УДК 538.9

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ AI–12.2Si–0.2Fe ПРИ СВЕРХБЫСТРОЙ ЗАКАЛКЕ ИЗ РАСПЛАВА

© 2020 г. О. В. Гусакова<sup>*a*, \*</sup>, В. Г. Шепелевич<sup>*b*</sup>, Д. В. Александров<sup>*c*, \*\*</sup>, И. О. Стародумов<sup>*c*</sup>

<sup>a</sup>УО "Междунродный государственны экологический институт имени А.Д. Сахарова" Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь <sup>b</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь <sup>c</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия \*e-mail: ol.gusakova@gmail.com \*\*e-mail: dmitri.alexandrov@urfu.ru

> Поступила в редакцию 11.06.2019 г. После доработки 05.07.2019 г. Принята к публикации 19.07.2019 г.

Проведены исследования микроструктуры, фазового состава, распределения компонент и зеренной структуры промышленного силумина особой чистоты эвтектического состава Al–12.2Si –0.2Fe (ат. %), полученных при скоростях охлаждения  $10^2$  и  $10^5$  K/c. При обеих скоростях охлаждения сплавы характеризуются наличием трех фаз:  $\alpha$ -алюминий, кремний и железо-содержащая фаза. Массивные образцы характеризуются неоднородной скелетообразной структурой представляющей собой крупные дендриты твердого раствора на основе алюминия, и эвтектическую пластинчатую смесь алюминия и кремния, заполняющую междендритное пространство. Быстрозатвердевшие фольги отличаются однородностью состава по толщине, однако имеют слоистый характер микроструктуры. Быстрозатвердевшие фольги также отличаются однородностью зеренной структуры по толщине и отсутствием какой-либо ярко выраженной текстуры. Предложены механизмы затвердевания и формирования микроструктуры, как для массивных образцов, так и для быстрозатвердевших фольг.

*Ключевые слова:* силумины, эвтектика, микроструктура, сверхбыстрая закалка **DOI:** 10.31857/S0235010620020048

### **ВВЕДЕНИЕ**

Силумины являются наиболее распространенными среди алюминиевых сплавов, т.к. они обладают уникальными техническими характеристиками: низкой плотностью, хорошими механическими свойствами, низким температурным коэффициентом линейного расширения [1, 2]. Особое внимание уделяется улучшению их эксплуатационных и литейных свойств за счет уменьшения размеров частиц кремния. Одной из технологий, позволяющих модифицировать структуру и тем самым повысить прочность и пластичность сплавов системы Al—Si, является повышение скорости затвердевания.

Наиболее технологичным и ресурсосберегающим методом, при котором достигаются высокие скорости затвердевания, является метод сверхбыстрой закалки из расплава. В этом методе материал в виде фольги получается в результате затвердевания тонкого слоя расплава после его растекания по поверхности вращающегося кристаллизатора при этом скорость охлаждения расплава достигает 10<sup>5</sup>–10<sup>7</sup> К/с. Известно, что увеличение скорости охлаждения расплава обеспечивает измельчение структур-

ных составляющих [3]. Так для силуминов размер включений кремния может быть уменьшен на порядок, по сравнению с квазиравновесной кристаллизацией [4]. При высокоскоростном затвердевании наблюдается повышение растворимости сверх равновесной [5]. Показано, что в сплавах Al–Si растворимость кремния в алюминии значительно превосходит равновесную [6, 7].

Наиболее распространенными в производстве являются сплавы эвтектического или около-эвтектического состава. С другой стороны, закономерности формирования структуры эвтектических сплавов, синтезируемых при высоких скоростях кристаллизации, исследованы недостаточно. Большая часть работ, посвященных кристаллизации эвтектических сплавов, включает в себя результаты моделирования и носит теоретический характер [8], в то время как количество работ, содержащих результаты экспериментальных исследований, крайне мало. Таким образом, до настоящего времени отсутствуют общепринятые теоретически обоснованные и экспериментально подтвержденные представления о механизмах формирования структуры эвтектических сплавов, получаемых при сверхбыстрых скоростях затвердевания. В частности, к ним относятся теории высокоскоростного дендритного роста [9–11].

Большинство работ, посвященных микроструктуре силуминов, основное внимание уделяют анализу размеров включений кремния. Практически нет данных по зеренной структуре фазы алюминия. Более того, приводятся не основанные на экспериментальных данных рассуждения о размерах зерен α-Al [12].

