

## AMORPHOUS AND LIQUID STATES

PACS numbers: 61.25.Mv, 61.66.Dk, 61.72.Mm, 64.70.dg, 81.70.Pg, 83.60.Np

### Особливості кристалізації, формування фазового складу і морфології структурних складових стопу Al–7Si–4Fe у разі магнето-імпульсної обробки розтопу

I. М. Максимчук, А. О. Хрипливий, В. В. Фрізель, П. М. Романко

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
вул. Академіка Кржижановського, 3,  
03142 Київ, Україна*

Методами рентгенівської дифрактометрії, прямого термографічного і ДСК аналізу досліджено вплив магнето-імпульсної обробки (МІО) розтопу силуміну Al–7Si–4Fe на кінетику його кристалізації, фазовий склад і морфологію структурних складових. Показано, що підвищений вміст Феруму в розтопі зміщує температуру початку кристалізації первинних дендритів алюмінію в область температури кристалізації чистого алюмінію. МІО розтопу не впливає на температурні інтервали кристалізації компонентів, проте в три рази збільшує швидкість кристалізації евтектики. Ефект пояснюється підсиленням мікроліквідації розтопу, яка інтенсифікується зі збільшенням частоти проходження імпульсів магнетного поля, до того ж області мікронеоднорідностей істотно диспергуються. У рамках кластерної моделі викладено уявлення про імовірну будову розтопу Al–7Si–4Fe поблизу температури ліквідуса і вплив режимів МІО на її формування. Вперше висунуто гіпотезу, що в умовах швидкого охолодження розтопу реалізація роздільного або абнормального механізмів евтектичної кристалізації пов'язана зі співвідношенням у розтопі часток кластерів  $Al_{1-x}Si_x$  з металічним та ковалентним зв'язком. МІО призводить до формування та істотного збільшення частки кластерів з ковалентним типом зв'язку та посилення абнормального механізму евтектичної кристаліза-

Corresponding author: Igor Mykolayovych Maksymchuk  
E-mail: i.n.maksimchuk@gmail.com

*I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,  
3 Academician Krzhyzhanovsky Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: I. M. Maksymchuk, A. O. Khriplyviy, V. V. Friezel, and P. M. Romanko, Features of Crystallization, Formation of Phase Composition and Morphology of Al–7Si–4Fe Alloy Structural Units under Magnetic-Pulse Melt Processing, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42, No. 10: 1373–1386 (2020) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.42.10.1373.

ції. Показано, що збільшення частоти імпульсів вдвічі, а, отже, і подвоєння енергетичного впливу на розтоп не тільки підсилює диспергування областей мікролікваци розтопу, але і приводить до утворення стійкої (стабільної) конфігурації кластерів  $Al_nFe_mSi_l$ , які характеризуються ближнім порядком, подібним упорядкуванню атомів у фазі  $Al_9Fe_2Si_2$ .

**Ключові слова:** магнето-імпульсна обробка, кластерна структура розтопу, кінетика кристалізації.

The influence of the magnetic pulse treatment (MPT) on the crystallization kinetics, phase composition and morphology of the structural components of the Al-7Si-4Fe melt is studied by X-ray diffractometry, direct thermographic and DSC analysis. As shown, the elevated iron content in the Al-7Si-4Fe melt shifts the crystallization temperature of the primary aluminium dendrites to the crystallization temperature of pure aluminium. MPT of the melt does not affect the temperature ranges of the components crystallization; however, it increases the eutectic crystallization rate by three times. The effect is explained by the enhancement of the melt microliquation, which intensifies with an increase in the pulse repetition rate of the magnetic field, while the areas of microheterogeneity of the liquid alloy are significantly dispersed. In the framework of the cluster model, the ideas about a probable structure of the Al-7Si-4Fe melt near the liquidus temperature and the effect of the MPT modes on its formation are set forth. For the first time, it is hypothesized that under conditions of rapid cooling of the melt, the realization of separate or abnormal mechanisms of eutectic crystallization is related to the ratio in the melt of the fractions of  $Al_{1-x}Si_x$  clusters with metallic and covalent bonds. MPT leads to the formation and significant increase in the fraction of clusters with metallic bonds and to the enhancement of the abnormal mechanism of eutectic crystallization. As shown, an increase in the pulse repetition rate twofold and, as a consequence, doubling the energy effect on the melt not only enhance the dispersion of the microliquation areas of the melt, but leads to the formation of a stable configuration of  $Al_nFe_mSi_l$  clusters characterized by short-range order, similar to the ordering of atoms in the  $Al_9Fe_2Si_2$  phase.

