УДК 669.2/. 8.017 : 537.3.39

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

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

РОЛЬ МАРГАНЦЮ І РІДКОФАЗНОГО ОБРОБЛЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНИМ СТРУМОМ НА ФОРМУВАННЯ ЗАЛІЗОВМІСНИХ ФАЗ У ДОЕВТЕКТИЧНИХ СПЛАВАХ СИСТЕМИ Al–Si–Fe–Mn

У роботі розвинуто уявлення про механізм формування залізовмісних фаз і їх форми росту в доевтектичних сплавах системи Al–Sl–Fe–Mn залежно від вмісту марганцю і оброблення розплаву однополярним імпульсним електричним струмом. Дослідження проведено на базових сплавах Al–8%Si–0,9%Fe–0,3%Mn і Al–8%Si–0,9%Fe–0,5%Mn, склад яких вибрано з урахуванням концентраційних меж кремнію, заліза і марганцю в промислових силумінах АК7, АК9, АК8М3, АК9М2 за ДСТУ 2839–94. Сплави виробляють з брухту та відходів кольорових металів і широко використовують як конструкційні матеріали в різних сферах машинобудування. Експериментально, з використанням методів гартівно-мікроструктурного, рентгеноструктурного і локального рентгеноспектрального аналізу, показано, що механізм впливу марганцю на форми росту залізовмісних фаз полягає в зміні характеру фазових перетворень при кристалізації, внаслідок чого замість голкоподібного інтерметаліду β-$FeSiAl_5$ з моноклінною решіткою утворюється гексагональна розгалужена фаза, яку в літературних джерелах позначають як α-$(Fe,Mn)_3Si_2Al_{15}$. Співвідношення фаз α-$(Fe,Mn)_3Si_2Al_{15}$ і β-$FeSiAl_5$ в сплавах і особливості їх кристалізації залежать від концентрації марганцю. При 0,3 % Mn на другому етапі кристалізації, після виділення з рідини первинних кристалів твердого розчину алюмінію, відбувається евтектичне перетворення: $P \rightarrow \alpha$-$(Fe,Mn)_3Si_2Al_{15} + Al_\alpha$. Формування фази α-$(Fe,Mn)_3Si_2Al_{15}$ продовжується на третій та четвертій стадіях за реакціями: $P \rightarrow \alpha$-$(Fe,Mn)_3Si_2Al_{15} + \beta$-$FeSiAl_5 + Al_\alpha$ і $P \rightarrow \alpha$-$(Fe,Mn)_3Si_2Al_{15} + \beta$-$FeSiAl_5 + Si + Al_\alpha$. Ці евтектики можуть утворюватися як за механізмом кооперативного росту фаз α-$(Fe,Mn)_3Si_2Al_{15}$, β-$FeSiAl_5$, Si, Al_α, так і внаслідок формування подвійних евтектик β-$FeSiAl_5 + Al_\alpha$, α-$(Fe,Mn)_3Si_2Al_{15} + Al_\alpha$ і $Si + Al_\alpha$, які зароджуються і зростають одночасно в одному температурному інтервалі. Причому об'ємна частка фази β-$FeSiAl_5$ є досить значною. Підвищення концентрації марганцю до 0,5 % призводить до пригнічення реакцій, за якими утворюється β-фаза. Рентгеноструктурними дослідженнями встановлено, що інтерметалід α-$(Fe,Mn)_3Si_2Al_{15}$ – це твердий розчин марганцю в сполуці α-Fe_2SiAl_8. Він має змінний склад, який, перш за все, зумовлений вмістом марганцю і заліза в сплаві, а форми його росту залежать від суми Fe + Mn в цій фазі. З підвищенням їх загальної концентрації морфологічні особливості фази змінюються в послідовності: тонкодиференційовані евтектичні кристали $\rightarrow$ крупні евтектичні кристали з потовщеними гілками $\rightarrow$ первинні кристали. Рідкофазне оброблення однополярним імпульсним електричним струмом сплавів, легованих марганцем, приводить до суттєвих змін в мікроструктурі і фазовому складі, які значною мірою залежать від параметрів електричного струму – його густини і частоти. При оптимальних режимах оброблення фаза β-$FeSiAl_5$, яка є головним чинником негативного впливу на механічні властивості алюмінієвих сплавів, відсутня, навіть в сплаві з 0,3 % Mn. Посилення дії марганцю

обробленням розплаву електричним струмом дозволяє обмежити його концентрацію в доевтектичних силумінах до 0,2–0,3 %, з одержанням високого рівня механічних властивостей.

Ключові слова: *алюміній-кремнієві сплави, залізовмісні фази, легування марганцем, оброблення розплаву однополярним імпульсним електричним струмом.*

Вступ

Загальновідомо про негативний вплив заліза на механічні та корозійні властивості ливарних алюмінієво-кремнієвих сплавів, перш за все, при виготовленні їх з брухту та відходів [1–6]. Це обумовлено утворенням крихких пластинчастих залізовмісних фаз ($FeAl_3$, β-$FeSiAl_5$, $FeSi_2Al_4$), по яких зазвичай відбувається руйнування.

Основним способом нейтралізації шкідливого впливу заліза, який широко використовується в практиці металургійного виробництва алюмінієвих сплавів, є легування марганцем з утворенням залізовмісних фаз розгалуженої форми, що сприяє підвищенню міцності, пластичності, ударної в'язкості. Не дивлячись на численні дослідження, погляди щодо механізму утворення таких фаз відрізняються [1–13] і є предметом дискусій. В останні роки успішно розвиваються способи підвищення якості литих виробів фізичними діями на розплав, зокрема, електричним струмом [14–19]. Проте питання щодо ефективності оброблення розплаву електричним струмом при легуванні залізовмісних алюмінієво-кремнієвих сплавів марганцем є недостатньо вивченим.

Мета роботи – розвиток уявлень про механізм впливу марганцю, а також спільного впливу марганцю і оброблення розплаву однополярним імпульсним електричним струмом на процеси структуроутворення, фазовий склад, морфологію і склад залізовмісних фаз.

Обґрунтування складу матеріалів, способи їх виготовлення і досліджень

Матеріалами досліджень є модельні доевтектичні сплави системи Al–SI–Fe–Mn. Вміст кремнію (8 %) і заліза (0,9 %) в них вибрано з урахуванням концентраційних меж цих елементів у конструкційних промислових сплавах АК7, АК9, АК8М3, АК9М2, що виробляються з брухту та відходів кольорових металів за ДСТУ 2839–94. Щодо марганцю, то відомо, що ефективність його впливу на характеристики структури та механічні властивості залізовмісних доевтектичних силумінів залежить від концентрації марганцю, швидкості охолодження та співвідношення Mn:Fe в сплаві [9]. За даними [3] марганець у кількості 0,7–0,8 % позитивно впливає на міцність і твердість сплавів АК7 і АК5М7 при практично незмінному відносному подовженні. Більш високі його концентрації, як стверджує автор [3], призводять до погіршення властивостей. Про неоднозначний характер впливу марганцю на механічні характеристики силумінів відзчається і в роботах [2, 4, 5, 9]. Згідно з ДСТУ 2839–94 промислові алюмінієво-кремнієві сплави в залежності від вмісту заліза і кремнію містять Mn в межах від 0,2 % до 0,8 %. Беручи до уваги вище наведене, для досліджень вибрано наступні склади сплавів: Al–8%Si–0,9%Fe–0,3%Mn і Al–8%Si–0,9%Fe–0,5%Mn – з вмістом марганцю, близьким до нижньої (0,2 %) і верхньої (0,5–0,6 %) його межі в доевтектичних силумінах.

