Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2022, vol. 44, No. 2, pp. 191–209
https://doi.org/10.15407/mfint.44.02.0191
Reprints available directly from the publisher

© 2022 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

PACS numbers: 61.25.Mv, 61.66.Dk, 64.60.My, 81.10.Fq, 81.30.Fb

Високошвидкісний гарт із рідко-твердого стану як метод дослідження фазових перетворень під час кристалізації

А. Г. Пригунова, В. І. Бєлік, Л. К. Шеневідько,
М. В. Кошелєв, С. В. Пригунов

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 34/1,
03142 Київ, Україна

Вивчення механізму фазових перетворень під час формування структури металів і стопів є перспективним напрямом удосконалення відомих і розробки нових матеріалів. Водночас, не втрачає актуальності необхідність розширення методичних і експериментальних можливостей способів їх дослідження. Методи металографічного аналізу, які широко використовуються, дозволяють отримувати інформацію про структурні особливості, але визначити механізм утворення фаз за мікроструктурою повністю затверділих зразків є досить проблематичним. Основним інструментом аналізу і прогнозування структурного стану зі зміною температури і хемічного складу стопів є діаграми фазових рівноваг. Однак вони не можуть бути застосованими до опису кінетики фазових переходів. Зокрема, це стосується фаз, що утворюються по перитектичних реакціях, які, зазвичай, у реальних процесах повністю не завершуються. У роботі розглянуто методичні особливості розробленого методу гартівно-мікроструктурного аналізу, що дозволяє дослідити етапи і характер фазових перетворень під час кристалізації незалежно від ступеня метастабільності системи. В його основі високошвидкісне гартування від температур фазових перетворень, визначених методом ДТА. Експериментально встановлено, що швидкості охолодження, які реалізуються у разі використання методу гартівно-мікроструктурного аналізу, складають $(1{,}8–3{,}7)\cdot10^3$°C/с. Дослідження,

Corresponding author: Adel' Heorhiyina Pryhunova
E-mail: adel_nayka@ukr.net

Physico-Technological Institute of Metals and Alloys, N.A.S. of Ukraine,
34/1 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

Citation: A. G. Prigunova, V. I. Bielik, L. K. Shenevidko, M. V. Koshelev, and S. V. Prigunov, High-Speed Quenching from Liquid-Solid State as Method for Studying Phase Transformations at Crystallization, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 2: 191–209 (2022) (in Ukrainian). DOI: 10.15407/mfint.44.02.0191

проведені на стопі АК7 (А356) з використанням визначених швидкостей охолодження, показали ефективність запропонованого методу аналізу для вивчення особливостей фазових перетворень у процесі кристалізації. Встановлено механізми формування залізовмісних фаз. Показано, що основною залізовмісною фазою в стопі АК7 є інтерметалід β-$FeSiAl_5$ пластинчастої форми, що входить до складу евтектик. Одержано експериментальне підтвердження утворення фази α-$(Fe, Mn)_3Si_2Al_{15}$ як по евтектичній, так і по перитектичній реакціях.

Ключові слова: гартування, кристалізація, фазові перетворення, швидкість охолодження, стоп АК7 (А365).

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 analysing 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. In particular, this refers to the phases formed by the peritectic reaction which may be not fully completed when the solidification conditions (velocity, pressure, etc.) change, which takes place in real industrial casting processes. 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 solidification regardless of the degree of system metastability. It is based on high-speed hardening from phase transition temperatures determined by the DTA method. It has been shown experimentally that the cooling rates that are realized when using hardening-microstructural analysis are $(1.8–3.7)\cdot10^3$°C/s. Studies performed on the A356 alloy (AK7) using certain cooling rates showed the effectiveness of the proposed method of analysis to study the characteristics of phase transformations during solidification. The mechanism of the formation of iron-containing phases has been determined. It is shown that the main iron-containing phase in the AK7 alloy is a lamellar intermetallic β-$FeSiAl_5$ compound, which is part of the eutectics. Experimental confirmation of the formation of the α-$(Fe, Mn)_3Si_2Al_{15}$ phase in the AK7 alloy is obtained by both eutectic and peritectic reactions.

Key words: quenching, solidification, phase transformations, cooling rate, A356 alloy (AK7).

(Отримано 22 червня 2021 р.; остаточн. варіант — 17 вересня 2021 р.)

1. ВСТУП

Фазові перетворення під час кристалізації є основоположними у

процесі формування структури металів і стопів. Вивчення механізму їх реалізації дозволяє встановити раніше невідомі кристалохемічні закономірності, теоретично обґрунтувати вибір леґувальних і модифікувальних 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 стопах має як наукове, так і прикладне значення.

Методом дослідження металів і стопів, який найширше використовують у практичному металознавстві, є металографічний аналіз, який дозволяє отримувати інформацію про кількість і розмір фаз, їхню морфологію, характер розподілу та інше [2]. Проте достовірно встановити типи фазових перетворень (первинна, евтектична кристалізація тощо), у процесі яких сформувалася структура, визначити механізм утворення фаз по мікроструктурі повністю затверділих зразків є проблематичним. Зокрема, це відноситься до фаз, що утворюються по перитектичних реакціях. Якщо в умовах рівноважної кристалізації здійснюється перитектичне перетворення: $L + \beta \rightarrow \alpha$, де L — рідина, проміжна фаза β в структурі відсутня. У випадку взаємодії з розтопом вона (L) розчиняється з утворенням фази α. Зі зміною умов кристалізації (швидкості охолодження, тиску та інших) перитектична реакція повністю не завершується, і в структурі з'являється інтерметалід β. Проте визначити природу фаз, які утворилися у цьому випадку, представляє певні труднощі.

Поширеним методом аналізу і прогнозування структури зі зміною температури і хемічного складу стопів є діаграми фазових рівноваг, які відображають стан системи за її мінімальної вільної енергії [1, 3, 4]. Побудову таких діаграм здійснюють за дуже повільних швидкостей нагріву або охолодження, переважно нагріву [4]. Температурні інтервали фазових перетворень, які супроводжуються зміною балансу енергії в системі, визначають методом термічного аналізу [5].

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

Нові можливості для дослідження процесів структуроутворення

забезпечує високотемпературний гарт [7–9]. Охолодження з рідкого або двофазного станів зі швидкостями, що перевищують 10^3–10^6°С/с, широко використовують для визначення параметрів кластерної структури розтопів [10], побудови метастабільних діаграм стану [11], одержання дрібнокристалічних, наноструктурних і аморфних матеріалів [12–14]. Нерідко гарт зразків здійснюється у процесі спрямованої кристалізації [15], що дозволяє за структурою зони переходу з рідкого стану до твердого описати процеси, які відбуваються під час кристалізації. Ефективним для 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 можна задавати у 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 під час кристалізації.