Целью настоящей работы является исследование микроструктуры, элементного состава и зеренной структуры алюминия быстрозатвердевших фольг и массивных образцов эвтектического силумина.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе представлены результаты исследования массивных образцов и быстрозатвердевших фольг промышленного силумина особой чистоты эвтектического состава Al–12.2Si–0.2Fe, ат. % (марка AK12оч).

Массивные образцы получены при затвердевании расплава в графитовой изложнице с сечением  $3 \times 6 \text{ мм}^2$ . Скорость охлаждения расплава при таких условиях оценивается равной  $10^2 \text{ K/c}$ . Фольги синтезированы методом сверхбыстрой закалки из расплава при выплескивании капли расплава на внутреннюю поверхность полого вращающегося медного цилиндра. Фольги имели толщину 50–60 мкм, ширину до 15 мм и длину 8-10 см. Скорость охлаждения в данном методе составляет  $10^5 \text{ K/c}$ .

Для определения элементного состава и распределения компонент использовался энергодисперсионный микроанализатор Aztec Energy Advanced X-Max 80.

Наблюдение за микроструктурой двух сторон фольги, а также поперечного сечения фольги и массивных образцов, осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа марки LEO 1455VP с использованием детектора отраженных электронов.

Зеренная структура быстрозатвердевших фольг анализировалась методом дифракции отраженных электронов с помощью дифракционной приставки фазового анализа HKL EBSD Premium System Chennal 5.

Полировка образцов проводилась по методике формы "Struers" на установке TegraPol 25 с охлаждением водой и специальными суспензиями. На последней стадии полировки использовалась коллоидная суспензия, содержащая оксид кремни с размером частиц 0.04 мкм, что обеспечивало тонкую полировку без деформации поверхностного слоя.

Фазовый состав фольг изучался методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV в медном излучении  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$  со средней длинной волны  $\lambda = 1.54178$  Å.



**Рис. 1.** Дифрактограмма массивного образца (*1*) и быстрозатвердевшей фольги (*2* – сторона, прилегающая к кристаллизатору, *3* – свободно затвердевающая сторона).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для более точного выявления механизмов образования структуры сплавов при сверхбыстром охлаждении расплава проводились сравнительные комплексные исследования как быстрозатвердевших фольг, так и массивных образцов полученных при скорости охлаждения расплава 10<sup>2</sup> К/с.

На рис. 1 приведены результаты фазового анализа (участки дифрактограмм) массивного образца (1), а также быстрозатвердевшей фольги, со стороны, прилегающей к кристаллизатору (2), и со свободно затвердевающей стороны исследуемого сплава АК12оч. Установлено, что затвердевание исследуемых силуминов протекает с образованием трех фаз: твердого раствора на основе алюминия (α-Al), кремния, а также Fe-содержащей фазы Al–FeSi.

Как видно из рентгенограмм, положения пиков алюминия и кремния соответствуют углам дифракции для чистых фаз, не содержащих растворенных примесей. В то же время многочисленные исследования большого количества материалов показывают, что сверхбыстрая закалка из расплава приводит к увеличению растворимости по сравнению с равновесной. Однако, поскольку ионные радиусы алюминия и кремния могут иметь близкие ионные радиусы (0.053 нм – для Al и 0.054 нм – для Si), образование твердого раствора замещения кремния в алюминии не приводит к существенному изменению параметра решетки алюминия, которое могло бы быть зафиксировано в виде смещения линий на рентгенограмме. В связи с тем, что в данной ситуации рентгеноструктурный анализ мало информативен, были проведены дополнительные исследования с помощью растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа для определения концентрации кремния в фазе на основе алюминия.

На рис. 2a,  $2\delta$  приведены микрофотографии массивных образцов, полученные при различных увеличениях. В связи с тем, что атомный номер кремния выше, чем атомный номер алюминия, фаза кремния представляет собой более светлые участки. Из-за очень небольшой разницы в атомных номерах (Al – 13, Si – 14) контраст между двумя фазами очень низок. Однако, не смотря на слабую контрастность полученных микрофотографий, в структуре массивных образцов четко видно образование участков двух типов, отличающихся как микроструктурой, так и составом. Результаты рентгеноспектрального микроанализа приведены на рис. 1a и  $1\delta$ .



**Рис. 2.** Микроструктура сплава AK12оч, полученного при скорости охлаждения  $10^2$  K/c (a,  $\delta$ ), и спектры характеристического рентгеновского излучения различных участков (a, c).



**Рис. 3.** Микроструктура (*a*) и распределение элементов ( $\delta$ ) в сплаве АК12оч, синтезированном при скорости охлаждения расплава 10<sup>2</sup> K/c.