Сплави виготовлено в печі СШОЛ-1.1,6.12-М3-У4.2 сплавленням у графітових тиглях алюмінію зонної плавки з кремнієм напівпровідникової чистоти з додаванням заліза у вигляді алюмінієвої лігатури марки ФА-60 з 58–62%Al, Fe–інше (ТУ 14-2Р-381-2004) та марганцю у вигляді лігатури Al-Mn з 10–12%Mn, Al–інше. Кремній та лігатури вводили до розплаву алюмінію при температурі 800 ^{0}С. Температуру контролювали хромель-алюмелевою термопарою. Для запобігання ліквації кремнію, заліза, марганцю здійснювали механічне перемішування розплаву протягом 5–7 хв після послідовного додавання компонентів шихти. Хімічний склад визначали методом рентгеноспектрального аналізу.

Металографічні дослідження проведено на оптичному мікроскопі «NEOPHOT-21». Виявлення мікроструктури здійснювали травленням поверхні шліфа 0,5 %-им водяним розчином плавикової кислоти протягом 5–20 с з фотографуванням структури

цифровою камерою «Canon EOS 350D». Кількісний металографічний аналіз залізовмісних фаз проведено на приладі «EPIQUANT» в автоматичному та напівавтоматичному режимах, а також точковим методом А. А. Глаголєва з використанням квадратної сітки з 289 вузлами [20].

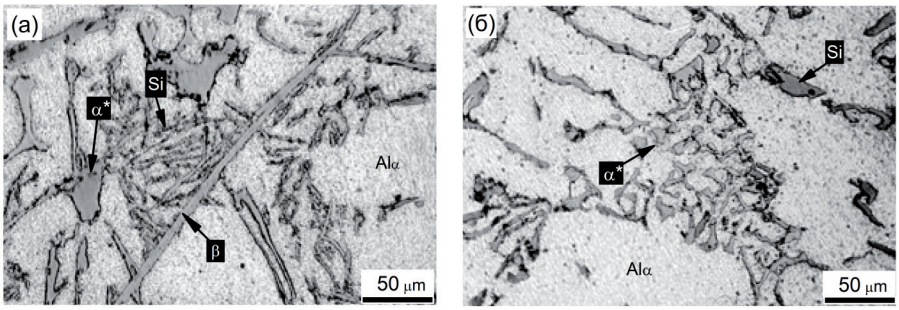
Рентгеноструктурний аналіз фазового складу проведено на дифрактометрі ДРОН-3М у Cu–K_α випромінюванні. Хімічний склад фаз досліджували методом локального рентгеноспектрального аналізу на нетравлених зразках на приборному комплексі РЕМ «S-800» (Японія) – рентгенівський мікроаналізатор «Система – 860» (Англія) з дисперсією по енергіям.

Фазові перетворення при кристалізації вивчали методом гартівно-мікроструктурного аналізу, детально описаним в [21]. Його сутність полягає в охолодженні краплі розплаву зі швидкістю (1,8–3,7) $\times$ 10^3 ^{0}C/с від температур фазових перетворення, встановлених за даними диференційно-термічного аналізу (далі – ДТА). Фази, що сформувалися при температурі фазового перетворення у двофазній області, добре помітні на фоні «замороженої» рідини, що на фотографіях мікроструктур має вигляд дрібних кристалів твердого розчину алюмінію і евтектик, які при травленні забарвлюються в темний колір.

Оброблення розплаву однополярним імпульсним електричним струмом здійснювали при його переміщенні по жолобу в процесі розливання [22]. Механічні властивості визначали за стандартними методами.

Результати досліджень і їх обговорення

Вихідну мікроструктуру досліджених сплавів наведено на рис. 1. За даними ДТА встановлено, що порівняно зі сплавом Al–8%Si–0,9%Fe [18] марганець у кількості 0,3 % і 0,5 % знижує температуру початку кристалізації відповідно на 8 і 10 ^{0}C при швидкості охолодження 0,3 ^{0}C/с та на 12 ^{0}C і 15 ^{0}C – при 2 ^{0}C/с. Збільшується ступінь евтектичності сплаву, диференціювання Al–Si евтектики, змінюється морфологія залізовмісних фаз.



а *б*

Рис. 1. Мікроструктури вихідних сплавів Al–8%Si– 0,9%Fe–0,3%Mn (*а*) і Al–8%Si–0,9%Fe–0,5%Mn (*б*), x 400

У сплаві з 0,3 % Mn (див. рис. 1, *а*) поряд з пластинчастим інтерметалідом β-$FeSiAl_5$ (β) присутня розгалужена фаза, яка в літературі позначається як α-$(Fe,Mn)_3Si_2Al_{15}$ [1], і від фази α-Fe_2SiAl_8 [18] відрізняється більшими розміром і товщиною гілок, схильністю до утворення базових евтектичних кристалів. Параметр форми (λ) фази β порівняно зі сплавом без марганцю [18] зменшується з 30–80 до 10–37, а його об'ємна частка – з 7,6 % до 3,5 %. При 0,5 % марганцю β-фаза практично відсутня (див. рис. 1, *б*). У подальшому, щоб не ототожнювати інтерметалід α-$(Fe,Mn)_3Si_2Al_{15}$ з фазою α-Fe_2SiAl_8, позначимо його як α^*. Результати рентгеноспектрального аналізу фаз у сплавах, що досліджувалися, наведено в табл. 1. Вони свідчать, що збільшення концентрації марганцю в сплаві з 0,3 до 0,5 %мас. приводить до підвищення його вмісту в фазі α^* з 14,3 до 18 %мас.

Стосовно механізму впливу марганцю на морфологію залізовмісних фаз у силу-

Таблиця 1

Результати рентгеноспектрального аналізу фаз в сплавах Al–8%Si–0,9%Fe–0,3%Mn і Al–8%Si–0,9%Fe–0,5%Mn

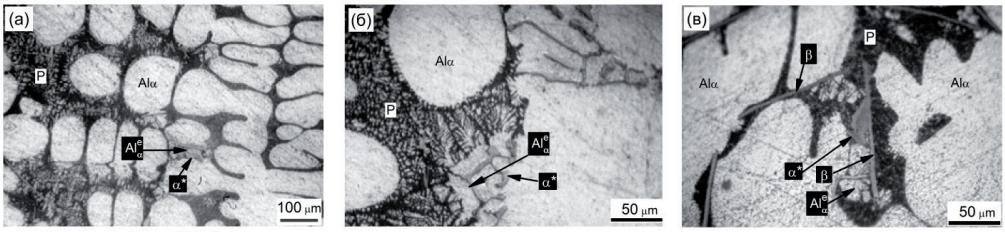
Сплав	Фаза	Хімічний склад за трьома вимірами*			
		Si	Fe	Mn	Al
Al–8%Si–0,9%Fe–0,3%Mn	Al_{α},	1,6 / 1,5	0,2 / 0,1	0,09 / –	98,11 / 98,4
	Si	89,1 / 88,8	0,1 / –	0,02 / –	10,78 / 11,2
	β	16,89 / 18,74	23,26 / 12,98	1,48 / 0,84	58,37 / 67,44
	α*	9,9 / 11,5	19,1 / 11,4	14,3 / 8,4	56,7 / 68,7
Al–8%Si–0,9%Fe–0,5%Mn	Al_{α},	1,81 / 1,7	0,15 / 0,1	0,04 / –	98,0 / 98,2
	Si	89,01 / 88,7	0,06 / –	0,03 / –	10,9 / 11,3
	α*	9,9 / 11,8	18,2 / 10,7	18,0 / 10,7	53,9 / 66,8

Чисельник – хім. склад фази α у %мас., знаменник – у %ат.