**Key words:** magnetic-pulse treatment, cluster structure of melt, crystallization kinetics.

*(Отримано 30 жовтня 2019 р.; остаточн. варіант — 19 серпня 2020 р.)*

## 1. ВСТУП

Ферум є найзагальнішою домішкою в алюмінієвих стопах, і, щонайменше, для ливарних стопів на основі системи Al-Si, вважається шкідливим з кількох причин. Слід зазначити, що Ферум не завжди чинить негативний вплив: у деяких алюмінієвих деформованих стопах Fe може бути корисною добавкою, яка сприяє поліпшенню технологічності стопу і/або міцності кінцевого деформованого продукту. Ферум є природною домішкою, яка виникає у про-

цесі виробництва первинного алюмінію з вихідної сировини. Залежно від якості руди і контролю різних параметрів обробки, а також чистоти інших сировинних матеріалів, розтоплений алюміній містить 0,02–0,15% Fe. Рідкий алюміній здатний розчиняти залізо з незахищених сталевих інструментів і пічного обладнання. До того ж концентрація Fe може досягати 2,5% ваг. у рідкій фазі за температури розтопу  $\sim 700^{\circ}\text{C}$  і до 5% ваг. у розтопі за  $800^{\circ}\text{C}$ . Низьку пластичність силумінів з вмістом Феруму пов'язують з утворенням тонкої голкоподібної алюміній–залізо–кремнієвої фази, яка служить середовищем для зародження мікротріщин, наступним їх злиттям у процесі навантаження і призводить до руйнування матеріалу [1]. Останнім часом посилюється інтерес до формування відповідної морфології структурних складових стопу за допомогою різного роду енергетичних впливів на розтоп у процесі його кристалізації [2–5]. Одним з найперспективніших методів модифікування структури стопів є магнето-імпульсна обробка (МІО) розтопів [6–9]. До того ж, морфологія вихідної мікроструктури, фазовий склад і фізико-механічні властивості стопів залежать від величини магнетного поля, частоти слідування імпульсів та тривалості обробки розтопу. Тому без розуміння фізики процесів, що відбуваються під час кристалізації стопів під дією енергетичних впливів на розтоп фактично неможливе управління процесом формування його мікроструктури. У зв'язку з цим, основною метою роботи є дослідження закономірностей кристалізації алюмінієвого стопу АК7 з підвищеним вмістом Fe у разі використання МІО, а також впливу частоти магнетних імпульсів, тобто потужності енергетичного впливу, на формування кластерної структури розтопу і кінетику його затвердіння.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

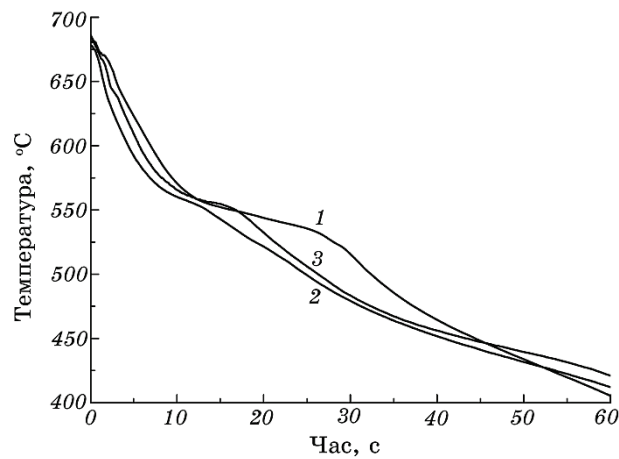
Стоп АК-7 з 4% мас. Fe витоплювали в експериментальній топильній установці з резистивним нагріванням у захисному середовищі аргону з використанням тиглів з карбонільного заліза 99,9% чистоти. Склад стопу АК-7 за даними хемічного аналізу у % ваг.: Fe — 0,6, Si — 0,7, Mn — 0,4, Cu — 1,0, Mg — 0,3, Ni — 0,2, Zn — 0,4, Al — баланс. Температуру розтопу регулювали і підтримували за допомогою терморегулятора типу ВРТ-3, точність регулювання  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Температура перегрівання і розливання розтопу складала  $750^{\circ}\text{C}$ . Для дослідження ефективності імпульсної магнетної обробки розтопу в процесі його кристалізації у сорочці охолодження кристалізатора розміщена котушка намагнетчування індуктора. Вплив електромагнетного поля на розтоп і конструкції кристалізаторів приведено у монографіях [10, 11]. Через котушку намагнетчування пропускали продуковані спеціальним генератором імпульси струму силою 1 кА, одночасно індукція магнетного поля в експерименті

складала 1,7 Тл, частота імпульсів — 100 і 200 Гц, тривалість імпульсу  $2,5 \cdot 10^{-4}$  с, енергія в імпульсі 20 Дж. Маса стопів становила 150 г. Температури різних стадій кристалізації фіксували за допомогою хромель-алюмелевої термопари, введеної у розтоп на глибину ~3 мм через корпус кристалізатора. Характеристики термочутливого елемента забезпечували низьку інерційність термопари за виміру температури середовища. Величину температури записували за допомогою апаратно-програмного комп'ютеризованого комплексу в поточному часі, який дозволяв фіксувати 500 значень впродовж 1 с. З тим, щоб усунути теплові шуми термопари, початкову криву (масив з 30 000 точок) заздалегідь обробляли (згладжували) методом усереднювання з використанням графічного пакета «Origin 7.5».

Рентгенографічні дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-УМ1 у монохроматичному  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванні. Як монохроматор використовували монокристал графіту. Дифрактограми знімали методом покрового сканування в інтервалі кутів  $2\Theta = 10\text{--}120^\circ$ . Крок сканування складав  $0,05^\circ$  з інтервалом експозиції у точці 3–9 с. Обробку даних здійснювали з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових PowderCell 2.4. Експериментальні дослідження процесу топлення і кристалізації дослідних зразків проводили з використанням синхронного термічного аналізатора STA 449F1 фірми NETZSCH (Німеччина) за швидкості нагрівання і охолодження  $2^\circ\text{C}/\text{хв}$ .