У роботі для вивчення мікроскопічної кінетики складних фазових перетворень і морфології фаз на різних етапах кристалізації алюмінієвих стопів пропонується метод гартівно-мікроструктурного аналізу [21, 22], який нерідко називають «стоп-гартуванням» [17]. У такому методі високошвидкісний гарт використано як інструмент фіксації фаз, що утворюються за заданої температури 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 загалом в усій системі. Не дивлячись на те, що система не знаходиться у рівновазі, в її невеликих локалізованих об'ємах рівновага може встановлюватися за певних параметрів: температури, тиску, хемічного потенціалу атомів компонентів [4]. Тому розроблений авторами статті спосіб [21], що реалізується з використанням пристрою [22], дозволяє досліджувати процеси формування фаз під час кристалізації алюмінієвих стопів, незалежно від ступеня їхньої метастабільності. Згідно [23] у процесі кристалізації дифузія у твердій фазі повністю пригнічується за швидкостей охолодження у діапазоні від градусів за хвилину до сотень градусів за секунду, у рідкій — за швидкостей охолодження не менших 10^2–10^6°С/с, залежно від складу стопу [23–26]. Однак у всіх випадках ці дані є оціночними, одержаними розрахунковим шляхом [26].

Метою роботи є проведення експериментальних досліджень зі встановлення реальних швидкостей охолодження у разі використ-

тання розробленого методу гартівно-мікроструктурного аналізу [21] з демонстрацією його можливостей для дослідження фазових перетворень у процесі кристалізації стопу АК7 (А356).

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Метод гартівно-мікроструктурного аналізу [21] полягає у нагріванні зразка до температур вище температури топлення з наступною контрольованою швидкістю охолодження до температур інтервалу кристалізації, визначеного за даними термічного аналізу, ізотермічній витримці у рідко-твердому стані за температури фазового перетворення і високошвидкісного гартування, із заключним етапом структурного аналізу одержаних зразків.

Експериментальний пристрій [22] (рис. 1) являє собою горизонтальну електричну піч опору, що складається з циліндричного корпуса *1*, теплоізоляційного наповнювача *2*, нагрівача *3*, робочої камери у вигляді вогнетривкої прохідний 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 придушити дифузійні процеси перерозподілу атомів хемічних елементів у разі охолодження, в ідеалі — досягти бездифузійної кристалізації.

Швидкості охолодження, які реалізуються у модулі охолодження [22] (див. рис.1, позиція *12*), заповненого водою, визначали на зразках масою близько 0,2 г, одержаних з алюмінієвих гранул. Невеликий об'єм зразка та ізотермічна витримка забезпечували рівномірність його нагрівання і відсутність ґрадієнта температур по перетину. Для визначення параметрів тверднення всередину зразка поміщали спай термопари марки хромель–алюмель, діаметр дротів — 0,1 мм. Потім зразок нагрівали в печі до заданої температури, виймали і поміщали в охолоджувальний модуль, записуючи температурну криву охолодження з частотою 12 вимірювань за секунду.

Для одержання зразка з вбудованою термопарою алюмінієву гранулу поділяли надвоє, розклепували до утворення пластин 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, дов-

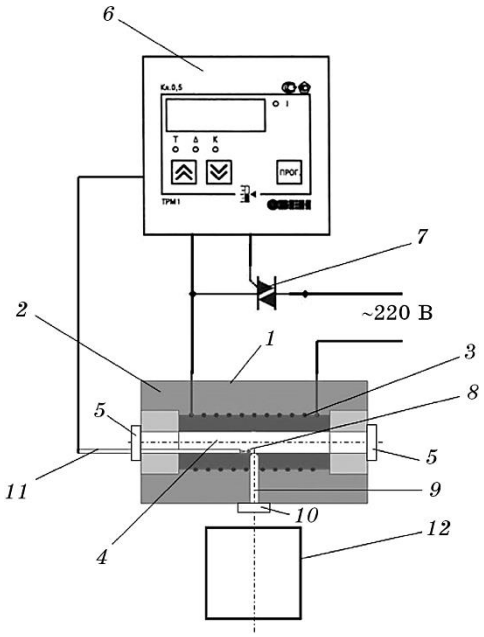


Рис. 1. Схема пристрою для дослідження фазових перетворень і морфології фаз у процесі кристалізації [22]: *1* — корпус горизонтальної електричної печі опору, *2* — теплоізоляційний наповнювач, *3* — нагрівач, *4* — робоча камера електричної печі опору у вигляді вогнетривкої труби, *5* — кришки, *6* —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

Fig. 1. Scheme of a device for studying phase transformations and morphology of phases in the process of solidification [22]: *1*—housing of a horizontal electric resistance furnace, *2*—heat-insulating filler, *3*—heater, *4*—working chamber of the electric resistance furnace in the form of a refractory pipe, *5*—covers, *6*—measuring instrument-temperature regulator, *7*—triac, *8*—sample, *9*—vertical hole-gateway, *10*—gateway cover, *11*—thermocouple-pusher of the sample, *12*—cooling module.

жина якої складала піврадіуса кільця, відгинали, розміщуючи спай у центрі кільця. Кільце зі спаєм розміщували у зігнутій алюмінієвій пластині й опресовували (рис. 2), після чого зразок розтоплювали. Новоутворена крапля утримувалася на спаю термопари завдяки силам поверхневого натягу і міцності оксидної плівки.

Під час відпрацювання методики виявили, що для випадку вище описаного способу утримання краплі розтопу на термопарі (спосіб I) у ряді випадків у разі перенесення краплі у воду відбувалося її відділення від термопари. Для підвищення надійності кріплення зразка з термопарою його обв'язували декількома витками тонкого

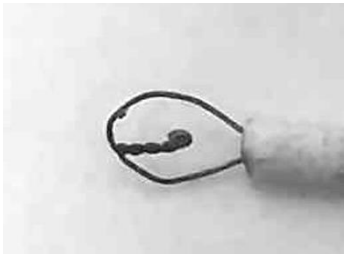


Рис. 2. Спосіб кріплення досліджуваного зразка.

Fig. 2. Method of fixing the test sample.

дроту (спосіб II). Утворювався своєрідний «кошик» із зразком, прикріплений до термопарної соломки.

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

Зразок витримували в печі за температури 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 у воду він залишався у рідкому стані. Температуру і час занурення зразка у воду визначали по кривим охолодження, за якими розраховували швидкості охолодження. Оскільки мета методики гартівно-мікроструктурного аналізу — фіксація структури в інтервалі температур тверднення, швидкість охолодження також визначали в області двофазного стану.