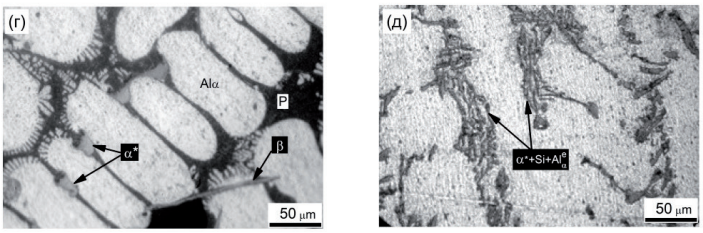
мінах існує декілька точок зору. В [6, 10, 11] відзначено, що марганець, розчиняючись у β-фазі, змінює його морфологію. Разом з тим, за результатами, наведеними в табл. 1, а також за даними робіт [3, 9] в β-фазі може розчинятися не більше 3 % Mn. У [4, 7, 9] роль марганцю та інших мікродобавок пов'язано зі зв'язуванням заліза в нові фази, що мають «сприятливу» морфологію, внаслідок чого підвищуються механічні властивості, найперше пластичність.

Автори [3, 12] вважають, що марганець впливає виключно на α-фазу. І чим більша його концентрація в фазі, тим більший ступінь її компактності. На їх думку при одержанні виливків у піщаній формі використання марганцю у якості елемента, що нейтралізує шкідливу дію заліза, є недоцільним, тому що в цьому випадку утворюється велика кількість β-фази, на морфологію якої він не впливає. Проте, це суперечить експериментальним фактам [8, 9] – при відповідних концентраціях марганцю спостерігається повне зникнення голкоподібної фази як при одержанні виливка в кокілі, так і у піщаній формі. В останньому випадку це відбувається при більш високих концентраціях марганцю і, відповідно, більших співвідношеннях Mn:Fe в сплаві. Крім того, підвищення концентрації марганцю може привести не до глобулізації, а, навпаки, до збільшення розгалуженості залізовмісної фази, а також до утворення крупних дендритів з плоскограними гілками [8, 9]. У [9] показано, що основна роль марганцю полягає в утворенні нових залізовмісних фаз, морфологія та склад яких залежить від хімічного складу сплаву.

Методом гартівно-мікроструктурного аналізу було встановлено, що за відсутності марганцю (сплав Al–8%Si–0,9%Fe) [18] при кристалізації після первинних кристалів алюмінію ($P \rightarrow Al_{\alpha}$) утворюється подвійна $P \rightarrow \beta + Al_{\alpha}$, а потім потрійна $P \rightarrow \beta + Si + Al_{\alpha}$ евтектики. При додаванні до базового сплаву Al–8%Si–0,9%Fe марганцю в кількості 0,3 % на другому етапі кристалізації з'являється розгалужена фаза α* за евтектичною реакцією: $P \rightarrow \alpha^* + Al_{\alpha}$, яка здійснюється в інтервалі температур (рис. 2, *а, б*). Формування фази α* продовжується на третьому та четвертому етапах за перетвореннями: $P \rightarrow \alpha^* + \beta + Al_{\alpha}$ і $P \rightarrow \alpha^* + \beta + Si + Al_{\alpha}$. Ці евтектики можуть утворюватися як за механізмом кооперативного росту фаз α*, β, Al_{α} (рис. 2, *в*) і α*, β, Si, Al_{α} (рис. 2, *д*), так і внаслідок формування подвійних евтектик $\alpha^* + Al_{\alpha}$, $\beta + Al_{\alpha}$ (рис. 2, *г*) і $Si + Al_{\alpha}$, які зароджуються і зростають одночасно в одному температурному інтервалі.



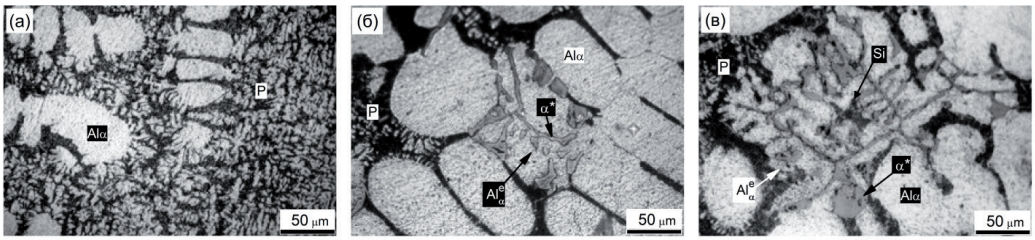
($t_{гарт.}$ = 600 ^{0}C) ($t_{гарт.}$ = 598 ^{0}C) ($t_{гарт.}$ = 585 ^{0}C)



($t_{гарт.}$ = 582 ^{0}C)

Рис. 2. Початкові етапи формування залізовмісних фаз у сплаві Al–8%Si–0,9%Fe–0,3%Mn: *а*: P → Al_α, P → α^* +Al_α; *б*: P → α^* + Al_α; *в, г*: P → α^* + β + Al_α; *д* – колонія евтектики α^* + β + +Si + Al_α у повністю затверділому зливку ($V_{охол}$ = 2 ^{0}C/с); *а*: x 200; *б–д*: x 400

Причому об'ємна частка фази β-$FeSiAl_5$ є досить значною. Підвищення концентрації марганцю до 0,5 % призводить до пригнічення реакцій, за якими утворюється β-фаза (рис. 3). Фаза α^* утворюється внаслідок перетворень: P → α^* + Al_α (рис. 3, *б*) і P → α^* + Si +Al_α (рис. 3, *в*).

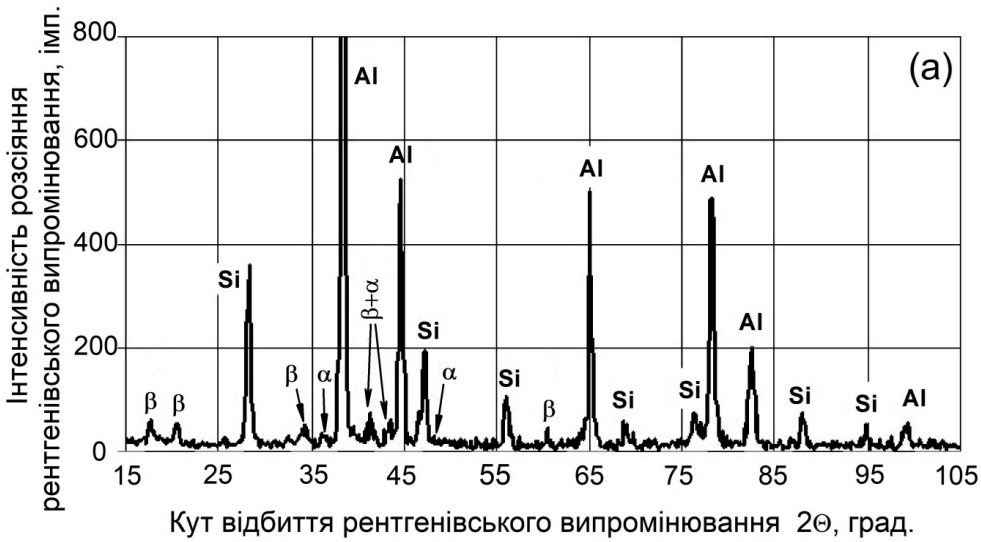


($t_{гарт.}$ = 600 ^{0}C) ($t_{гарт.}$ = 590 ^{0}C) ($t_{гарт.}$ = 582 ^{0}C)