Участки типа А представляют собой тонкие параллельные пластинки темной (Al) и светлой (Si) фазы. Длина пластин на участках типа А достигает 15–20 мкм, толщина составляет 2–3 мкм. Пластинчатая структура участков типа А подтверждается на картах распределения кремния, а также результатами исследования распределения компонент вдоль линии сканирования, приведенными на рис. 3.

На участках типа В не наблюдается включений кремния или тройного соединения. Как видно на рис. 2*a*, форма этих участков соответствует ветвям дендритов; размер этих ветвей около 10 мкм. Исследования состава (рис. 2*в*, 2*г*) показали, что на



**Рис. 4.** Микроструктура (*a*) и распределение элементов ( $\delta$ ) в сплаве АК12оч, синтезированном при скорости охлаждения расплава 10<sup>5</sup> K/c.

участках В содержится 0.4 ат. % Si, а на участках типа A - 14.1 ат. % Si. Следовательно, дендриты представляют собой твердый раствор на основе алюминия, содержащий 0.4 ат. % кремния. Такое количество растворенного кремния в решетке алюминия не приводит к существенному изменению параметра решетки алюминия и не выявляется с помощью рентгеноструктурного анализа, как и описано ранее. Железо содержащая фаза располагается в виде мелких глобулярных включений преимущественно на границах дендритов раствора на основе алюминия, а также в объеме участков типа A.

Описанная выше структура представляет собой типичную дендритную структуру сплава AK12oч, получаемую при квазиравновесных условиях [13]. Формирование вышеописанной структуры происходит при кристаллизации из расплава, начинающейся с роста первичной фазы твердого раствора на основе алюминия в виде дендритов. Междентритное пространство кристаллизуется в виде пластинчатой эвтектики, содержащей фазы алюминия и кремния. Fe-содержащая фаза образуется на границах дендритов на финальной стадии кристаллизации в результате оттеснения железа в расплав растущими зернами первичной фазы твердого раствора на основе алюминия.



Рис. 4. Окончание.

Микроструктура быстрозатвердевших фольг отличается от массивных образцов однородностью распределения кремния по объему фольги. В то же время наблюдается слоистость фольг по толщине. Карта распределения кремния (рис. 46) демонстрирует неоднородность распределения кремния у свободно затвердевающей стороны. Анализ распределения элементов вдоль линий сканирования (рис. 46, 4г) показывает однородное распределение Si у стороны, прилегающей к кристаллизатору, и присутствие участков различного состава у противоположенной стороны. Размер частиц кремния у стороны, прилегающей к кристаллизатору, составляет 100–200 нм, как показано на выноске рис. 3a. В слое у свободно затвердевающей стороны размер частиц кремния не превышает 500 нм, что демонстрирует распределение элементов вдоль линии сканирования (рис. 4r). У стороны, прилегающей к кристаллизатору, наблюдаются выделения Fe-содержащей фазы по границам зерен.



**Рис. 5.** Зеренная структура (a,  $\delta$ ) и прямые полюсные фигуры (a, c) быстрозатвердевшей фольги у стороны, прилегающей к кристаллизатору (a, a), и у свободно затвердевающей стороны ( $\delta$ , c).



Рис. 5. Окончание.

На основе выше изложенных результатов может быть предложена модель формирования экспериментально установленной слоистой микроструктуры быстрозатвердевших фольг сплава AK12оч, учитывающая изменения условий затвердевания по толщине. Как отмечалось ранее, в используемом методе получения фольг затвердевание протекает в сильно неравновесных условиях. При этом максимальная скорость охлаждения расплава и теплоотвода обеспечивается в слое, непосредственно прилегающем к кристаллизатору. В этом слое могут реализоваться условия, при которых достигается очень высокая скорость перемещения границы раздела жидкой и твердой фаз, которая становиться равной или превосходит скорость диффузии примеси в расплаве. В этом случае реализуются условия безразделительной кристаллизации.

Высокая скорость кристаллизации приводит к росту крупных зерен пересыщенного твердого раствора на основе Al. Наблюдаемая микроструктура слоя фольги, прилегающего к кристаллизатору, формируется в результате распада пересыщенного твердого раствора. В этом слое в крупных зернах Al выделяются наноразмерные включения, равномерно заполняющие объем зерна.

Однако из-за выделения скрытой теплоты кристаллизации и формирования затвердевшего нижнего слоя фольги переохлаждение расплава уменьшается. Это приводит к увеличению температуры на границе раздела фаз, и, соответственно, к уменьшению переохлаждения.