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

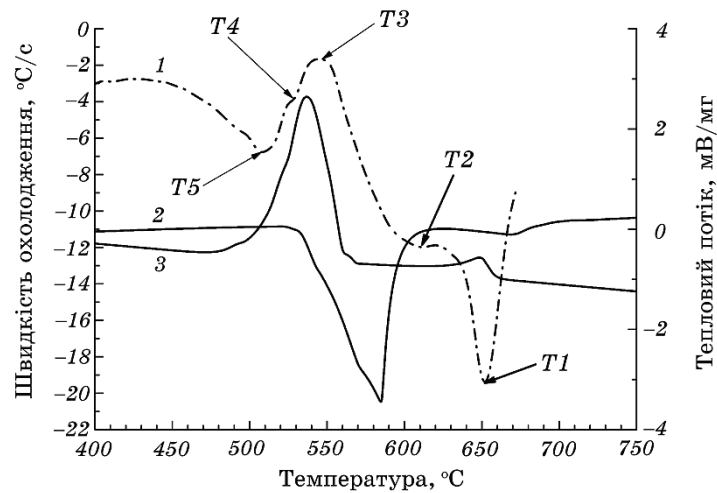
Порівняльний аналіз послідовності фазових перетворень, визначення температурних і часових інтервалів, а також особливостей кристалізації евтектичних стопів, проводили шляхом зіставлення результатів прямого термічного аналізу кінетики кристалізації і ДСК. Такий підхід виявився ефективним і дозволив нам встановити ряд закономірностей кристалізації стопу  $\text{Mg-Al-Ca-Ti}$  [12, 13] під впливом електрогідроімпульсної обробки розтопу і МІО у процесі кристалізації АК7 [14]. На рисунку 1 представлено термограми кристалізації стопу  $\text{Al-7Si-4Fe}$ , одержані за ідентичних умов охолодження без МІО (крива 1) і з різною частотою імпульсів магнетного поля (криві 2 і 3). Швидкість охолодження розтопу до початку кристалізації складала  $17^\circ\text{C}/\text{с}$ . Як видно з рис. 1, МІО істотно впливає на кінетику кристалізації стопу, але виділити інтервали кристалізації  $\alpha\text{-Al}$  первинних дендритів і кристалізації евтектики досить важко. Тому для точнішого графічного визначення часових і температурних інтервалів, а також характеристичних точок використовували першу похідну за часом від температури у координатах  $dT/dt-T$ .



**Рис. 1.** Криві охолодження сплаву Al-7Si-4Fe, одержані без МІО (1) і у разі МІО розтопу в процесі його кристалізації з частотою 100 Гц (2) і 200 Гц (3).

**Fig. 1.** Cooling curves for the Al-7Si-4Fe alloy obtained without the MPT (1) and with the MPT of the melt during its crystallization at a frequency of 100 Hz (2) and 200 Hz (3).

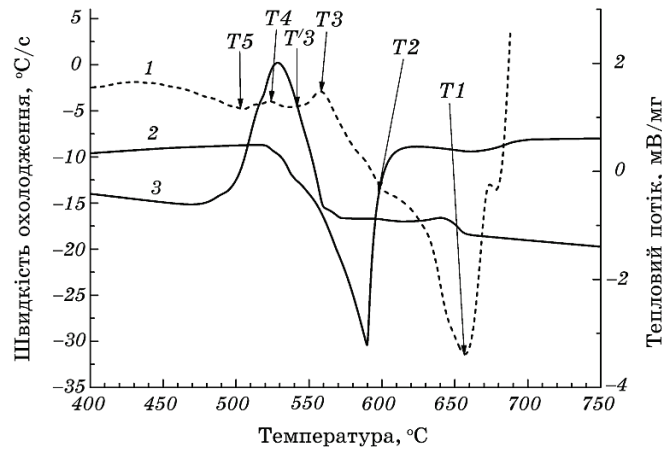
Для порівняльного аналізу ці дані зведено на одному графіку з ДСК кривими сплаву (рис. 2-4).



**Рис. 2.** Криві швидкості охолодження розтопу Al-7Si-4Fe під час його кристалізації (1) і ДСК криві топлення (2) і кристалізації (3) сплаву.

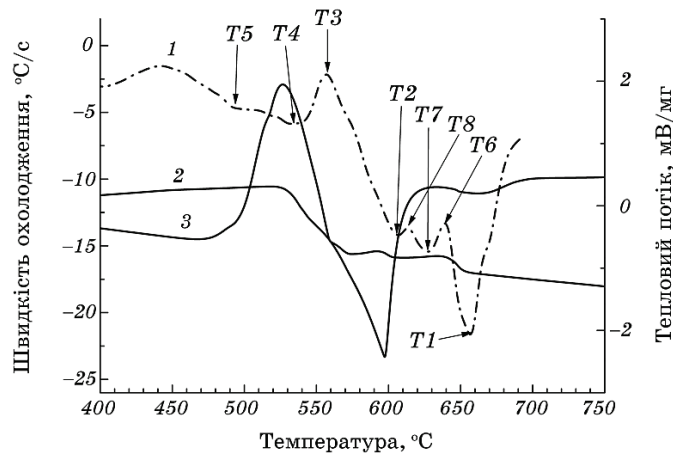
**Fig. 2.** Cooling rate curves for the Al-7Si-4Fe melt during its crystallization (1) and DSC curves for alloy melting (2) and crystallization.