Рис. 3. Етапи формування сплаву Al–8%Si–0,9%Fe–0,5%Mn: *а*: P → Al_α; *б*: P → α^* + Al_α; *в*: P → α^* + Si + Al_α; x 200

Існує декілька поглядів відносно природи інтерметаліду α^*. H. Phillips і G. Phragmen [13], а також автори [4, 19] розглядають її як безперервний ряд твердих розчинів марганцю в інтерметаліді α-Fe_2SiAl_8 (31,6 % Fe; 7,8 % Si) з гексагональною решіткою з параметрами a = 12,3 Å, c = 26,3 Å. C. Sun і R. Kowatschewa [13] вважають, що фаза α^* – це твердий розчин заліза в сполуці $Mn_3Si_2Al_{15}$, у якій атоми марганцю замінюються атомами заліза (31 % Fe; 1,5 % Mn; 8 % Si). Фаза $Mn_3Si_2Al_{15}$ (26,3 % Mn, 8,9 % Si) має просту кубічну решітку з просторовою групою атомів Pm3 і параметром решітки від 12,65 Å до 12,68 Å. За даними [13] марганець може розчинятися у фазі з решіткою простого куба з просторовою групою атомів Im3 і параметром 12,5 Å, до складу якої входить від 27 до 35 % Fe і від 6 до 8 % Si. Тобто, питання щодо структури та складу фази α^*, як і раніше, залишається спірним.

Рентгеноструктурними дослідженнями (рис. 4) встановлено присутність на дифрактограмі сплаву Al–8%Si–0,9%Fe–0,3%Mn відбиттів від фаз Al_α, Si, β-$FeSiAl_5$, α-Fe_2SiAl_8 (рис. 4, *а*). Положення лінії останньої на дифрактограмі порівняно з табличними даними (JCPDS 41- 0894) дещо зміщено в бік менших кутів 2θ, що може



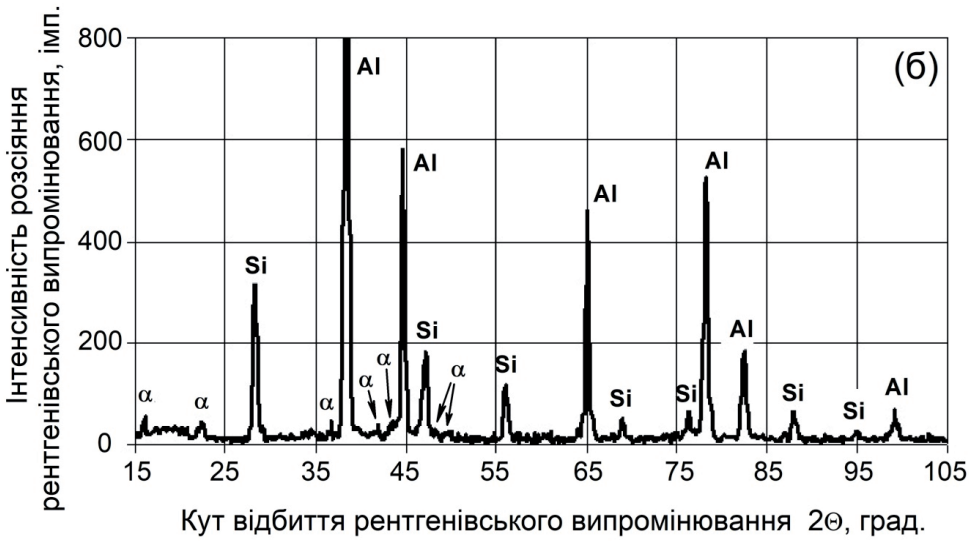


Рис. 4. Дифрактограми сплаву Al–8%Si–0,9%Fe–0,3%Mn, одержані в Cu–Kα випромінюванні: *а* – вихідний сплав; *б* – після оброблення розплаву однополярним імпульсним електричним струмом (j = 7 А/см^2, υ = 700 Гц)

бути наслідком заміщення заліза в кристалічній решітці фази α-Fe_2SiAl_8 на атоми марганцю з більшим, ніж у заліза, розміром атомів: r_{Fe}=1,26 Å, r_{Mn}=1,30 Å.

За сукупністю експериментальних даних рентгеноспектрального і рентгеноструктурного аналізів, у тому числі одержаними в [19], можна стверджувати, що найбільш ймовірно в сплавах Al–8%Si–0,9%Fe–0,3%Mn і Al–8%S–0,9%Fe–0,5%Mn залізовмісна розгалужена фаза з марганцем – це твердий розчин марганцю в фазі α-Fe_2SiAl_8 з гексагональною решіткою, де атоми заліза частково замінюються атомами марганцю. Про утворення компактної залізовмісної фази з гексагональною решіткою (а = 12,27 Å, с = 26,007 Å) при додаванні марганцю також сповіщається в [11].

Залізовмісна фаза з марганцем має змінний склад (див. табл. 1) – $(FeMn)_{3,4}Si_2Al_{12}$, $(FeMn)_{3,6}Si_2Al_{11}$, який не відповідає формулі $(FeMn)_3Si_2Al_{15}$. Про це також свідчать результати досліджень, опубліковані в [1, 3, 13]. Оскільки традиційно її позначають як

α-$(FeMn)_3Si_2Al_{13}$ [1], то надалі, незалежно від співвідношення хімічних елементів у цій фазі, будемо дотримуватися цієї формули. Залежно від концентрації марганцю та співвідношення Mn:Fe в доевтектичних силумінах α^*-фаза переважно утворюється за евтектичними реакціями: $P \rightarrow \alpha^* + Al_\alpha$; $P \rightarrow \alpha^* + \beta + Al_\alpha$; $P \rightarrow \alpha^* + Si + Al_\alpha$ або у вигляді первинних кристалів ($P \rightarrow \alpha^*$) [9]. При збільшенні концентрації марганцю утворення залізовмісних фаз можна представити за спрощеною схемою [8]:

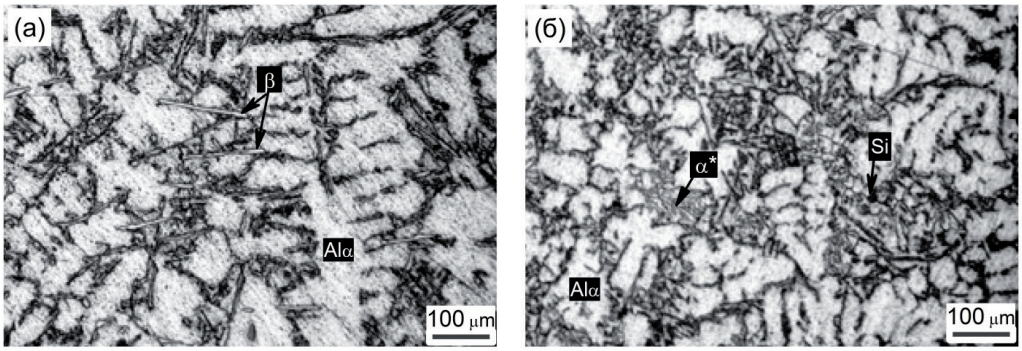
$$\beta \rightarrow \beta + \alpha^*_{евт.} \rightarrow \alpha^*_{евт.} \rightarrow \alpha^*_{евт.} + \alpha^*_{перв.} \rightarrow \alpha^*_{перв.}, \quad (1)$$

де: $\alpha^*_{евт.}$ – фаза α-$(FeMn)_3Si_2Al_{15}$ у складі евтектики; $\alpha^*_{перв.}$ – первинні кристали фази α-$(FeMn)_3Si_2Al_{15}$

У сплавах Al–8%Si–0,9%Fe–0,3%Mn і Al–8%Si–0,9%Fe–0,5%Mn співвідношення Mn: Fe складають відповідно 0,33 і 0,55. Згідно з [9] при співвідношенні менше 0,4 (при 0,3 % Mn) в легованих сплавах формуються евтектичні кристали α^* при деякій частці фази β (див. рис. 1, *а*; 2). При співвідношенні Mn:Fe більше 0,4 (при 0,5 % Mn) – α^* має розгалужену форму в складі евтектик (див. рис. 1, *б*; 3).