Експериментальну перевірку ефективності методу гартівно-мікроструктурного аналізу для дослідження етапів та особливостей фазових перетворень під час кристалізації здійснено на стопі АК7 (А356) з використанням вище описаної установки, наведеної на рис. 1. Зразок, маса якого не перевищувала 0,2 г, нагрівали до температури 700°С і охолоджували зі швидкістю 0,3°С/с до заданої температури в інтервалі кристалізації, визначеному за даними ДТА. За вибраної температури зразок витримували протягом 5 хвилин і через вертикальний отвір-шлюз скидали термопарою-штовхачем з нагрівальної камери в гартівну шахту модуля охолодження, заповнену водою. Це забезпечувало фіксацію фаз, які утворилися за заданої температури в області рідко-твердого стану. Водночас залиш-

ки рідини після твердіння мали вигляд дрібнокристалічної структурної складової. У разі хемічного щавлення вона забарвлюється у темний колір і легко відрізняється від зростаючих в даний момент фаз. На фотографіях мікроструктур ця псевдорідина позначена символом *P*.

Металографічні дослідження зразків, одержаних «стопгартуванням», проведено на оптичному мікроскопі «NEOPHOT-21». Для виявлення мікроструктури поверхню шліфа щавили 0,5% водяним розчином плавикової кислоти (HF) протягом 5–20 с. Фотографування здійснювали цифровою камерою «Canon EOS 350D». Хемічний склад фаз визначали методом локального рентґеноспектрального аналізу на нещавлених зразках на мікрозонді MS-46 фірми Cameca за прискорювальної напруги 20 кВ, а також за допомогою енерго-дисперсійного спектрографа (EDS-аналіз) фірми «OXFORD Instrument» (програмне забезпечення Inca-350). Якісні дослідження здійснювали методом лінійного сканування уздовж деякого обраного лінійного маршруту із записом розподілу елементів у вигляді кривих інтенсивності рентґенівського випромінювання. Параметри процесу кристалізації визначали стандартним методом ДТА на дериватографі Q 1500-D. Термограми фіксували з лінійною швидкістю охолодження 5°C/хв у діапазоні 30–750°C.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 3 наведено криві охолодження алюмінієвих зразків різних серій експериментів. Їхні відмінності, насамперед, полягають

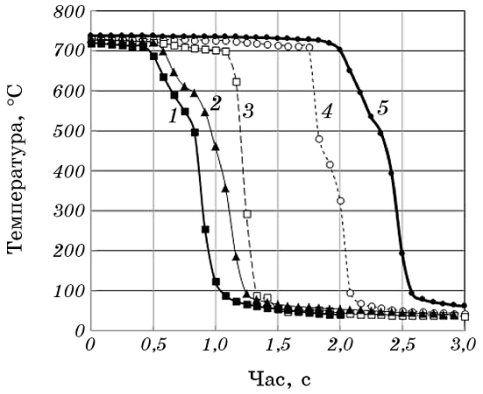


Рис. 3. Температурні криві охолодження зразків: *1*, *2*, *3* — спосіб кріплення зразка I; *4*, *5* — спосіб кріплення зразка II.

Fig. 3. Time-temperature cooling curves of samples: *1*, *2*, *3*—method of fixing sample I; *4*, *5*—way of fixing the sample II.

у положенні точок перегину на залежностях температура–час, що пов'язані з часом початку охолодження у модулі, заповненому водою (див. рис. 1). Не виключено, що через короткотривалість процесу охолодження і обмеженість технічних можливостей реєструвальної апаратури, частота, з якою здійснювали заміри температури, є недостатньою.

Зокрема, температура, що відповідає точкам перегину на кривих охолодження (див. рис. 3), може відрізнятися від температури наступного виміру десь на 100 (крива *3*) і більше, ніж на 200 (крива *4*) градусів. До того ж таке падіння температури відбувається за долі секунди. Якщо провести екстраполяцію ділянок кривої охолодження з різним кутом нахилу, які описують зміну температури зразка з часом до і після занурення його у воду, як це показано на фрагменті кривої *3*, наведеному на рис. 4, можна припустити, що ймовірна точка перегину *Б* кривої *3* дещо зміщена вправо по вісі часу відносно точки перегину *А* експериментальної кривої. У такому разі розрахунок швидкості охолодження, в якому за точку початку охолодження зразка у разі занурення його у воду вибрана точка *А*, дасть дещо занижені результати.

Відеозйомка не дозволила точніше, ніж по температурній кривій охолодження, визначити момент занурення зразка у воду, оскільки частота кадрів становила 13–15 кадрів у секунду, що співрозмірно з частотою виміру температури — 12 вимірювань у секунду. Разом з тим, аналіз відеоряду, одержаного в експериментах, показує, що час занурення зразка у воду, визначений за відеозаписом ($\tau_Б$), зміщений вправо майже на один інтервал вимірювання температури, тобто знаходиться у діапазоні часу τ_A–(τ_A + 0,83 с). Це дозволяє розрахувати мінімально та максимально можливі швидкості охолодження. Температуру і час завершення процесу охолодження зразка у модулі визначали по положенню точки перегину в нижній час-

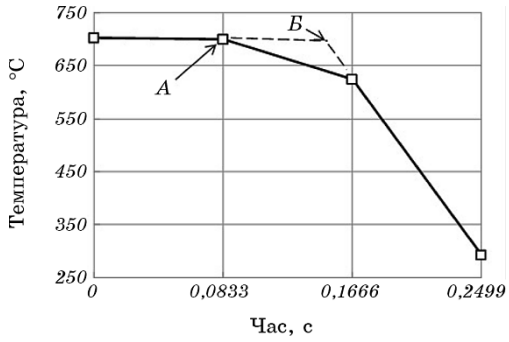


Рис. 4. Фрагмент температурної кривої охолодження зразка.

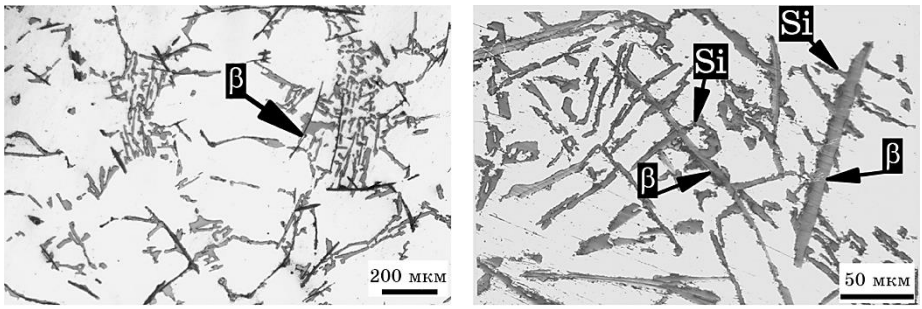
Fig. 4. Fragment of the time-temperature cooling curve of the sample.

тині залежності температура–час (див. рис. 3).