Конечная стадия затвердевания протекает при уменьшенном переохлаждении расплава и градиенте температур, что приводит к механизму затвердевания, подобному квазиравновесной кристаллизации рассмотренной выше. Однако в быстрозатвердевшей фольге процесс охлаждения остается существенно неравновесным. Поэтому размеры включений кремния и ветвей первичных денденритов α-Al на порядок меньше, чем в образцах, полученных при скорости охлаждения расплава 10<sup>2</sup> K/c.

Результаты исследования зеренной структуры фольг приведены на рис. 5*a* и 5*6*. Как на стороне, прилегающей к кристаллизатору, так и у свободно затвердевающей стороны, формируются равноосные зерна, средний размер которых составляет 4 мкм. Сред-

ний размер зерен совпадает со средним размером областей оконтуренных железосодержащим соединением, наблюдаемых на рис. За. Таким образом, фаза Al–FeSi оттесняется к границам зерен в расплаве в процессе кристаллизации. Также анализ прямых полюсных фигур (рис. 5*в*, 5*г*) показал, что у обеих сторон фольги не наблюдается какой-либо ярко-выраженной текстуры.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что метод сверхбыстрой закалки из расплава позволяет существенно модифицировать микроструктуру эвтектических силуминов. Быстро затвердевшие фольги затвердевают с образованием зерен микронных размеров и характеризуются однородным распределением зерен и компонент по толщине фольги по сравнению с массивными образцами, для которых характерно наличие крупных участков с различными составами и структурой. В микроструктуре поперечного сечения исследуемых фольг наблюдается слоистость. В слое у стороны, прилегающей к кристаллизатору, формируются наноразмерные включения кремния и фазы Al–FeSi, образующиеся в результате распада пересыщенного твердого раствора. В слое у свободно затвердевающей стороны затвердевание протекает с образованием дендритов пересыщенного кремнием (0.4 ат. %) твердого раствора на основе  $\alpha$ -Al, размеры которых не превышают 3 мкм и эвтектической смеси в междендритном пространстве.

Работа выполнена в рамках проекта № Ф18Р-195 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и проекта № 18-58-00034 Бел\_а Российского фонда фундаментальных исследований.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Haizhi Y. An overview of the development of Al–Si alloy based material for engine applications // J. Materials Engineering and Performance. 2003. **12**. P. 288–297.
- Hernandez R., Francisco C., Ramírez H., Martin J., Mackay R. Al–Si alloys automotive, aeronautical, and aerospace applications // Springer International Publishing. 2017.
- 3. Gusakova O., Shepelevich V., Scherbachenko L. effect of melt cooling rate on microstructure of Sn–Bi and Sn–Pb eutectic alloys // Advanced Materials Research. 2014. **856**. P. 236–240.
- Rios C.T., Santos S., Botta W.J., Bolfarini C. Microstructural Characterization of As-Quenched and Heat Treated Al–Si–Mg Melt-Spun Ribbons // J. Metastable and Nanocrystalline Materials. 2004. 22. P. 103–108.
- 5. Гусакова О.В. Шепелевич В.Г., Щербаченко Л.П. Старение быстрозатвердевших эвтектических сплавов Sn-Bi, Sn-Pb, Bi-Cd // Перспективные материалы. 2016. 5. С. 25–32.
- Uzun O., Karaaslan T., Keskin M. Production and Structure of Rapidly Solidified Al–Si // Turk J. Phys. 2001. 25. P. 455–466.
- Bendijk A., Delhez R., Katgerman L., De Keijser Th. H., Mittemeijer E.J., Van Der Pers N.M. Characterization of Al–Si-alloys rapidly quenched from the melt // J. Materials Science. 1980. 15. P. 2803–2810.
- Herlach D., Galenko P., Holland-Moritz D. Metastable solids from undercooled melts // Amsterdam: Elsevier. 2007.
- 9. Alexandrov D.V., Danilov D.A., Galenko P.K. Selection criterion of a stable dendrite growth in rapid solidification // Int. J. Heat Mass Trans. 2016. **101**. P. 789–799.
- Galenko P.K., Danilov D.A., Reuther K., Alexandrov D.V., Rettenmayr M., Herlach D.M. Effect of convective flow on stable dendritic growth in rapid solidification of a binary alloy // J. Cryst. Growth. 2017. 457. P. 349–355.
- 11. Alexandrov D.V., Galenko P.K. Selected mode for rapidly growing needle-like dendrite controlled by heat and mass transport // Acta Mater. 2017. **137**. P. 64–70.
- Liu Q., Liu M., Xu C., Xiao W., Yamagata H., Xie S., Ma C. Effects of Sr, Ce and P on the microstructure and mechanical properties of rapidly solidified Al–7Si alloys // Materials Characterization. 2018. 140. P. 290–298.
- Белов Н.А., Савченко С.В., Хван А.В. Фазовый состав и структура силуминов // Москва: МИСИС, 2007.