Для дослідження спільного впливу марганцю та оброблення розплаву електричним струмом на особливості фазових перетворень і форми росту залізовмісних фаз в сплавах Al– 8%Si–0,9%Fe–(03–0,5)%Mn густину електричного струму (j) змінювали в межах від 2 А/см² до 50 А/см², частоту імпульсів (υ) – від 50 Гц до 50000 Гц.

Подібно до сплавів системи Al–Si–Fe [18] ефект впливу імпульсного електричного струму на структуроутворення, фазовий склад і морфологію структурних складових чотирьохкомпонентних алюмінієво-кремнієвих сплавів з марганцем при кристалізації залежить від режимів оброблення в рідкому стані. Оброблення розплаву імпульсним електричним струмом за режимом j = 7 А/см²; υ = 700 Гц (рис. 5; 6, *а*) призводить до кардинальних змін мікроструктури: зменшення не менш, ніж у 1,5 рази, розміру дендритних осередків твердого розчину алюмінію, збільшення ступеня кооперативності евтектик $\alpha^* + Al_\alpha$ і $\alpha^* + Si + Al_\alpha$ та розгалуженості фази α^*, з частковою сфероідізацією кремнію в евтектичних колоніях, як це відбувається при термічній обробці в твердому стані, а також до відсутності інтерметаліду β-$FeSiAl_5$, у тому числі в сплаві з 0,3 % Mn, що підтверджено рентгеноструктурним аналізом (див. рис. 4, *б*)



а *б*

Рис. 5. Мікроструктура сплаву Al–8%Si–0,9%Fe–0,3%Mn до (*а*) та після оброблення розплаву електричним струмом: j = 7 А/см², υ = 700 Гц (*б*); х 200

Залежно від режимів оброблення рідкої фази однополярним імпульсним електричним струмом структура і фазовий склад сплавів можуть змінюватися в широких межах (рис. 6): від формування розгалужених тонкодиференційних кристалів фази α^* – j = 7 А/см²; ν = 700 Гц (рис. 6, *а*) до первинних кристалів цієї фази j = 7 А/см², ν = 2000 Гц (рис. 6, *б*) і навіть до утворення фази β-$FeSiAl_5$ – j = 2 А/см², ν = 50000 Гц (рис. 6, *в*) і ділянок подрібненої структури, подібній сплаву в термообробленому стані (рис. 6, *г*). Останнє пов'язано зі «скін-ефектом» при обробленні розплаву струмом високої частоти (50000 Гц).

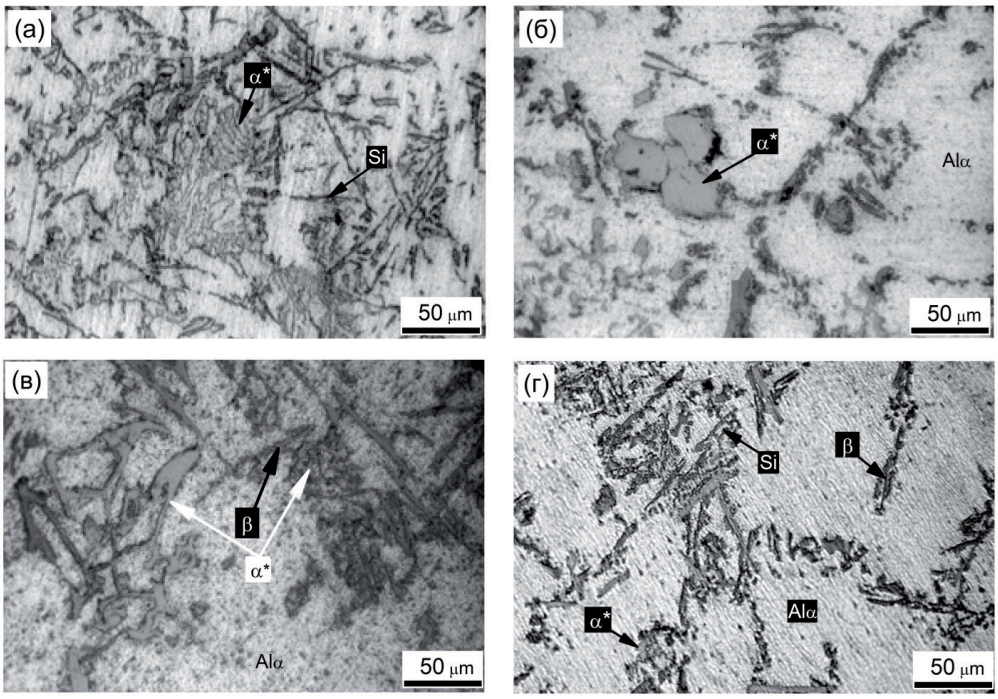


Рис. 6. Мікроструктура сплаву Al–8%Si–0,9%Fe–0,5%Mn після оброблення розплаву електричним струмом за різними режимами: *а*: j = 7 А/см^2, ν =700 Гц; *б*: j =7 А/см^2; ν = 2000 Гц; *в, г*: j = 2 А/см^2; ν = 50000 Гц; *в* – середина виливка, *г* – приповерхневий шар виливка; х 400

Згідно зі схемою (1) утворення β-фази в сплаві з 0,5 % Mn при обробленні рідкої фази електричним струмом густиною 2 А/см^2 і частотою 50000 Гц (див. рис. 6, *в*) можна порівняти з ефектом, аналогічним зменшенню концентрації марганцю в сплаві [8]. При меншій частоті електричного струму 2000–5000 Гц, коли при кристалізації фаза α* виділяється з розплаву у вигляді первинних кристалів (див. рис. 6, *б*), спостерігається явище, подібне загальному підвищенню його вмісту.

Особливості структури і фазового складу при обробленні розплаву електричним струмом пов'язані з процесами електродифузії, зміною хімічного складу локальних мікрооб'ємів розплаву під дією електричного струму [23, 24]. При цьому диференціювання евтектики залишається досить високим, а особливості структуроутворення, що пов'язані зі зміною структури розплаву під дією електричного струму з різними параметрами густини та частоти, обумовлюють екстремальний характер залежностей об'ємної частки розгалуженої фази α* (рис. 7, *а*) і механічних властивостей (рис. 7, *б, в*). Подібний ефект спостерігали при рідкофазному обробленні електричним струмом складнолегованого сплаву АК5М2 [19].