Беручи до уваги вище наведене, розраховано швидкості охолодження для різних серій експериментів. У разі кріплення зразка у вигляді «кошика» (спосіб II) швидкості охолодження знаходяться в межах 839–1188°С/с, без додаткової обв'язки (спосіб I) — 1842–3669°С/с. Ймовірно, основною причиною істотної різниці одержаних результатів є вплив парової сорочки, яка погіршує теплообмін між зразком та охолоджувальним середовищем внаслідок утримування пухирців пари на поверхні зразка, що обв'язаний дротом. Оскільки у реальних умовах методу гартівно-мікроструктурного аналізу [21] відсутні будь-які фактори, що перешкоджають видаленню бульбашок пари з поверхні зразка, можна стверджувати, що швидкість охолодження зразка з області рідко-твердого стану становить $(1{,}8–3{,}7)\cdot10^3$°С/с.

Дослідження фазових перетворень під час кристалізації з використанням методу гартівно-мікроструктурного аналізу для визначених швидкостей охолодження здійснено на стопі АК7 (А356) складу, % мас.: Si — 6,6; Cu — 1,1; Mg — 0,4; Mn — 0,2; Fe — 0,9; Ni — 0,35; Zn — 0,4; Al — решта. Його мікроструктуру для швидкості охолодження 2°С/с наведено на рис. 5.

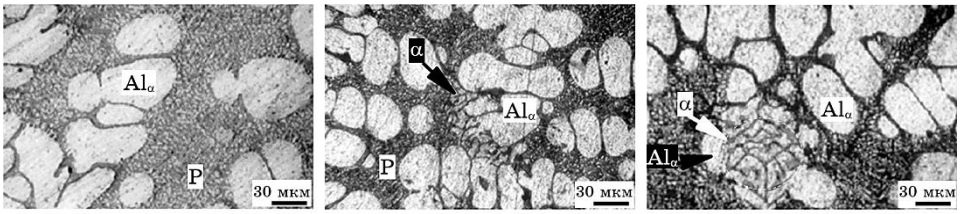
Згідно з [27] фазовий склад стопу АК7 у литому стані складає: Al_α, Si, β-$FeSiAl_5$ (далі β), α-$(Fe, Mn)_3Si_2Al_{15}$ (далі α), θ-$CuAl_2$ (далі θ), Mg_2Si, π-$FeMg_3Si_6Al_8$ (далі π), W–$Cu_2Mg_8Si_6Al_{15}$ (далі W). На відміну від стопу АК7 він характеризується високим вмістом залізовмісних інтерметалідів і наявністю фаз з міддю, яка, як і залізо, потрапляє до складу стопу з брухтом та відходами. Що стосується механізму кристалізації залізовмісних фаз, які в достатній кількості присутні у стопі АК7, то погляди суттєво відрізняються і досить суперечливі [27–29]. За даними ДТА і гартівно-мікроструктурного аналізу встановлено, що кристалізація дослідженого стопу АК7 починається за



а *б*

Рис. 5. Вихідна структура стопу АК7.

Fig. 5. The as-cast structure of the alloy АК7.



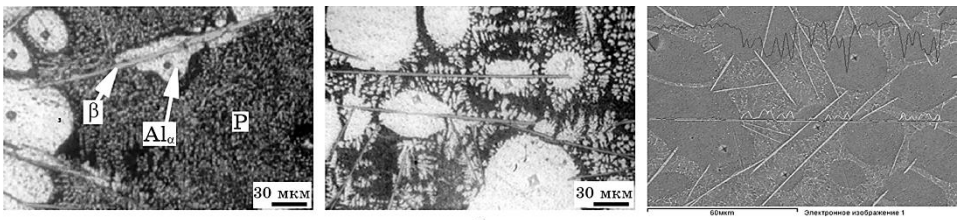
а *б* *в*

Рис. 6. Перший (*а*) і другий (*б*, *в*) етапи формування структури стопу АК7 під час твердіння: $P \rightarrow Al_\alpha$ (*а*), $P \rightarrow \alpha + Al_\alpha$ (*б*, *в*).

Fig. 6. The first (*а*) and second (*б*, *в*) stages of formation of the structure of the alloy АК7 at solidification: $P \rightarrow Al_\alpha$ (*а*), $P \rightarrow \alpha + Al_\alpha$ (*б*, *в*).

температури 593°С з формування дендритів твердого розчину алюмінію: $P \rightarrow Al_\alpha$ (рис. 6, *а*). У разі охолодження до температури 586°С в окремих об'ємах рідини утворюється інтерметалід α за реакцією: $P \rightarrow \alpha + Al_\alpha$ (рис. 6, *б*, *в*). Його частка не перевищує 0,5%. На наступному, третьому етапі кристалізації за температури 578°С з розтопу разом з алюмінієм масово виділяється інтерметалід, який у перерізі має вид голки (рис. 7).

Якісним рентґеноспектральним аналізом (рис. 7, *в*, рис. 8, 9) установлено, що основними хемічними елементами, що входять до складу голкоподібної фази, є Al, Si, Fe. За результатами кількісного мікрорентґеноспектрального EDS-аналізу, представленими на рис. 10, *б* (спектр 1) у масових відсотках, вміст кремнію в залізовмісній фазі — 21,98%, заліза — 16,33% в ній розчинено 1,83% марганцю, що корелює з даними хемічного складу інтерметаліду β у стопі АК7, наведеними в роботі [29]. Утворення фази β здійснюється за евтектичним перетворенням: $P \rightarrow \beta + Al_\alpha$ (див. рис. 7). Рідина, що знаходиться у контакті з β-фазою, збагачена міддю і кремнієм



а *б* *в*

Рис. 7. Двофазне перетворення $P \rightarrow \beta + Al_\alpha$: оптична мікроскопія (*а*, *б*), електронне зображення мікроструктури з лінійним маршрутом сканування фаз (*в*).

Fig. 7. Two-phase transformation $P \rightarrow \beta + Al_\alpha$: optical microscopy (*а*, *б*), electronic image of the microstructure with a linear route scanning phases (*в*).