Фазовий склад і параметри ґратниць злитків за результатами рентгенівського аналізу наведено у табл. 1.



**Рис. 3.** Криві швидкості охолодження розтопу Al-7Si-4Fe з МІО в процесі його кристалізації з частотою 100 Гц (1) і ДСК криві топлення (2) і кристалізації (3) стопу.

**Fig. 3.** Cooling rate curves for the Al-7Si-4Fe melt during its crystallization (1) and DSC curves for alloy melting (2) and crystallization.



**Рис. 4.** Криві швидкості охолодження розтопу Al-7Si-4Fe з МІО у процесі його кристалізації з частотою 200 Гц (1) і ДСК криві топлення (2) і кристалізації (3) стопу.

**Fig. 4.** Cooling rate curves for the Al-7Si-4Fe melt with MPT during its crystallization at a frequency of 200 Hz (1) and DSC curves for alloy melting (2) and crystallization (3).

ТАБЛИЦЯ 1. Фазовий склад стопу АК7-4Fe за різних режимів МІО.

TABLE 1. The phase composition of the АК7-4Fe alloy under various modes of MPT.

Режим МІО	Al		Об'ємна доля фази $Al_9Fe_2Si_2$ , %	Об'ємна доля Si, %
	Об'ємна доля, %	$a$ , Å		
—	93,3	4,045	5,0	1,7
100 Гц	72,7	4,047	14,2	13,1
200 Гц	76,4	4,048	18,9	4,7

Твердість стопів за Віккерсом представлено у вигляді діаграми на рис. 5, де пунктирні лінії вказують 90% довірчий інтервал. Мікροструктуру стопів наведено на рис. 6.

#### 4. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Відомо, що залізо добре розчиняється у рідкому алюмінії і його стопах, але його розчинність у твердому тілі дуже низька (максимально 0,05% мас., 0,025 ат.%). У зв'язку з цим атоми Феруму мають тенденцію до взаємодії з іншими елементами з утворенням інтерме-

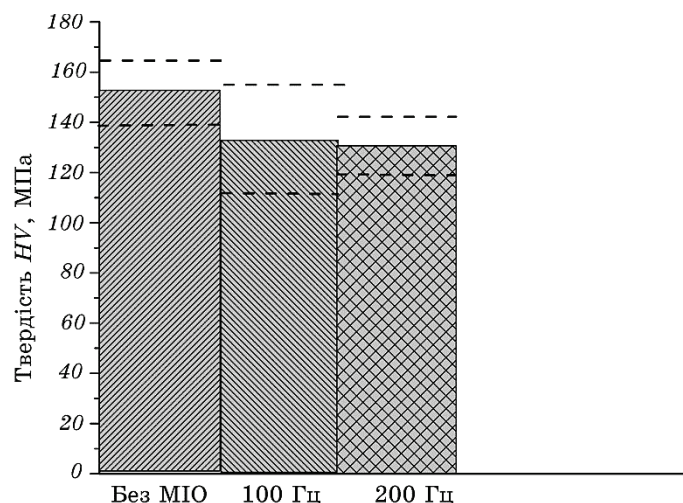


Рис. 5. Діаграма твердості за Віккерсом стопу Al-7Si-4Fe залежно від режимів МІО розтопу у процесі його кристалізації. Пунктиром вказано 90% довірчий інтервал.

Fig. 5. The diagram of the Vickers hardness of the Al-7Si-4Fe alloy as a function of the MPT of the melt during its crystallization. The dotted line indicates the 90% confidence interval.

талевих часток різних типів. У системі Al–Fe основними фазами є  $Al_3Fe$  і  $Al_6Fe$ , але у найпоширеніших ливарних силумінах доміантними фазами є гексагональна фаза  $Al_8Fe_2Si$  і моноклінна/ромбічна фаза  $Al_5FeSi$  ( $Al_{4,5}FeSi$  стехіометричного складу) [15] з вмістом до 2% Феруму. Тим часом, у стопі Al–7Si–4Fe (табл. 1) нами виявлено інтерметалідну фазу  $Al_9Fe_2Si_2$ , що, імовірно, пов'язано з підвищеним вмістом Феруму. До того ж об'ємна доля фази змінюється в межах від 5 (без МІО) до 19% у разі дії максимальної частоти магнетних імпульсів на розтоп. Слід зазначити, що об'ємна доля вільного Силіцію у результаті дії МІО також збільшується.

Обидва ефекти призводять до збіднення концентрації атомів Силіцію в алюмінієвій матриці, що відбивається у прагненні параметрів ґратниці матриці до характерних для чистого Al величин (4,050 Å). Ці дані добре узгоджуються з результатами дослідження твердості стопів і пояснюють їх зміну у разі МІО розтопу у процесі кристалізації силуміну.