Результати рентгеноспектральних досліджень інтерметаліду α* після оброблення розплаву за різними режимами, які наведено в табл. 2, свідчать, що збільшення сумарної концентрації Fe + Mn у фазі α-$(FeMn)_3Si_2Al_{15}$, яке зумовлене процесами електродифузії в рідкому стані, приводить до зміни її морфології у такій послідовності: тонкодиференційовані евтектичні кристали → крупні евтектичні кристали з потовщеними гілками → первинні кристали.

Така закономірність спостерігається при підвищені концентрації марганцю в залізовмісних алюмінієво-кремнієвих сплавах [8, 9]. Ця обставина дозволяє провести аналогію між модифікуванням розплаву легуючими добавками та електричним струмом. Оброблення розплаву електричним струмом за оптимальними режимами (густина електричного струму від 7 до 20 А/см^2; частота від 500 до 1000 Гц) посилює дію марганцю як елемента, що зменшує шкідливий вплив заліза на механічні властивості за рахунок утворення розгалужених фаз замість гілкоподобних. Використання в

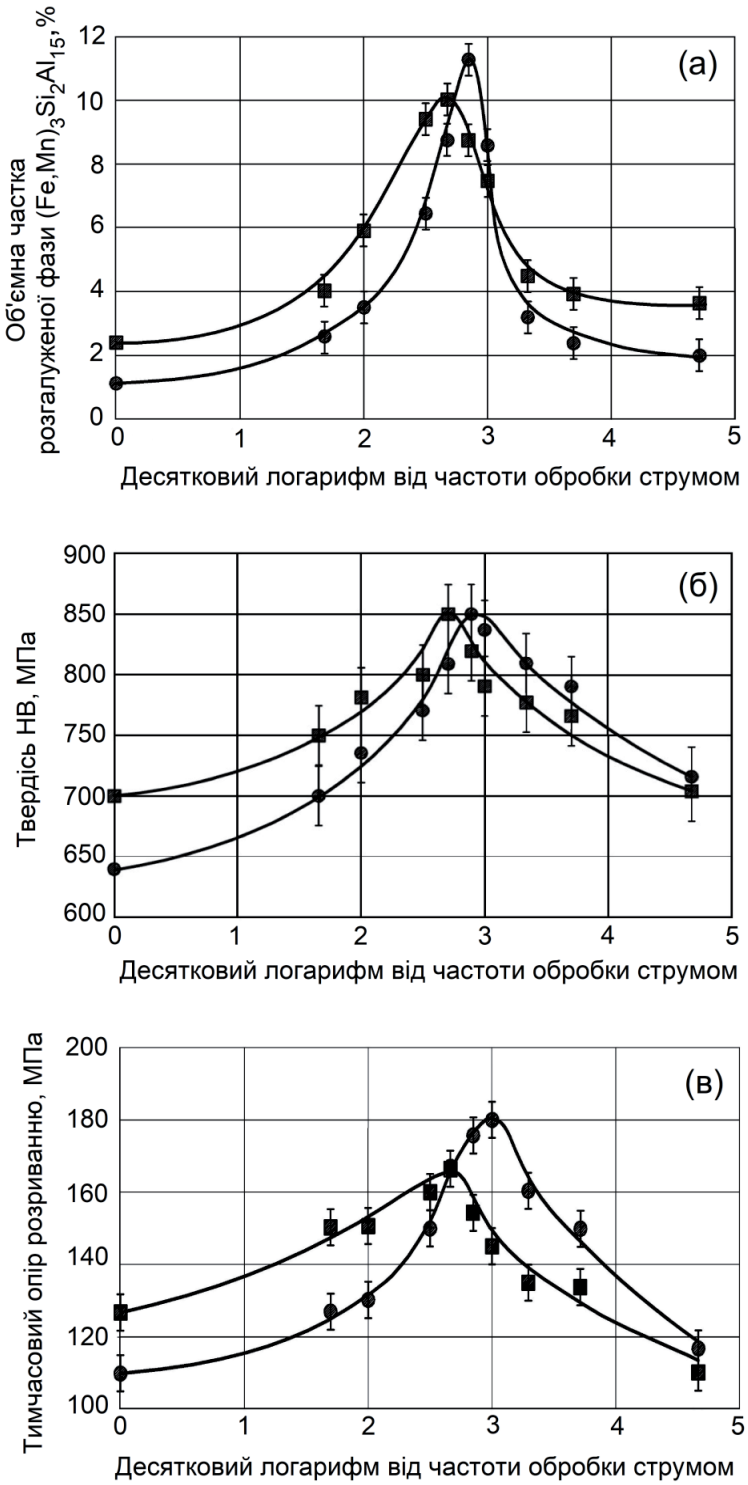


Рис. 7. Залежність об'ємної частки розгалуженої фази α^* (*а*), твердості (*б*) і тимчасового опору розриванню (*в*) від частоти оброблення розплаву електричним струмом густиною 7 А/см^2: ● – сплав Al–8%Si–0,9%Fe–0,3%Mn; ■ – сплав Al–8%Si–0,9%Fe–0,5%Mn

Таблиця 2

Поелементний склад фази α-$(FeMn)_3Si_2Al_{15}$ (α*) залежно від режимів оброблення розплаву електричним струмом

Морфологічні ознаки фази α*	Режим оброблення електричним струмом	Вміст хімічних елементів*				Сума Fe + Mn
		Fe	Mn	Si	Al	
Кристали у складі тонкодиференційованої евтектики (рис. 6, *а*)	j = 7 А/см^2 ν = 700 Гц	22,89 12,92	7,6 4,47	9,15 10,5	60,36 72,11	30,49 17,39
Крупні евтектичні кристали (рис. 6, *в*)	j = 7 А/см^2; ν = 50000 Гц	17,88 10,1	16,2 9,6	10,39 12,9	55,53 67,4	34,08 19,7
Первинні кристали (рис. 6, *б*)	j = 7 А/см^2; ν = 2000 Гц	24,3 14,8	13,5 8,2	9,4 11,2	52,8 65,8	37,8 23,0

* Чисельник – хім. склад фази α* у %мас. знаменник – у %ат.

технологічному процесі оброблення розплаву електричним струмом за спеціальними режимами дозволяє скоротити витрати марганцю і обмежити його вміст в доевтектичних силумінах до 0,2–0,3 %.

Висновки

• Одержано нові експериментальні результати, які підтверджують, що механізм нейтралізації шкідливого впливу заліза на механічні властивості алюміній-кремнієвих сплавів полягає в зміні характеру фазових перетворень при кристалізації, утворенні розгалужених евтектичних кристалів фази α-$(FeMn)_3Si_2Al_{15}$ (α*) і придушенні реакцій розпаду рідини з утворенням інтерметаліду β-$FeSiAl_5$.

• Співвідношення фаз β і α* в сплаві залежить від концентрації марганцю і співвідношення Mn:Fe, а форми росту α*-фази – від сумарної кількості Fe + Mn в ній, змінюючись від тонкодиференційованих евтектичних кристалів до грубих дендритів, гілки яких в перерізі мають вид окремих компактних кристалів.

• Залізовмісна фаза, яка в літературних джерелах позначається як α-$(FeMn)_3Si_2Al_{15}$, має змінний склад і являє собою твердий розчин на основі фази α-Fe_2SiAl_8 з гексагональною решіткою, в якій атоми заліза заміщуються атомами марганцю.

• Рідкофазне оброблення електричним струмом за оптимальними режимами подібно підвищенню концентрації марганцю, що дозволяє зменшити його вміст в алюміній-кремнієвому сплаві з одержанням розгалужених кристалів α*-фази.