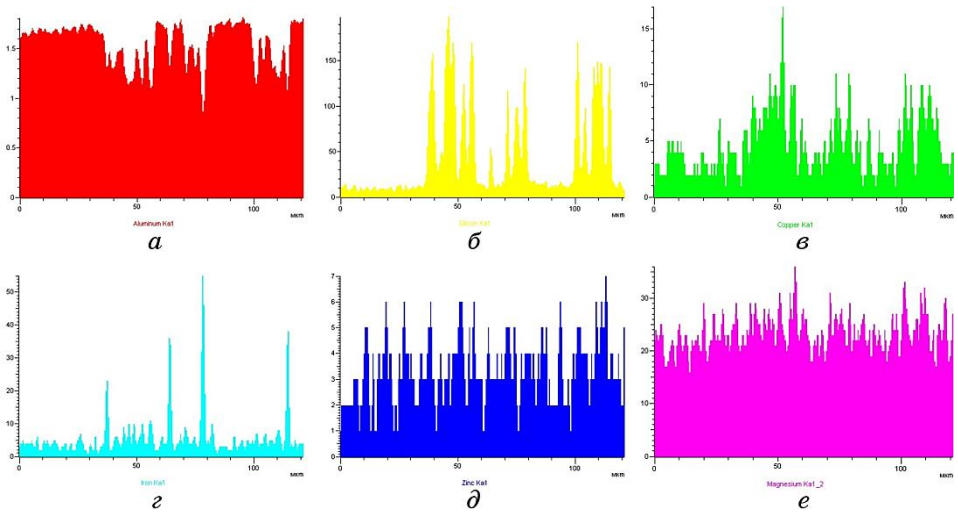


Рис. 8. Розподіл інтенсивності характеристичного випромінювання хемічних елементів (див. рис. 7, *в*) на третьому етапі формування стопу АК7 — $P \rightarrow \beta + Al_{\alpha}$: $AlK_{\alpha 1}$ (*а*), $SiK_{\alpha 1}$ (*б*), $CuK_{\alpha 1}$ (*в*), $FeK_{\alpha 1}$ (*г*), $ZnK_{\alpha 1}$ (*д*), $MgK_{\alpha 1}$ (*е*).

Fig. 8. Distribution of the intensity of the characteristic radiation of chemical elements (see Fig. 7, *в*) at the third stage of formation of the АК7 alloy— $P \rightarrow \beta + Al_{\alpha}$: $AlK_{\alpha 1}$ (*а*), $SiK_{\alpha 1}$ (*б*), $CuK_{\alpha 1}$ (*в*), $FeK_{\alpha 1}$ (*г*), $ZnK_{\alpha 1}$ (*д*), $MgK_{\alpha 1}$ (*е*).

(див. рис. 10, *б*, спектр 4).

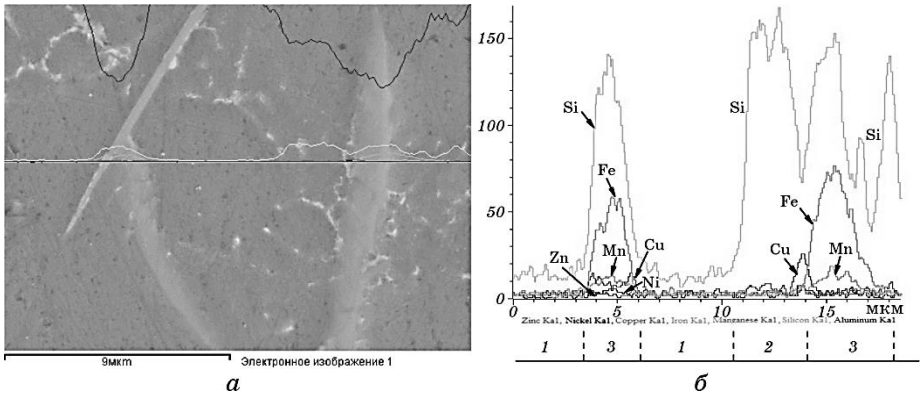
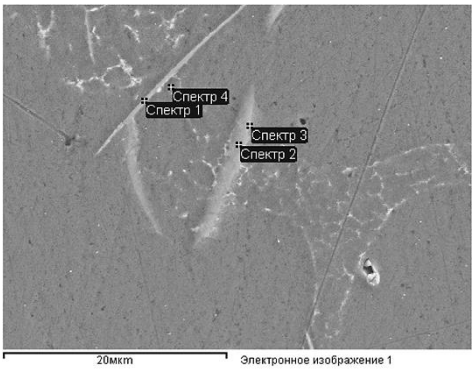


Рис. 9. Електронне зображення мікроструктури (*а*) і розподіл інтенсивності хемічних елементів (*б*) у твердому розчині алюмінію (*1*), «рідині» (*2*), залізовмісних фазах (*3*).

Fig. 9. Electronic image (*а*) and X-ray microanalysis of linear distribution of chemical elements (*б*) in a solid solution of aluminium (*1*), in 'liquid' (*2*) and in iron-containing phases (*3*).

У випадку подальшого охолодження розтопу зі швидкістю 0,3°С/с у досить вузькому інтервалі температур 567–560°С спостерігається формування α-фази, форма росту якої (рис. 11, *а*, *б*, рис. 12, *а*, *б*) суттєво відрізняється від розгалуженої фази α, що входить до складу евтектики $\alpha + Al_\alpha$ (див. рис. 6, *б*, *в*), яка утворилася на другому етапі кристалізації.

Найбільш вірогідно, що на четвертому етапі кристалізації стопу АК7 внаслідок взаємодії фази β з розтопом, про що свідчить розмивання чітких границь β-фази (див. рис. 9, *а*, рис. 10, *а*) без зміни її хемічного складу (див. рис. 10, *б*, спектри 2, 3), утворюється інтер-



а

Спектр	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Cu	Підсумок	Фаза
Спектр 1		59,85	21,98	1,83	16,33		100,00	β^*
Спектр 2		60,04	21,78	2,01	16,16		100,00	β^{**}
Спектр 3		58,13	20,84	3,05	17,98		100,00	β^{**}
Спектр 4	0,61	77,87	18,09			3,43	100,00	«рідина»
Макс.	0,61	77,87	21,98	3,05	17,98	3,43		
Мін.	0,61	58,13	18,09	1,83	16,16	3,43		

б

Рис. 10. Результати кількісного мікрорентґеноспектрального аналізу фаз, зафіксованих у стопі АК7 на стадіях евтектичного ($Р \to \beta + Al_\alpha$) та перитектичного ($Р + \beta + Al_\alpha \to \alpha$) перетворень: електронне зображення мікроструктури (*а*), хемічний склад фаз (*б*). Усі результати у масових відсотках, * — фаза β, що утворилася за реакцією $Р \to \beta + Al_\alpha$, ** — фаза β в процесі перитектичного перетворення $Р + \beta + Al_\alpha \to \alpha$..