Як видно з рисунків 1–4, обробка розтопу магнетними імпульсами різної частоти (тривалість імпульсів, магнетна індукція і енергія в імпульсі залишаються незмінними) істотно змінює кінетику кристалізації силуміну з високим вмістом Феруму, що і призводить до відмінностей у фазових складах стопів. Добре відомо, що в Al–Si розтопі має місце ліквідація рідини за хемічним складом. Це явище пов'язано з розшаруванням розтопу, що виникає у процесі переохолодження рідини під час кристалізації. Розміри областей концентраційних неоднорідностей і їх розподіл в об'ємі розтопу залежить від дифузійної рухливості легуючих елементів і швидкості охолодження розтопу, а отже і від сил, що діють на атоми у разі МІО розтопу і, вочевидь, визначатимуть подальші процеси формування евтектичної структури. На підставі мікроструктурного аналізу у роботі [16] було висунуто припущення, що евтектичне перетворення у стопах на основі системи Al–Si може проходити за трьома різними механізмами: нормальний механізм парного зростання евтектичних фаз, роздільна евтектична кристалізація та абнормальний механізм формування евтектики. Автори [17] переконливо підтвердили гіпотезу про можливість реалізації в Al–Si стопах як абнормального механізму евтектичної кристалізації, так і про можливість роздільного зростання  $\alpha$ -Al і  $\beta$ -Si кристалів у ході евтектичного перетворення. Експериментально підтверджено, що у разі розвитку роздільного механізму формування евтектики Al–Si спостерігається першочергове зростання дендриту алюмінію. Появу таких ділянок відзначають, як правило, між первинними сусідніми кристалами кремнію. У разі абнормального механізму кристалізації спостерігаються кристали вільного кремнію в оточенні евтектичного алюмінію.

За даними термографічного аналізу на кривих миттєвих значень

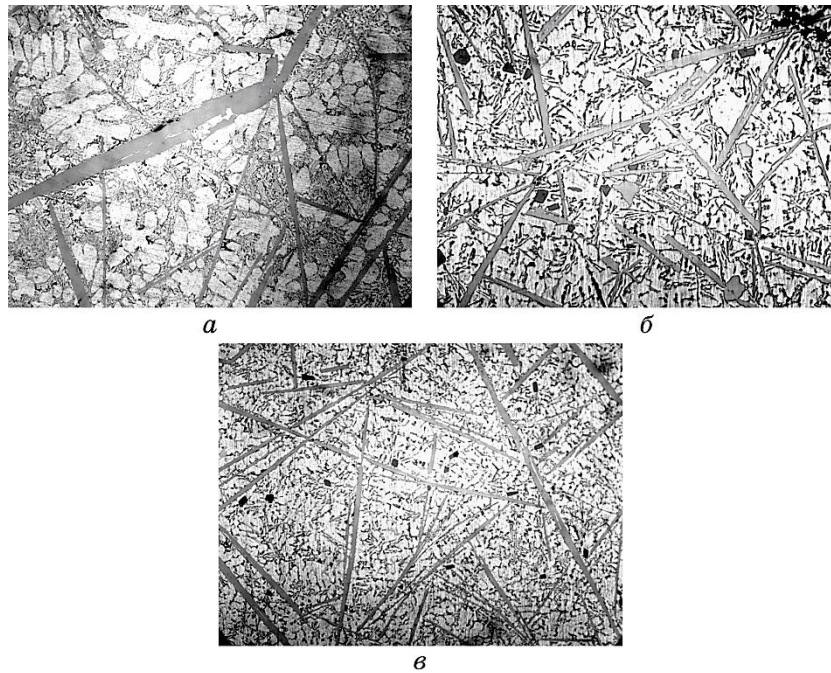


швидкості охолодження розтопу в умовах нерівноважної кристалізації (рис. 2–4) можна виділити низку характерних точок, що відповідають наступним процесам:  $T1–T2$  — інтервал кристалізації первинного алюмінію і інтерметалідної фази  $Al_9Fe_2Si_2$ ;  $T2–T5$  — інтервал евтектичної кристалізації. Слід підкреслити, що значення характеристичних температур в усіх випадках відрізняються не істотно і добре узгоджуються з даними ДСК (рис. 2–4, крива 3). Як видно з рис. 2–4, МІО не впливає на температуру початку кристалізації ( $T1$ ) в усіх випадках і складає  $655^\circ\text{C}$ . Проте, за даними роботи [16] початок кристалізації  $\alpha$ -Al дендритів за концентрації Феруму в силуміні 2% відбувається за нижчої температури ( $580^\circ\text{C}$ ), тобто збільшення вмісту Феруму до 4% призводить до його зміщення в область високих температур на  $75^\circ\text{C}$ . Цей ефект підтверджують автори [3], коли кристалізація силуміну з вмістом 4% Fe навіть за низької швидкості кристалізації  $0,17^\circ\text{C}/\text{с}$  починається за більш високих температур. Крім того, відповідно даним [16] подальшими роздільними етапами кристалізації є утворення інтерметалідної фази  $\beta$ - $Al_3FeSi$  і формування Al–Si евтектики.