Список літератури

1. 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.
2. Ершов Г. С., Бычков Ю. Б. Высокопрочные алюминиевые сплавы из вторичного сырья. Москва: Металлургия, 1979. 192 с.
3. Бычков Ю. Б. Природа вторичных доэвтектических силуминов, оптимизация их составов и свойств: дис. на соиск. ученой степени докт. техн. наук. Москва: МИСиС, 1987. 354 с.
4. Селезнев Л. П. Совершенствование литейных алюминиевых сплавов, приготовленных из лома и отходов. *Цветная металлургия*. 1990. № 6. С. 83–88.
5. Золоторевский В. С., Бычков Ю. Б. О перспективах использования литейных алюминиевых сплавов из вторичного сырья взамен сплавов из первичных металлов. *Цветные металлы*. 1986. № 6. С. 7–10.
6. Худокормов Д. Н., Галушко А. М., Тимошенко В. П, Костюкевич Б. М. Использование вторичного сырья для производства ответственных отливок из силуминов. *Литейное производство.* 1981. № 1. С.13–14.

7. Белов Н. А. Евсеев Ю. В., Золоторевский В. С. Модифицирование железистых фаз в силумине типа АК5М2 добавками переходных металлов. *Цветные металлы*. 1988. № 1. С. 68–70.
8. Пригунова А. Г. Повышение прочности и пластичности вторинних силуминов микродобавками. *Металлофизика и новейшие технологи.* 1998. Т. 20. С. 43–49.
9. Пригунова А. Г. Механизм нейтрализации вредного влияния железа в силуминах микродобавками марганца и хрома. *Металлофизика и новейшие технологи.* 1998. Т. 20. № 12. С. 25–32.
10. Худокормов Д. Н., Галушко А. М., Леках С. Н. Влияние модифицирования на форму включений железосодержащей фазы в алюминиевых сплавах. *Литейное производство.* 1975. № 5. С. 18–19.
11. Митяев А. А., Волчок И. П., Повзло В. Н., Лоза К. Н. Физико-механические и коррозионные свойства интерметаллидной фазы Al5SiFe. Стародубовские чтения: Сб. научн. трудов. Вып. 48. Ч 1. Днепропетровск: ПГАСА. 2009. С. 5–7.
12. Кожанов В. А., Алексейчук И. С., Бычков Ю. Б. Избирательное влияние марганца на форму железосодержащих фаз в силуминах. *Цветные металлы*. 1985. № 6. С. 84–85.
13. Мондольфо Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов: пер. с англ. Москва: Металлургия, 1979. 640 с.
14. Таран Ю. Н., Пригунова А. Г., Казимирова И. Е. [и др.] Модифицирование интерметаллидных фаз обработкой расплава электрическим током. *Доклады академии наук СССР.* 1986. Т. 289. № 3. С. 668–670.
15. Вернидуб А. Г., Волков А. Г., Грабовский В. М. [и др.] Обработка сплава АК7 импульсным электрическим током. *Процессы лиття*. 2005. № 1. С. 64–67.
16. Деев В. Б., Башмакова Н. В., Приходько О. Г., Селянин И. Ф. Исследование влияния электрического тока на кристаллизацию алюминиевых сплавов с различным содержанием железа. *Ползуновский альманах*. 2008. № 3. С.77–81.
17. Борисов Г. П., Цуркин В. Н., А. В. Синчук, Иванов А. В. О высоковольтной электроимпульсной обработке расплава. *Металлургия машиностроения.* 2010. № 5. С. 33–40.
18. Пригунова А. Г. Петров С. С. Пригунов С. В. Структурні та фазові перетворення в доевтектимчних сплавах системи Al-Si-Fe, оброблених в рідкому стані однополярним імпульсним електричним струмом. *Металознавство та обробка металів.* 2017. № 2 (82). С. 20–25
19. Пригунова А. Г. Зелинская Г. М., Кошелев М. В. Особенности кристаллизации и эволюции структуры железосодержащих фаз сплава АК5М2 при обработке расплава импульсным электрическим током. *Процессы литья*. 2019. № 4 (136). С. 20–34.
20. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. Москва: Металлургия, 1976. 272 с.
21. Пригунова А. Г., Бєлік В. І., Шеневідько Л. К., Кошелєв М. В. Дослідження фазових перетворень при кристалізації алюмінієвих сплавів методом гартувально-мікроструктурного аналізу. *Процеси лиття.* 2020. № 3 (141). С. 27–41.
22. Патент на винахід 101208 Україна, МПК С22В9/00. Спосіб виробництва силумінів / С. С. Петров, С. В. Пригунов, А. Г. Пригунова, Д. Н. Ключник; заявл. 11.02.2011, опубл. 11.03.2013, Бюл. № 5.
23. Таран Ю. Н., Пригунова А. Г., Замятин В. М. [и др.]. Влияние внешних воздействий на характер политерм вязкости жидких сложнолегированных силуминов. Изв. ВУЗ. *Цветная металлургия*. 1987. № 4. С. 82–85.
24. Таран Ю. Н., Пригунова А. Г., Гальчак В. П., Петров С. С. [и др.] Влияние электрического тока на структурные превращения в сложнолегированных алюминий-кремниевых рас - плавах. *Расплавы*. 1987. Т. 1. Вып. 4. С. 111–116.

Надійшла 05.10.2020

References

1. Prigunova A. G., Belov N. A., Taran Yu. N., Zolotorevsky V. S., Napalkov V. I., Petrov S. S. (1996). Silumins. Atlas of microstructures and fractograms of industrial alloys. Ref. ed. Moscow: MISiS,175 [in Russsian].
2. Ershov G. S., Bychkov Yu. B. (1979). High strength aluminum alloys from recycled materials. Moscow: Metallurgy,192 [in Russsian].
3. Bychkov Yu. B. (1987). The nature of secondary hypoeutectic silumins, optimization of their compositions and properties: dis. for a job. doctoral degree tech. sciences. Moscow: MISiS, 354 [in Russsian].