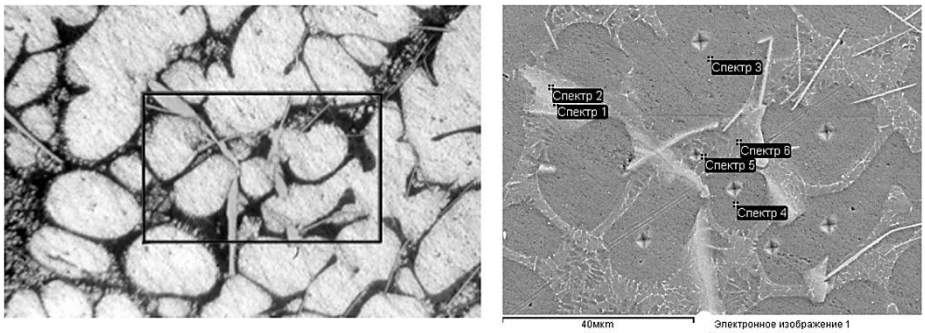
Fig. 10. Results of quantitative electron-dispersive X-ray microanalysis of the phases recorded in the АК7 alloy at the stages of eutectic ($Р \to \beta + Al_\alpha$) and peritectic ($Р + \beta + Al_\alpha \to \alpha$) transformations: electronic image of the microstructure (*а*), chemical composition of the phases (*б*). All results in mass percentage, *—phase β formed by the reaction $Р \to \beta + Al_\alpha$, **—phase β in the process of peritectic transformation $Р + \beta + Al_\alpha \to \alpha$.

металід α (див. рис. 11, *в*, спектр 2), форма кристалів якого певною мірою наслідує пластинчасту форму фази β (рис. 11, *а*, рис. 12, *а*). До того ж Al_α, що утворився на стадії формування евтектики $P \rightarrow \beta + Al_\alpha$ і контактував з β-фазою, зникає — переходить у рідку фазу. Такі зміни у процесі кристалізації, найвірогідніше, свідчать про перитектичний характер утворення α-фази за реакцією: $P + \beta + Al_\alpha \rightarrow \alpha$.

У фазі α, крім марганцю, можливе розчинення міді (див. рис. 11, *в*, спектр 2), що, ймовірно, обумовлено переходом її з рідини, що знаходилася в контакті з β-фазою, яка розчиняється у процесі перитектичної реакції (див. рис. 10, *б*, спектр 4). Про перитектичний характер утворення α-фази також свідчить зміна інтенсивності її забарвлення, що пов'язано з неоднорідністю хемічного складу внаслідок різного ступеня завершеності перитектичного перетворення.

Продовження охолодження розтопу до температури нижче 560°С приводить до виділення з розтопу кристалів кремнію (рис. 13).

На п'ятому етапі кристалізації стопу АК7 це здійснюється у про-



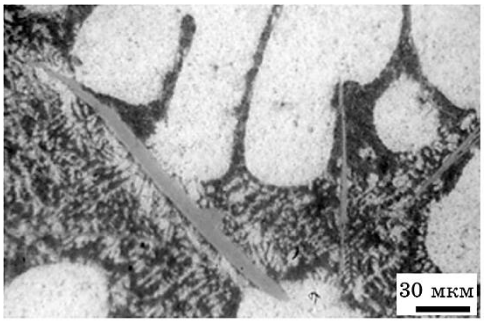
а *б*

Спектр	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Cu	Підсумок	Фаза
Спектр 1		60,34	22,02	2,42	15,22		100,00	β
Спектр 2		55,83	17,68	2,82	21,85	1,82	100,00	α
Спектр 3		98,38	1,62				100,00	Al_α
Спектр 4		98,49	1,51				100,00	Al_α
Спектр 5	0,40	90,10	7,53			1,96	100,00	«рідина»
Спектр 6	0,87	70,02	23,09			6,02	100,00	«рідина»
Макс.	0,87	98,49	23,09	2,82	21,85	6,02		
Мін.	0,40	55,83	1,51	2,42	15,22	1,82		

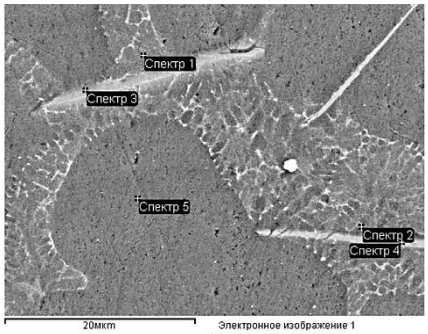
в

Рис. 11. Результати мікрорентґеноспектрального аналізу (*в*) структурних складових (*а*, *б*) для перитектичного перетворення $P + \beta + Al_\alpha \rightarrow \alpha$.

Fig. 11. The results of electron-dispersive X-ray microanalysis (*в*) of the structural components (*а*, *б*) in the peritectic transformation of $P + \beta + Al_\alpha \rightarrow \alpha$.



а



б

Спектр	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Ni	Cu	Підсумок	Фаза
Спектр 1	0,64	70,57	26,40				2,39	100,00	«рідина»
Спектр 2		89,75	7,83				2,42	100,00	«рідина»
Спектр 3		71,10	13,97	1,80	11,51		1,62	100,00	β
Спектр 4		57,76	17,84	3,18	20,14		1,09	100,00	α
Спектр 5		98,56	1,44					100,00	Al_α
Макс.	0,64	98,56	26,40	3,18	20,14	1,09	2,42		
Мін.	0,64	57,76	1,44	1,80	11,51	1,09	1,62		

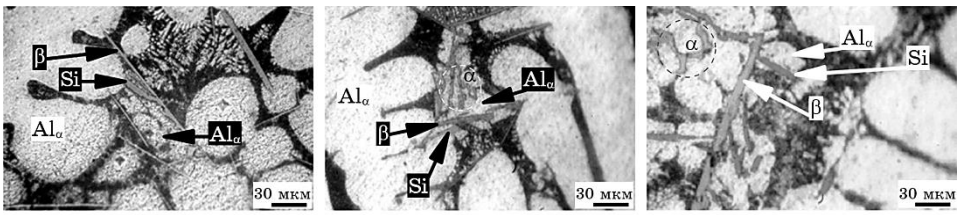
в

Рис. 12. Результати мікрорентґеноспектрального аналізу (*в*) структурних складових (*а*, *б*) для перитектичного перетворення $P + \beta + Al_\alpha \rightarrow \alpha$.

Fig. 12. The results of electron-dispersive X-ray microanalysis (*в*) of the structural components (*а*, *б*) in the peritectic transformation of $P + \beta + Al_\alpha \rightarrow \alpha$.

цесі евтектичного перетворення: $P \rightarrow \beta + Si + Al_\alpha$, яке реалізується як за механізмом кооперативного росту фаз β, Si, Al_α (див. рис. 13, *а*), так і утворенням подвійних евтектик: $P \rightarrow Si + Al_\alpha$ і $P \rightarrow \beta + Al_\alpha$, що зростають одночасно в одному і тому ж температурному інтервалі з різних центрів кристалізації.