У нашому випадку така виражена послідовність кристалізації  $\alpha$ -Al дендритів і інтерметалідної фази спостерігається тільки у разі МІО розтопу з частотою 200 Гц (рис. 4, криві 1, 3) і проявляється у вигляді двох максимумів ( $T6$  і  $T8$ ) в інтервалі кристалізації  $T1–T2$ , а також наявністю відповідних екзотермічних піків на кривій ДСК. Наявність цих піків пов'язано з інтенсифікацією процесів мікроліквіації рідини під впливом магнетних імпульсів більш високої частоти, тобто утворенням областей розтопу зі збільшеною концентрацією атомів Fe і Si, і, як наслідок, з формуванням фази  $\beta$ - $Al_9Fe_2Si_2$  зі збільшеною до 19% об'ємною долею. У разі зменшення частоти магнетних імпульсів і без впливу МІО ліквіація розтопу відбувається меншою мірою і тому процеси кристалізації первинного алюмінію і фази не розділяються ні на кривих швидкості охолодження розтопу, ні на кривих ДСК (рис. 2 і 3, криві 1 і 3). Відповідно, об'ємна доля цієї фази у стопах зменшується і складає відповідно 5 і 14% (табл. 1). Дані РСА добре узгоджуються з результатами вимірів твердості стопів (рис. 5). Зменшення твердості стопів пов'язано як зі зменшенням концентрації атомів Силіцію в алюмінієвій матриці в результаті МІО, про що свідчить близькість параметра ґратниці Al до його табличних значень, так і з істотним зменшенням розміру структурних складових зі збільшенням частоти обробки. До того ж, двократне збільшення довірчого інтервалу оброблених МІО з частотою 100 Гц стопів пояснюється неоднорідністю розподілу вільного Силіцію і залізовмісної фази за розмірами і по об'єму зразків порівняно з більш однорідною морфологією і розподілом часток зі збільшенням частоти обробки до 200 Гц (рис. 6). Формування такої мікроструктури стопів також пов'язано зі змен-

шенням часових інтервалів кристалізації евтектичної компоненти з 28–30 с (без МІО) до 10–12 с у результаті МІО (рис. 1), що і сприяє подібненню розмірів її складових.

У нерівноважних умовах швидкого охолодження наявність точки перегину ( $T_4$ ) на кривій швидкості охолодження розтопу (рис. 2, крива 1) в інтервалі температур  $T_2$ – $T_5$  дозволяє припустити можливість одночасної реалізації різних механізмів кристалізації евтектики Al–Si. На наш погляд, найвірогідна реалізація механізму роздільної евтектичної кристалізації і/або абнормального механізму кристалізації евтектики. Доказом є розділення піку евтектичної кристалізації ( $T_3$ , рис. 2, крива 1) у результаті МІО розтопу на два ( $T_3$  і  $T_3'$ , рис. 3, 4, крива 1). Особливості реалізації різних механізмів евтектичної кристалізації під впливом імпульсів магнетного поля різної частоти визначає вміст об'ємної доли кристалів кремнію у стопах (табл. 1) і різну морфологію часток Si, яка виявлена шляхом дослідження мікроструктури стопів (рис. 6). Так, в усіх випадках спостерігаються кристали Si, оточені евтектичним алюмінієм (результат абнормального механізму кристалізації), і області чер-



**Рис. 6.** Мікроструктура стопу Al–7Si–4Fe ( $\times 400$ ) без МІО (а), з МІО 100 Гц (б) і 200 Гц (в).

**Fig. 6.** Microstructure alloy ( $\times 400$ ) of Al–7Si–4Fe without MPT (a), with MPT of 100 Hz (b) and 200 Hz (c).

гування кристалів евтектичного алюмінію з кристалами кремнію (результат роздільної евтектичної кристалізації). Реалізація того, або іншого механізму кристалізації, очевидно, залежить від режимів МІО розтопу і призводить до різного вмісту і морфології кристалів вільного кремнію у стопах. Дослідженню впливу імпульсних магнетних полів на кінетику кристалізації, формування структури і властивості стопів на основі системи Al–Si, зокрема, що містять Ферум, присвячено досить велику кількість теоретичних і експериментальних робіт. Добре відомо, що під впливом магнетних імпульсів у розтопі виникає ударна хвиля і створюються конвективні потоки рідини, характер яких істотно залежить від магнетних властивостей атомів, що беруть у них участь [18, 19]. У разі рідкого розтопу Al–Si–Fe магнетне поле впливає відповідно на парамагнетик, діамагнетик і феромагнетик, що істотно ускладнює теоретичний опис структури і динаміки розтопів, вже досить добре вивчені для розтопів Al–Si експериментально [4–6, 20–22] і теоретично [23].

Останніми роками усе більш інтенсивно розвивається кластерний підхід до вивчення властивостей і будови розтопів [24], який дозволяє пояснити ряд особливостей у характері поведінки розтопів, процес їх кристалізації, що не піддається поясненню з точки зору класичної теорії розтопів, згідно якої єдино можливими структурними елементами розтопів є атоми. Так, авторами вищезгаданих робіт встановлено переважне формування кластерів типу Al–Al і Si–Si за температур, близьких до температури ліквідуса і їх перетворення в кластери Al–Si з підвищенням температури розтопу, і з цих позицій дані пояснення характеру процесу кристалізації і формування мікроструктури стопів. Встановлено наявність кластерів  $Al_{1-x}Si_x$  як з металічним, так і ковалентним зв'язком, об'ємна доля яких у розтопі зростає зі збільшенням концентрації Силіцію.

Аналіз діаграм фазових рівноваг і експериментальних даних термографічного аналізу (рис. 1–5) у рамках кластерного механізму кристалізації дозволяє зробити припущення про вірогідну кластерну будову розтопу Al–7Si–4Fe поблизу точки ліквідуса і вплив МІО на його формування. Висока концентрація атомів Fe у розтопі посилює його ліквідацію на області зі збідненим вмістом Fe і Si (1), з підвищеним вмістом Феруму і Силіцію (2) і область з підвищеним вмістом Силіцію в Алюмінії, що збільшує вірогідність утворення кластерів Al–Al (у області 1) і процес їх коагуляції з утворенням зародка за більш високих температур і, відповідно, пояснює підвищення температури початку кристалізації первинного алюмінію до температури кристалізації чистого металу. Одночасно зі зниженням температури нижче температури ліквідуса паралельно відбувається процес перебудови кластерів типу  $AlFe_3$  або  $AlFe_{3-x}Si_x$  у кластери  $Al_mFe_nSi_l$ , їх коагуляція з утворенням зародків інтерметалідної фази  $Al_9Fe_2Si_2$  і процес її кристалізації. Як впливає з рисунків

2 і рис. 6 в умовах традиційної ливарної технології евтектична кристалізація протікає більшою мірою за роздільним механізмом.

