Калинушкин Е. П., Аршава Е. В., Якушев О. С. Влияние скорости охлаждения при кристаллизации порошковых быстрорежущих сталей на формирование их первичной структуры. *МетИ*. 1987. № 9. С. 13–17.
20. Ульшин В. И., Ульшин С. В. Структурно-кинетическая диаграмма кристаллизации быстрорежущей стали Р6М5, учитывающая возможность развития бездиффузионных превращений. *Вісник УМТ*. 2014. № 1 (7). С. 68–80.
21. Пригунова А. Г., Шеневидько Л. К., Шейгам В. Ю., Пригунов С. В., Кошелев М. В. Спосіб дослідження фазових перетворень і морфології фаз у процесі кристалізації / Патент на корисну модель № 136173, Україна, МПК G01N25/14, Заявлено 11.02.2019 р.; Опубл. 2.08.2019 р.; Бюл. № 5.
22. Пригунова А. Г., Шеневидько Л. К., Шейгам В. Ю., Пригунов С. В., Кошелев М. В., Недужий А. М. Пристрій для дослідження фазових перетворень і морфології фаз у процесі кристалізації / Патент на корисну модель № 136170, Україна, МПК G01N 25/00; G01N25/14, Заявлено 11.02.2019 р.; Опубл. 12.08.2019 р.; Бюл. № 5.
23. Елагин В. И. О прогнозировании метастабильных диаграмм состояния / В кн.: Металлостроение легких сплавов, 1985. М.: ВИС. С 5–12.
24. Пригунова А. Г. Механизм нейтрализации вредного влияния железа в силуминах микро-добавками марганца и хрома. *Металлофизика и новейшие технологии*. 1998. Т. 20. № 12. С. 25–32.
25. Бондарев Б. И., Шмаков Ю. В., Арбузова Л. А., Зенинина М. В., Тарарышкин В. И. Перспективы развития и применения гранулируемых алюминиевых сплавов / В кн.: Обработка легких и специальных сплавов. М.: ВИС, 1996, 459с.
26. Скуратов А. П., Пьяных А. А. Теплообмен при гранулировании свинецсодержащих алюминиевых сплавов в водной среде. *Теплофизика и аэромеханика*. 2012. Т. 19. № 2. С. 155–162.

Надійшла 15.06.2020

References

1. Physical materials science: in 3 volumes, 3rd ed., Revised and supplemented / ed. R. U. Kahn, P. T. Haazen, vol. 2: *Phase transformations in metals and alloys and alloys with special physical properties: trans. from English*. Moscow: Metallurgy, 1987. 624 p. [in Russian]
2. Maltsev M. V., Barsukova T. A., Borin F. A. (1960) Metallography of non-ferrous metals and alloys. Moscow: Metallurgy, 372 p. [in Russian]
3. Mondolfo L. F. (1979) Structure and properties of aluminum alloys: Per. from English. Moscow: Metallurgy, 640 p. [in Russian]
4. Mazur V. I., Mazur A. V. (2009) Introduction to the theory of alloys. Dnepropetrovsk: Lira LTD, 264 p. [in Russian]
5. Egunov V. P. (1966) Introduction to thermal analysis: Monograph. Samara, 270 p. [in Russian]