На шостому етапі відбувається чотирифазне перетворення: $P \rightarrow \beta + \alpha + Si + Al_\alpha$ (див. рис. 13, *б*, *в*), що здійснюється шляхом утворення евтектичних колоній спільного зростання фаз β, α, Si, Al_α (див. рис. 13, *б*) або за типом подвійних і потрійних евтектик: $P \rightarrow \alpha + Al_\alpha$, $P \rightarrow \beta + Si + Al_\alpha$ (див. рис. 13, *в*). Визначити температури завершення п'ятого перетворення і початку шостого експериментально не вдалося. Проте з упевненістю можна стверджувати, що чотирифазне евтектичне перетворення $P \rightarrow \beta + \alpha + Si + Al_\alpha$ завершуються за температури не нижче 540°C. На останніх етапах кристалізації з розтопу виділяються фази Mg_2Si, π, W, θ, що входять до складу дрібнокристалічних евтектичних колоній. Через нерівно-



а *б* *в*

Рис. 13. Фазові перетворення на п'ятому (*а*) та шостому (*б*, *в*) етапах кристалізації стопу АК7: $P \rightarrow \beta + Si + Al_\alpha$ (*а*), $P \rightarrow \beta + \alpha + Si + Al_\alpha$ (*б*, *в*).

Fig. 13. Phase transformations at the fifth (*а*) and sixth (*б*, *в*) stages of solidification of АК7alloy: $P \rightarrow \beta + Si + Al_\alpha$ (*а*), $P \rightarrow \beta + \alpha + Si + Al_\alpha$ (*б*, *в*).

важний стан рідини на заключних стадіях кристалізації фазовий склад евтектик може змінюватися.

Серед низькотемпературних перетворень є: $P \rightarrow Mg_2Si + \pi + Si + Al_\alpha$, $P \rightarrow W + \theta + Si + Al_\alpha$, які найчастіше реалізуються шляхом утворення подвійних і потрійних евтектик.

Проведені дослідження методом гартівно-мікроструктурного аналізу з експериментально визначеними швидкостями охолодження $(1{,}8–3{,}7)\cdot10^3$°С/с показали, що мікрокартина фазових перетворень, яка спостерігається під час кристалізації стопу АК7, виготовленого з брухту та відходів, є досить складною. Основною залізовмісною фазою є β-інтерметалід пластинчастої форми, що входить до складу евтектик. Фаза α може утворюватися як по евтектичній реакції розпаду рідини у вигляді розгалужених кристалів, так і по перитектичній реакції взаємодії β-фази і твердого розчину алюмінію з розтопом. В останньому випадку вона наслідує пластиноподібну морфологію інтерметаліду β.

4. ВИСНОВКИ

Запропонований метод гартівно-мікроструктурного аналізу («стоп-гартування») [21] дозволяє досліджувати характер фазових перетворень, морфологію фаз на етапах кристалізації алюмінієвих стопів і відображає послідовність процесу тверднення незалежно від ступеня відхилення системи від рівноваги.

Ефективність методу, що підтверджена дослідженнями стопу АК7, забезпечується реалізацією досить високих швидкостей охолодження, які за експериментально встановленими у роботі даними знаходяться в інтервалі $(1{,}8–3{,}7)\cdot10^3$°С/с. Це дозволило визначити раніше невідомі особливості формування залізовмісних фаз у стопі АК7.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Р. У. Кан, П. Т. Хаазен, *Физическое материаловедение* (Москва: Металлургия: 1987).
2. М. В. Мальцев, Т. А. Барсукова, Ф. А. Борин, *Металлография цветных металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1960).
3. Л. Ф. Мондольфо, *Структура и свойства алюминиевых сплавов* (Москва: Металлургия: 1979).
4. В. И. Мазур, А. В. Мазур, *Введение в теорию сплавов* (Днепропетровск: Лира ЛТД: 2009).
5. В. П. Егунов, *Введение в термический анализ* (Самара: 1966).
6. В. И. Мазур, Ю. Н. Таран, *Фазовые равновесия и фазовые превращения* (Киев: УМК ВО: 1988).
7. K. Kuo, *J. Iron and Steel Institute*, **176**: 433(1954)
8. H. Brandis and K. Walking, *DEW-Teckiscke Berichte*, Bd 11, h.3: 139 (1971).
9. J. McLaughlin, R. Wayne, and J. I. Goldstein, *Metall. Mater. Trans. A*, **8**: 1787 (1977).
10. В. И. Мазур, А. Г. Пригунова, Ю. Н. Таран, *Физ. мет. металловед.*, **50**, Вып. 1: 123 (1980).
11. M. Baricco, M. Palumbo, D. Baldissin, E. Bosco, and L. Battezzati, *La Metallurgia Italiana*, No. 11–12: 1 (2004).
12. И. С. Мирошниченко, *Закалка из жидкого состояния* (Москва: Металлургия: 1982).
13. К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото, *Аморфные металлы* (Москва: Металлургия: 1987).
14. А. М. Глезер, Н. А. Шурыгина, *Аморфно-нанокристаллические сплавы* (Москва: Физматлит: 2013).
15. J. D. B. Demello, M. Durand-Charul, and S. Hamar-Thibanet, *Metallurgical Transactions A*, **14**, No. 9: 1793(1983).
16. R. S. Jacson, *J. Iron and Steel Institute*, **176**: 433 (1954).
17. Е. П. Калинушкин, Э. Я. Василёв, *Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа* (Днепропетровск: ДМетИ: 1982).
18. Ф. Я. Галахов, *Современные методы исследования силикатов и строительных материалов* (Москва: Госстройиздат: 1961).
19. Е. П. Калинушкин, Е. В. Аршава, О. С. Якушев, *МиТОМ*, № 9: 13 (1987).
20. В. И. Ульшин, С. В. Ульшин, *Вісник УМТ*, № 1(7): 68 (2014).
21. А. Г. Пригунова, Л. К. Шеневідько, В. Ю. Шейгам, С. В. Пригунов, М. В. Кошелєв, *Спосіб дослідження фазових перетворень і морфології фаз у процесі кристалізації*, Патент України № 124431 (Опубл. 25 серпня 2020 р.).
22. А. Г. Пригунова, Л. К. Шеневідько, В. Ю. Шейгам, С. В. Пригунов, М. В. Кошелєв, А. М. Недужий, *Пристрій для дослідження фазових перетворень і морфології фаз у процесі кристалізації*, Патент України № 123741 (Опубл. 25 серпня 2020 р.).
23. В. И. Елагин, *Металловедение легких сплавов* (Москва: Наука: 1965), с. 60.
24. А. Г. Пригунова, *Металлофиз. новейшие технол.*, **20**, № 12: 25 (1998).
25. Б. И. Бондарев, Ю. В. Шмаков, Л. А. Арбузова, М. В. Зениниа, В.И. Тарарышкин, *Обработка легких и специальных сплавов* (Москва: ВИЛС: 1996).