МІО розтопу з частотою слідування імпульсів 100 Гц диспергує вказані області ліквзації і призводить до ще більшого збіднення алюмінію від домішкових атомів в області (1), а, отже, до збільшення об'ємної долі областей (2) і (3). Кінетика кристалізації  $\alpha$ -Al і фази  $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$  (рис. 3, крива 1) у цьому випадку не змінюється, що свідчить про аналогічну кластерну будову розтопу в цьому інтервалі температур. Разом з тим, диспергування областей ліквзації під впливом МІО призводить до збільшення втричі порівняно з попереднім випадком, швидкості евтектичної кристалізації і утворення великої об'ємної частки вільного Силіцію і інтерметалідної фази (табл. 1). Крім того, відбувається розділення за часом механізмів евтектичної кристалізації: роздільного і абнормального, про що також свідчить наявність оточених евтектичним алюмінієм глобулярних кристалів кремнію. Автори роботи висувають гіпотезу про те, що в нерівноважних умовах швидкої кристалізації реалізація того або іншого механізму пов'язано із співвідношенням у розтопі долі кластерів  $\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x$ , які характеризуються металічним або ковалентним зв'язком. Імовірно, що саме вплив МІО призводить до формування і істотного збільшення об'ємної долі кластерів з ковалентним зв'язком і посилення абнормального механізму евтектичної кристалізації. У процесі охолодження розтопу слабо зв'язані кластери  $\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x$  (ковалентний зв'язок) розпадаються з утворенням кластерів Al-Al і Si-Si, їх коагуляції з утворенням зародків і реалізації роздільного механізму кристалізації. Кластери  $\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x$ , які мають сильний металічний зв'язок, кристалізуються разом з евтектичним алюмінієм, призводять до утворення пересиченого атомами Силіцію твердого розчину, який за подальшого охолодження розпадається з утворенням глобулярних кристалів вільного кремнію.

Цю гіпотезу підтверджує той факт, що подібне розділення піку евтектичної кристалізації спостерігається у разі МІО розтопу з частотою 200 Гц (рис. 4, крива 1) і не спостерігається на кривих повторної кристалізації із швидкістю  $2^\circ\text{C}/\text{хв}$  на кривих ДСК (рис. 2 і 3, криві 3). На відміну від двох попередніх випадків, під час кристалізації розтопу в імпульсному магнетному полі з частотою 200 Гц на кривій швидкості охолодження (рис. 4, крива 1) чітко розділяються температурні інтервали кристалізації  $\alpha$ -Al і  $\beta$ - $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$  і, більше того, аналогічне розділення піків спостерігається і на кривій повторної кристалізації ДСК (рис. 4, крива 3). Можна припустити, що збільшення частоти слідування імпульсів вдвічі, а отже і подвоєння енергетичної дії на розтоп не лише посилює диспергування областей мікроліквзації розтопу, але і призводить до утворення стійкої (стабільної) конфігурації кластерів  $\text{Al}_m\text{Fe}_n\text{Si}_l$ , що характеризуються ближнім порядком, подібним до впорядкування атомів у фазі

$Al_9Fe_2Si_2$ , і, що важливо, який зберігається за повторного перегрівання розтопу. Процес утворення таких стабільних кластерів має не концентраційно-флуктуаційну природу, а імовірно пов'язаний з формуванням стабільних електронних конфігурацій, зокрема під впливом зовнішньої енергетичної дії на розтоп.

## 5. ВИСНОВКИ

1. Збільшення змісту Fe до 4% у стопі зміщує температуру початку кристалізації  $\alpha$ -Al дендриту в область більш високих температур, що відповідають температурі кристалізації чистого алюмінію. Ефект пояснюється в припущенні про посилення мікроліквації з утворенням областей розтопу, гранично збіднених домішковими атомами Феруму і Силіцію, в яких імовірніше утворення кластерів типу Al-Al і їх самоорганізація (об'єднання) у зародки кристалізації  $\alpha$ -Al дендриту.

2. МІО розтопу силуміну АК7 з вмістом 4% Феруму практично не впливає на температурні інтервали кристалізації  $\alpha$ -Al,  $\beta$ - $Al_9Fe_2Si_2$  і евтектичної компоненти, але істотно (у три рази) збільшує швидкість її формування. Ефект призводить до істотного подрібнення структурних складових стопу і збільшення об'ємної долі інтерметалічної фази і чистого кремнію. До того ж, твердість стопу за Віккерсом зменшується з 154 до 130 МПа.