# FEATURES OF THE STRUCTURE FORMATION IN AI-12.2Si-0.2Fe ALLOYS UNDER RAPID SOLIDIFICATION FROM A MELT

## O. V. Gusakova<sup>1</sup>, V. G. Shepelevich<sup>2</sup>, D. V. Alexandrov<sup>3</sup>, and I. O. Starodumov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, Minsk, Belarus <sup>2</sup>Belarusian state university, Minsk, Belarus <sup>3</sup>Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Studies of the microstructure, phase composition, component distribution, and grain structure of industrial technical eutectic silumin with composition Al–12.2Si–0.2Fe (at %) obtained at cooling rates of  $10^2$  and  $10^5$  K/s. At both cooling rates, the alloys are characterized by three phases:  $\alpha$ -aluminum, silicon, and iron-containing phase. Massive samples are characterized by a heterogeneous dendritic structure representing large dendrites of a solid solution based on aluminum, and a eutectic lamellar mixture of aluminum and silicon filling the interdendritic spacing. The rapidly solidified foils are characterized by a uniform microstructure, however, they have a thickness layering. The rapidly solidified foils are also distinguished by the homogeneity of the grain structure in thickness and the absence of any pronounced texture. The mechanisms of solidification and the formation of a microstructure are proposed, both for massive samples and for rapidly solidified foils.

Keywords: silumin, eutectic, microstructure, rapid solidification

#### REFERENCES

- 1. Haizhi Y. An overview of the development of Al–Si alloy based material for engine applications // J. Materials Engineering and Performance. 2003. **12**. P. 288–297.
- Hernandez R., Francisco C., Ramírez H., Martin J., Mackay R. Al–Si alloys automotive, aeronautical, and aerospace applications // Springer International Publishing. 2017.
- 3. Gusakova O., Shepelevich V., Scherbachenko L. effect of melt cooling rate on microstructure of Sn–Bi and Sn–Pb eutectic alloys // Advanced Materials Research. 2014. **856**. P. 236–240.
- Rios C.T., Santos S., Botta W.J., Bolfarini C. Microstructural Characterization of As-Quenched and Heat Treated Al–Si–Mg Melt-Spun Ribbons // J. Metastable and Nanocrystalline Materials. 2004. 22. P. 103–108.
- 5. Gusakova O., Shepelevich V., Scherbachenko L. Stareniye bystrozatverdevshikh evtekticheskikh splavov Sn-Bi, Sn-Pb, Bi-Cd [Aging of rapidly solidified eutectic alloys Sn-Bi, Sn-Pb, and Bi-Cd] // Perspektivnyye materialy. 2016. 5. P. 25-32. (In Russian).
- Uzun O., Karaaslan T., Keskin M. Production and Structure of Rapidly Solidified Al–Si // Turk J. Phys. 2001. 25. P. 455–466.
- Bendijk A., Delhez R., Katgerman L., De Keijser Th. H., Mittemeijer E.J., Van Der Pers N.M. Characterization of Al–Si-alloys rapidly quenched from the melt // J. Materials Science. 1980. 15. P. 2803–2810.
- Herlach D., Galenko P., Holland-Moritz D. Metastable solids from undercooled melts // Amsterdam: Elsevier. 2007.
- 9. Alexandrov D.V., Danilov D.A., Galenko P.K. Selection criterion of a stable dendrite growth in rapid solidification // Int. J. Heat Mass Trans. 2016. **101**. P. 789–799.
- Galenko P.K., Danilov D.A., Reuther K., Alexandrov D.V., Rettenmayr M., Herlach D.M. Effect of convective flow on stable dendritic growth in rapid solidification of a binary alloy // J. Cryst. Growth. 2017. 457. P. 349–355.
- 11. Alexandrov D.V., Galenko P.K. Selected mode for rapidly growing needle-like dendrite controlled by heat and mass transport // Acta Mater. 2017. **137**. P. 64–70.
- Liu Q., Liu M., Xu C., Xiao W., Yamagata H., Xie S., Ma C. Effects of Sr, Ce and P on the microstructure and mechanical properties of rapidly solidified Al–7Si alloys // Materials Characterization. 2018. 140. P. 290–298.
- 13. Belov N.A., Savchenko S.V., Khvan A.V. Fazovyy sostav i struktura siluminov [Phase composition and structure of silumins] // M.: MISIS Publ, 2007. (In Russian).