26. А. П. Скуратов, А. А. Пьяных, *Теплофизика и аэромеханика*, **19**, № 2: 155 (2012).
27. А. Г. Пригунова, Н. А. Белов, Ю. Н. Таран, В. Золоторевский, В. Напалков, С. С. Петров, *Силумины. Атлас микроструктур и фрактограмм промышленных сплавов* (Москва: МИСиС: 1996).
28. Э. Х. Ри,С. В. Дорофеев, Хосен Ри, *Вестник Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета*, Вып. 8: 77 (2007).
29. А. Ю. Аксененко, С. А. Бычков, В. Н. Климов, Н. В. Коробова, Ф. Е. Тарасов, В. Э. Фризен, С. Ю. Шевченко, *Металлургия машиностроения*, № 2: 17(2013).

REFERENCES

1. R. W. Cahn and P. T. Haazen, *Fizicheskoe Materialovedenie* [Physical Materials Science] (Moscow: Metallurgiya: 1987) (in Russian).
2. M. V. Mal'tsev, T. A. Barsukova, and F. A. Borin, *Metallografiya Tsvetnykh Metallov i Splavov* [Metallography of Non-Ferrous Metals and Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1960) (in Russian).
3. L. F. Mondol'fo, *Struktura i Svoystva Alyuminievykh Splavov* [Structure and Properties of Aluminium Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1979) (in Russian).
4. V. I. Mazur and A. V. Mazur, *Vvedenie v Teoriyu Splavov* [Introduction to Alloy Theory] (Dnipropetrovsk: Lira LTD: 2009) (in Russian).
5. V. P. Egunov, *Vvedenie v Termicheskiy Analiz* [Introduction to Thermal Analysis] (Samara: 1966) (in Russian).
6. V. I. Mazur and Yu. N. Taran, *Fazovye Ravnovesiya i Fazovye Prevrashcheniya* [Phase Equilibrium and Phase Transformations] (Kyiv: UMK VO: 1988) (in Russian).
7. K. Kuo, *J. Iron and Steel Institute*, **176**: 433(1954).
8. H. Brandis and K. Walking, *DEW-Teckiscke Berichte*, Bd 11, h.3: 139 (1971).
9. J. McLaughlin, R. Wayne, and J. I. Goldstein, *Metall. Mater. Trans. A*, **8**: 1787 (1977).
10. V. I. Mazur, A. G. Prigunova, and Yu. N. Taran, *Fiz. Met. Metalloved.*, **50**, Iss. 1: 123 (1980) (in Russian).
11. M. Baricco, M. Palumbo, D. Baldissin, E. Bosco, and L. Battezzati, *La Metallurgia Italiana*, No. 11–12: 1 (2004).
12. I. S. Miroshnichenko, *Zakalka iz Zhidkogo Sostoyaniya* [Quenching from a Liquid State] (Moscow: Metallurgiya: 1982) (in Russian).
13. K. Sudzuki, Kh. Fudzimori, and K. Khasimoto, *Amorfnye Metally* [Amorphous Metals] (Moscow: Metallurgiya: 1987) (in Russian).
14. A. M. Glezer and N. A. Shurygina, *Amorfno-Nanokristallicheskie Splavy* [Amorphous-Nanocrystalline Alloys] (Moscow: Fizmatlit: 2013) (in Russian).
15. J. D. B. DeMello, M. Durand-Charre, and S. Hamar-Thibault, *Metall. Mater. Trans. A*, **14**: 1793 (1983).
16. R. S. Jacson, *J. Iron and Steel Institute*, **176**: 433 (1954).
17. E. P. Kalinushkin and E. Ya. Vasilev, *Zakonomernosti Formirovaniya Struktury Splavov Evtekticheskogo Tipa* [Regularities of the Formation of the Structure of Eutectic-Type Alloys] (Dnipropetrovsk: DMetI: 1982) (in Russian).

18. F. Ya. Galakhov, *Sovremennye Metody Issledovaniya Silikatov i Stroitel'nykh Materialov* [Modern Research Methods for Silicates and Building Materials] (Moscow: Gosstroyizdat: 1961) (in Russian).
19. E. P. Kalinushkin, E. V. Arshava, and O. S. Yakushev, *MiTOM*, No. 9: 13 (1987) (in Russian).
20. V. I. Ul'shin and S. V. Ul'shin, *Visnyk UMT*, No. 1(7): 68 (2014) (in Russian).
21. A. H. Pryhunova, L. K. Shenevid'ko, V. Yu. Sheyham, S. V. Pryhunov, and M. V. Koshelyev, *Sposib Doslidzhennya Fazovykh Peretvoren' i Morfolohiyi Faz u Protsesi Krystalizatsiyi* [Method of Research of Phase Transformations and Morphology of Phases in the Process of Crystallization], Patent of Ukraine No. 124431 (Published August, 25, 2020) (in Ukrainian).
22. A. H. Pryhunova, L. K. Shenevid'ko, V. Yu. Sheyham, S. V. Pryhunov, M. V. Koshelyev, and A. M. Neduzhyy, *Prystriy dlya Doslidzhennya Fazovykh Peretvoren' i Morfolohiyi Faz u Protsesi Krystalizatsiyi* [Device for Research of Phase Transformations and Morphology of Phases in the Process of Crystallization], Patent of Ukraine No. 123741 (Published August, 25, 2020) (in Ukrainian).
23. V. I. Elagin, *Metallovedenie Legkikh Splavov*, [Metallurgy of Light Alloys] (Moscow: Nauka: 1965), p. 60 (in Russian).
24. A. G. Prigunova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **20**, No. 12: 25 (1998) (in Russian).
25. B. I. Bondarev, Yu. V. Shmakov, L. A. Arbuzova, M. V. Zeninia, and V. I. Tararyshkin, *Obrabotka Legkikh i Spetsial'nykh Splavov* [Processing of Light and Special Alloys] (Moscow: VILS: 1996) (in Russian).
26. A. P. Skuratov and A. A. P'yanykh, *Teplofizika i Aeromekhanika*, **19**, No. 2: 155 (2012) (in Russian).
27. A. G. Prigunova, N. A. Belov, Yu. N. Taran, V. Zolotorevskiy, V. Napalkov, and S. S. Petrov, *Siluminy. Atlas Mikrostruktur i Fraktogramm Promyshlennykh Splavov* [Silumin. Atlas of Microstructures and Fractograms of Industrial Alloys] (Moscow: MISiS: 1996) (in Russian).
28. E. Kh. Ri, S. V. Dorofeev, and Khosen Ri, *Vestnik Komsomol'skogo-na-Amure Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta*, Iss. 8: 77 (2007) (in Russian).
29. A. Yu. Aksenenko, S. A. Bychkov, V. N. Klimov, N. V. Korobova, F. E. Tarasov, V. E. Frizen, and S. Yu. Shevchenko, *Metallurgiya Mashinostroeniya*, No. 2: 17(2013) (in Russian).