6. Mazur V. I., Taran Yu. N. (1988) Phase equilibria and phase transformations. Kiev: UMK VO, 88 p. [in Russian]
7. Kuo K. (1954) Metallography of Delta-Ferrite; Part I. *Journal of Iron and Steel Institute*. Vol. 176. P. 433–441. [in English]
8. Brandis H., Walking K. Einfluss liner Legierungsa nderungb beim Stahls 6-5-2 (Mo 20) and Seinen. Erstarrungs und Aufschmelz verfanf. DEW-Teckische Berichte. 1971. Bd 11. h. 3. P. 139–146.
9. Mc. Laughlin J., Kraft R., Goldstein J. (1977) Characterization of the siligi fication structures within the Dendritic Core of M2 High Speed Steel. *Metallurgical Transactions*. V. 8A. № 11. h. 3. P. 137–145. [in English]
10. Mazur V. I., Prigunova A. G., Taran Yu. N. (1980) Models of melts in the Al-Si system based on the results of structural analysis of quenching products from a liquid state. *Physics of metals and metal science*, vol. 50, issue. 1, pp. 123–129. [in Russian]
11. Baricco M., Palumbo M., Baldissin D., Bosco E., Battezzati L. (2004) Metastable phases and phase diagrams. *La metallurgia italiana*. № 11–12. P. 1–8.
12. Miroshnichenko I. S. (1982) Tempering from a liquid state. Moscow: Metallurgy, 168 p. [in Russian]
13. Suzuki K., Fujimori H., Hashimoto K. (1987) Amorphous metals. Moscow: Metallurgy. [in Russian]
14. Glezer A. M., Shurygina N. A. (2013) Amorphno-nanocrystalline alloys. Moscow: FIZMATLIT, 452 p. [in Russian]
15. Demello J. D. B., Durand-Charul M., Hamar - Thibanet S. (1983) Solidification and Solid State Transformation during Cooling of Chromium–Molybdenum White Cast Iron. *Metallurgical Transactions*. V. 14A. № 9. P. 1793–1801.
16. Jacson R.S. (1954) The Austenite Liquidus Surface and Constitutional Diagram for the Fe-Cr-C Metastable system. *Journal of the Iron and steel Institute*. V. 176. P. 433–441. [in English]
17. Kalinushkin E. P., Vasilev E. Ya. (1982) Application of the hardening method from a semi-liquid state to study the crystallization process of high-speed steels / In the book: Abstracts. report Vses. conf. "Regularities of the formation of the structure of eutectic type alloys." Dnepropetrovsk: DMetl. P. 193–198. [in Russian]
18. Galakhov F. Ya. (1961) High-temperature microfurnace for studying heterogeneous equilibria in systems of refractory oxides / In the book: Modern methods of research of selicates and building materials. Moscow: Gosstroyizdat, 178 p. [in Russian]
19. Kalinushkin E. P., Arshava E. V., Yakushev O. S. (1987) Influence of the cooling rate during crystallization of powder high-speed steels on the formation of their primary structure. *MITOM*, no. 9, pp. 13–17. [in Russian]
20. Ulshin V. I., Ulshin S. V. (2014) Structural-kinetic diagram of crystallization of high-speed steel R6M5, taking into account the possibility of development of diffusion-free transformations. *Visnik UMT*, no. 1 (7), pp. 68–80. [in Russian]
21. Prygunova A. G., Shenevidko L. K., Sheigam V. Yu., Prygunov S. V., Koshelev M. V. A method for studying phase transformations and morphology of phases in the crystallization process Patent for utility model № 136173, Ukraine , IPC GO1N25 / 14, Claimed February 11, 2019; Publ. 12.08.2019; Bull. № 5. [in Ukrainian]
22. Prygunova A. G., Shenevidko L. K., Sheigam V. Y., Prygunov S. V., Koshelev M. V., Neduzhiy A. M. Device for the study of phase transformations and phase morphology in the crystallization process / Patent for utility model № 136170, Ukraine, IPC GO1N 25/00; GO1N25 / 14, Claimed 11.02.2019; Publ. 12.08.2019; Bull. № 5. [in Ukrainian]
23. Elagin V. I. (1985) About predicting metastable state diagrams / In the book: Metal science of light alloys. M. : VILS. From 5-12. [in Russian]
24. Prigunova A. G. (1998) The mechanism of neutralizing the harmful effects of iron in silumin with microadditives of manganese and chromium. *Metal physics and the latest technologies*. Vol. 20. No. 12. P. 25–32. [in Russian]
25. Bondarev B. I., Shmakov Yu. V., Arbuzova L. A., Zeninia M. V., Tararyshkin V. I. (1996) Prospects for the development and application of granulated aluminum alloys / In the book: Processing of light and special alloys. M. : VILS, 459p. [in Russian]
26. Skuratov A. P., Pyanykh A. A. (2012) Heat exchange during granulation of lead-containing aluminum alloys in an aqueous medium. *Thermal physics and aeromechanics*. Vol. 19. No. 2. P. 155–162. [in Russian]

Received 15.06.2020

A.G. Prigunova, Dr. Sci. (Engin), e-mail: adel_nayka@ukr.net

V. I. Bielik, PhD (Engin), Senior Research Scientist, e-mail: belikvi@ukr.net

L. K. Shenevidko, Research Scientist, e-mail: onml@ukr.net

M. V. Kosheliev, Research Scientist, e-mail: silica-lum@ukr.net

Physico-technological institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

INVESTIGATION OF PHASE TRANSFORMATIONS DURING CRYSTALLIZATION OF ALUMINUM ALLOYS BY HARDENING-MICROSTRUCTURAL ANALYSIS

The study of the mechanism of phase transformations during the formation of the structure of metals and alloys is a promising direction for improving the known and developing new materials. This makes it necessary to expand the methodological and experimental capabilities of their research. Widely used methods of metallographic analysis provide information on the structural features of alloys. At the same time, to determine the mechanism of phase formation by the microstructure of fully hardened samples is very problematic. The main tools for analyzing and predicting the structure when the temperature and composition of the alloys change are phase equilibrium diagrams. However, they cannot be applicable to the description of the kinetics of phase transitions. The work considers the methodological features of the developed quenching-microstructural analysis method, which allows one to study the stages and nature of phase transformations during crystallization, regardless of the degree of system metastability. It is based on high-speed hardening from phase transition temperatures determined by the DTA method. For the first time it was experimentally established that cooling rates corresponding to $(1.8 - 3.7) \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C/s}$, which are realized using the "stop-hardening" method, suppress or significantly limit the diffusion redistribution of elements during cooling. This allows you to effectively use the proposed analysis method to study the features of phase transformations during crystallization due to changes in the chemical composition, the influence of various external factors, in particular, the processing of the melt by electric current.

Keywords: aluminum-silicon alloys, crystallization, phase transformations, quenching, cooling rate.