4. Seleznev L. P. (1990). Improvement of foundry aluminum alloys made from scrap and waste. *Non-ferrous metallurgy*, 6, 83–88 [in Russsian].
5. Zolotorevsky V. S., Bychkov Yu. B. (1986). On the prospects of using cast aluminum alloys from secondary raw materials instead of alloys from primary metals. *Non-ferrous metals*, 6, 7–10 [in Russsian].
6. Khudokormov D. N., Galushko A. M., Timoshenko V. P., Kostyukevich B. M. (1981). The use of secondary raw materials for the production of critical castings from silumin. *Foundry,* 1, 13–14 [in Russsian].
7. Belov N. A. Evseev Yu. V., Zolotorevsky V. S. (1988). Modification of ferrous phases in silumin of the AK5M2 type with additions of transition metals. *Non-ferrous metals*, 1, 68–70 [in Russsian].
8. Prigunova A. G. (1998). Increasing the strength and plasticity of secondary silumins by microadditives. *Physics of metal and the latest technology*, Vol. 20, 43–49 [in Russsian].
9. Prigunova A. G. (1998). The mechanism of neutralizing the harmful effect of iron in silumin with microadditives of manganese and chromium. *Physics of metal and the latest technology*, Vol. 20, 12, 25–32 [in Russsian].
10. Khudokormov D. N., Galushko A. M., Lekakh S. N. (1975). Effect of modification on the shape of inclusions of the iron-containing phase in aluminum alloys. *Foundry*, 5, 18–19 [in Russsian].
11. Mityaev A. A., Volchok I. P., Povzlo V. N., Loza K. N. (2009). Physicomechanical and corrosive properties of the intermetallic phase Al5SiFe. Starodubov readings: Sat. scientific. works. Issue 48. Part 1. Dnepropetrovsk: PGASA, 5–7 [in Russsian].
12. Kozhanov V. A., Alekseychuk I. S., Bychkov Yu. B. (1985). Selective effect of manganese on the form of iron-containing phases in silumin. *Non-ferrous metal*s, 6, 84–85 [in Russsian].
13. Mondolfo L. F. (1979). Structure and properties of aluminum alloys: trans. from English. Moscow: Metallurgy, 640 [in English].
14. Taran Yu. N., Prigunova A. G., Kazimirova I. E. [and others] (1986). Modification of intermetallic phases by treatment of the melt with an electric current. *Reports of the USSR Academy of Sciences,* Vol. 289, 3, 668–670 [in Russsian].
15. Vernidub A. G., Volkov A. G., Grabovsky V. M. [and others] (2005). Processing of AK7 alloy by pulsed electric current. *Casting processes,* 1, 64–67 [in Russsian].
16. Deev V. B., Bashmakova N. V., Prikhodko O. G., Selyanin I. F. (2008). Study of the effect of electric current on the crystallization of aluminum alloys with different iron content. *Polzunovsky almanac*, 3, 77–81 [in Russsian].
17. Borisov G. P., Tsurkin V. N., Sinchuk A. V., Ivanov A. V. (2010). On high-voltage electrical pulse processing of the melt. *Metallurgy of mechanical engineering*, 5, 33–40 [in Russsian].
18. Prigunova A. G. Petrov S. S. Prigunov S. V. (2017). Structural and phase transformation in pre-industrial alloys of the Al-Si-Fe system, chipped in a rare mill by a unipolar impulse electric strum. *Metal Scienct and Treatment of Metals*, 2 (82), 20–25 [in Ukrainian].
19. Prigunova A. G. Zelinskaya G. M., Koshelev M. V. (2019). Features of crystallization and evolution of the structure of the iron-containing phases of the AK5M2 alloy during the processing of the melt with a pulsed electric current. *Casting processes*, 4 (136), 20–34 [in Russsian].
20. Saltykov S. A. (1976). Stereometric metallography. Moscow: Metallurgy, 272 [in Russsian].
21. Prigunova A. G., Bulik V. I., Shenevidko L. K., Koshelev M. V. (2020). Preliminary phase transformation during crystallization of aluminum alloys by the method of gantry-microstructural analysis. *Casting processes*, 3 (141), 27–41 [in Ukrainian].
22. Petrov S. S., Prigunov S. V., Prigunova A. G., Klushnik D. N. Patent for vinakhid 101208 Ukraine, MKI C22B9/00. Method for the production of silumin / declared 11.02.2011, publ. 03/11/2013, Bul. No. 5 [in Ukrainian].
23. Taran Yu. N., Prigunova A. G., Zamyatin V. M. [and etc.] (1987). The influence of external influences on the nature of the viscosity polytherms of liquid complexly alloyed silumins. Izv. University. *Non-ferrous metallurgy*, 4, 82–85 [in Russsian].
24. Taran Yu. N., Prigunova A. G., Galchak V. P., Petrov S .S. [and others] (1987). Effect of electric current on structural transformations in complex alloyed aluminum-silicon melts. *Melts*. Vol. 1. Issue. 4, 111–116. [in Russsian].

Received 05.10.2020

A. G. Prigunova, *Dr. Sci. (Engin.) Head of the Department, e-mail: adel_nayka@ukr.net*

Physical-Technological Institute of Metals and Alloys of the National Academy of Sciences of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

THE ROLE OF MANGANESE AND LIQUID-PHASE ELECTRIC TREATMENT ON THE FORMATION OF IRON-CONTAINING PHASES IN PREDEUTECTIC ALLOYS OF THE Al–Si–Fe–Mn SYSTEM

This work has developed an understanding of the mechanism of the formation of iron-containing phases and their forms of growth in hypoeutectic alloys of the Al–SI–Fe–Mn system, depending on the manganese content and the treatment of the melt with a unipolar pulse electric current. The study was carried out on basic alloys Al–8 % Si–0.9% Fe–0.3% Mn and Al– 8% Si– 0.9% Fe–0.5% Mn, the composition of which was chosen taking into account the concentration boundaries of silicon, iron and manganese in industrial silumins AK7, AK9, AK8M3, AK9M2 in accordance with DSTU 2839-94. Alloys are produced from scrap and waste of non-ferrous metals and are widely used as structural materials in various fields of mechanical engineering. Experimentally, using the methods of quenching microstructural, X-ray structural and local X-ray spectral analysis, it was shown that the mechanism of the influence of manganese on the growth forms of iron-containing phases consists in a change in the nature of phase transformations during crystallization, as a result of which, instead of the needle-shaped intermetallic β-FeSiAl5 with a monoclinic lattice, a branched hexagonal phase, which in the literature is designated as α-(Fe,Mn)3Si2Al15. The ratio of the phases α-(Fe,Mn)3Si2Al15 and β-FeSiAl5 in alloys and the features of their crystallization depend on the concentration of manganese. At 0.3% Mn in the second stage of crystallization, after the separation of the primary crystals of solid aluminum solution from the liquid, there is a eutectic transformation: P → α-(Fe,Mn)3Si2Al15 + Alα. The formation of the α-(Fe,Mn)3Si2Al15 phase continues at the third and fourth stages following the reactions: P → α-(Fe,Mn)3Si2Al15 + β-FeSiAl5 + Alα and P → α-(Fe,Mn)3Si2Al15 + β-FeSiAl5 + Si + Alα. These eutectics can be formed both by the mechanism of cooperative growth of phases α-(Fe,Mn)3Si2Al15, β-FeSiAl5, Alα and α-(Fe,Mn)3Si2Al15, β-FeSiAl5, Si, Alα, and as a result of the formation of binary eutectics β-FeSiAl5 + Alα, α-(Fe,Mn)3Si2Al15 + Alα and Si + Alα, which nucleate and grow simultaneously in the same temperature range. Moreover, the volume fraction of the β-FeSiAl5 phase is very significant. An increase in the concentration of manganese to 0.5% leads to the suppression of the reactions by which the β-phase is formed. X-ray structural studies have established that the intermetallic compound α-(Fe,Mn)3Si2Al15 is a solid solution of manganese in the compound α-Fe2SiAl8. It has a variable composition, which is primarily due to the content of manganese and iron in the alloy, and the forms of its growth depend on the amount of Fe + Mn in this phase. With an increase in their total concentration, the morphological features of the phase change in the sequence: finely differentiated eutectic crystals → large eutectic crystals with thickened branches → primary crystals. Liquid-phase treatment of alloys doped with manganese with a unipolar pulsed electric current leads to significant changes in the microstructure and phase composition, which largely depend on the parameters of the electric current - its density and frequency. Under optimal processing conditions, the β-FeSiAl5 phase, which is the main factor of negative influence on the mechanical properties of aluminum alloys, is absent, even in the alloy with 0.3% Mn. Strengthening the action of manganese by treating the melt with an electric current makes it possible to limit its concentration in hypoeutectic silumins to 0.2–0.3 %, with obtaining a high level of mechanical properties.

Keywords: *aluminum-silicon alloys, iron-containing phases, alloying with manganese.*