3. Уперше виявлено розділення кристалізації евтектичної компоненти на два послідовні етапи, які відповідають реалізації різних механізмів затвердіння. Висунуто гіпотезу про те, що в умовах швидкої кристалізації послідовна реалізація роздільного і абнормального механізму евтектичної кристалізації пов'язано із співвідношенням у розтопі долі кластерів  $Al_{1-x}Si_x$ , що володіють відповідно металічним або ковалентним зв'язком. Імовірно, що саме вплив МІО призводить до формування й істотного збільшення кластерів з металічним зв'язком і посилення абнормального механізму евтектичної кристалізації.

4. У рамках кластерного механізму кристалізації, ґрунтуючись на аналізі даних термографічного і ДСК аналізу, а також бінарних діаграмах фазових рівноваг викладено уявлення про вірогідну кластерну будову розтопу Al-7Si-4Fe поблизу точки ліквідуса і вплив режимів МІО на його формування. Показано, що збільшення частоти імпульсів удвічі, а отже і подвоєння енергетичної дії на розтоп не лише посилює диспергування областей мікроліквації розтопу, але і призводить до утворення стійкої (стабільної) конфігурації кластерів  $Al_mFe_nSi_l$ , що характеризуються ближнім порядком, подібним впорядкуванню атомів у фазі  $Al_9Fe_2Si_2$ , яке зберігається за повторного нагрівання розтопу і кристалізації.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. S. Ji, W. Yang, F. Gao, D. Watson, and Zh. Fan, *Mater. Sci. Eng. A*, **564**: 130 (2013).
2. B. Fragoso and H. Santos, *J. Mater. Res. Technol.*, **2**(2):100 (2013).
3. Y. Osawa, S. Takamori, T. Kimura, K. Minagawa, and H. Kakisawa, *Mater. Trans.*, **48**, No. 9: 2467 (2007).
4. B. Xiufang, W. Weimin, Y. Shujuan, and Q. Jingy, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2**, Iss. 1: 19 (2001).
5. A. H. Pryhunova, M. V. Koshelev, S. S. Petrov, and S. V. Pryhunov, *Protsessy Litya*, No. 3 (111): 27 (2015) (in Russian).
6. D. G. Chernikov, V. A. Gluschenkov, F. V. Grechnikov, A. J. Igolkin, and R. J. Jusupov, *Proc. 3rd Int. Conf. High Speed Form.*, (March 11–12, 2008) (Germany, Dortmund: 2008), p. 223.
7. N. Waki, K. Sassa, and S. Asai, *Tetsu-to-Hagane*, **86**: 363, (2000).
8. V. A. Gluschenkov, F. V. Grechnikov, V. I. Nikitin, D. G. Chernikov, A. Yu. Igolkin, K. V. Nikitin, and A.A. Pozdnyakov, *Liteyshchik Rossii*, No. 7: 34 (2010) (in Russian).
9. V. A. Gluschenkov, F. V. Grechnikov, A. Yu. Igolkin, V. I. Nikitin and K. V. Nikitin, *Liteynoe Proizvodstvo*, No. 9: 8 (2011) (in Russian).
10. V. A. Efimov, L. A. Anisovich, V. N. Babich, *Spetsialnye Sposoby Litya. Spravochnik* (Ed. V. A. Efimov) (Moscow: Mashinostroenie: 1991) (in Russian).
11. G. Iu. Berk, *Spravochnoe Posobie po Magnitnym Yavleniyam* (Moscow: Energoatomizdat: 1991) (in Russian).
12. I. M. Maksymchuk, A. O. Khrypivyy, V. G. Tkachenko, and V. V. Frizel, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, No. 4: 10 (2012) (in Ukrainian).
13. I. M. Maksymchuk, V. G. Tkachenko, A. S. Vovchok, N. P. Medalovich, and E. S. Makarenko, *Metallofiz. Noveishie Tehnol.*, **36**, No. 1: 1 (2014) (in Russian).
14. I. N. Maksimchuk, A. A. Hriplivyy, V. G. Tkachenko, and V. V. Frizel, *Visnyk UMT*, No. 1 (5): 78 (2012) (in Russian).
15. Sanghwan Lee, Bonghwan Kim, and Sangmok Lee, *Alloys Mater. Trans.*, **52**, No. 6: 1308 (2011).
16. S. S. Petrov, A. H. Pryhunova, and D. M. Klyuchnyk, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, No. 1: 12 (2007) (in Ukrainian).
17. S. S. Petrov, A. H. Pryhunova, D. M. Klyuchnyk, and S. V. Pryhunov, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, No. 2: 1 (2008) (in Russian).
18. John A. Taylor, *Procedia Mater. Sci.*, **1**: 19 (2012).
19. Wang Qiang, Wang En-Gang, He Ji-Cheng, and Hu Ke, *Mater. Sci. Forum*, **546–549**: 1003 (2007).
20. Xiufang Bian and Weimin Wang, *Mater. Lett.*, **44**: 54 (2000).
21. Yong Zhang, Hongliang Zheng, Yue Liu, Lei Shi, Rongfu Xu, and Xuelei Tian, *Acta Mater.*, **70**: 162 (2014).
22. Jianbo Yu, Zhongming Ren, Weili Ren, Kang Deng, and Yunbo Zhong, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, **22**, Iss. 3: 191 (2009).
23. Songyou Wang, C. Z. Wang, C. X. Zheng, and K. M. Ho, *J. Non-Cryst. Solids*, **355**: 340 (2009).
24. N. K. Tolochko and A. A. Andrushevich, *Lityo i Metallurgiya*, No. 4: 59 (2013) (in Russian).