

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени  
К.И. Сатпаева

Институт промышленной инженерии имени А. Буркитбаева

Кафедра инженерной физики

Распутина Василина Евгеньевна

Процессы кристаллизации и структурообразования в металлических расплавах  
при разных условиях охлаждения

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

специальность 5В071000 - Материаловедение и технология новых материалов

Алматы 2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И. Сатпаева

Институт промышленной инженерии имени А. Буркитбаева

Кафедра инженерной физики

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ  
Заведующий кафедрой ИФ  
доктор ИФ  
Р.Е. Бенсенов  
«10» 2019 г.



ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: «Процессы кристаллизации и структурообразования в  
металлических расплавах при разных условиях охлаждения»

по специальности 5В071000 – Материаловедение и технология новых  
материалов

Выполнила

В.Е. Распутина



Рецензент  
доктор технических наук  
Г. П. Метакса  
«17» 2019 г.

Научный руководитель  
к.т.н., сениор – лектор  
А. С. Дегтярева  
«10» 2019 г.

Алматы 2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И. Сатпаева

Институт промышленной инженерии А. Буркитбаева  
Кафедра инженерной физики

5B071000 - Материаловедение и технология новых материалов



**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение дипломной работы**

Обучающейся Распутиной Василине Евгеньевне

Тема: Процессы кристаллизации и структурообразования в металлических расплавах при разных условиях охлаждения

Утверждена приказом ректора университета № 1252-б от «06» ноября 2018г.

Срок сдачи законченной работы

«21» 05 2019 г.

Исходные данные к дипломной работе: Выбраны объекты (силумины эвтектического и заэвтектического составов) и методы исследования, режимы термической обработки, условия кристаллизации и охлаждения.

Краткое содержание дипломной работы:

а) Модели строения металлических расплавов аномалии изменения их свойств. структурно-фазовые превращения.

б) Общая характеристика алюминиево-кремниевых сплавов (силуминов). Особенности их структуры и свойств.

в) Неравновесные химические соединения разного стехиометрического состава. Волновой характер процессов растворения и эвтектической кристаллизации.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей): 15 рисунков (графические зависимости, микроструктуры), 23 слайдов презентации.

Рекомендуемая основная литература:

1 Пресняков А. А., Дегтярева А. С, Аубакирова Р. К., Жумартбаева Т. В. Металлические расплавы, их затвердевание и кристаллизация. — Алматы: Гылым, 1994. 208 с.

2. Мазур А.В., Мазур В.И. Влияние температурной обработки расплава на образование и распад метастабильных фаз при затвердевании эвтектического

силумина. //Расплавы, 1990, №3. С.71-79.

3 Шахназаров К.Ю. Признаки промежуточных фаз в системах Al-Si, Fe-S и Al-Cu. //Вестник МГТУ им. Г.И. Носова, 2016, т.14, №3. – С. 72-77.

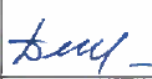
### ГРАФИК

подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю и консультантам	Примечание
Подготовка литературного обзора, формирование цели и задачи работы	14.01.2019 15.02.2019	
Выбор объектов и методов исследования, освоение методик и подготовка эксперимента	18.02.2019 г. 28.02.2019 г.	
Проведение эксперимента, обработка полученных результатов, их анализ и оформление работы	01.03.2019 г. 30.04.2019 г.	

### Подписи


консультантов и нормоконтролера на законченную дипломную работу с указанием относящихся к ним разделов работы

Наименование разделов	Консультанты И.О.Ф. (уч.степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Подготовка литературного обзора, формирование цели и задачи работы	А. С. Дегтярева	20.05.2019	
Выбор объектов и методов исследования, освоение методик и подготовка эксперимента	А. С. Дегтярева	20.05.2019	
Проведение эксперимента, обработка полученных результатов, их анализ и оформление работы	А. С. Дегтярева	20.05.2019	
Нормоконтролер	А. Б. Телешева		20.05.2019

Научный руководитель

 А. С. Дегтярева

Задание принял к исполнению обучающийся

 В.Е. Распутина

Дата

«21» 05 2019 г.

**РЕЦЕНЗИЯ**  
на дипломную работу

Распутиной Василины Евгеньевны  
специальность 5В071000 – Материаловедение и технология новых  
материалов

На тему: Процессы кристаллизации и структурообразования металлических  
расплавов при разных условиях охлаждения

Выполнено:

- а) графическая часть содержит 37 рисунков;
- б) работа изложена на 68 страницах машинописного текста.

**ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ**

При описании результатов рентгенографического анализа быстро закаленных сплавов не описана методика расчета фазового состава химических соединений.

**Оценка работы**

В соответствии с требованиями к написанию дипломных работ, она состоит из Введения, Теоретической, Методической, Экспериментальной частей и Заключения. Дипломная работа изложена на 68 страницах машинописного текста, содержит 37 рисунков, 9 таблиц и включает 61 наименование используемых источников.

Во Введении изложены вопросы, касающиеся ее актуальности, методологической основы, обоснования выбора объектов и методов исследования, сформированы цель и задача работы.

Теоретическая часть посвящена рассмотрению научных публикаций по проблеме строения металлических расплавов, развитию в них структурно-фазовых превращений и образованию промежуточных фаз, обуславливающих аномалии структурно-чувствительных свойств.

В Методической части убедительно обосновывается выбор объектов исследования, режимов кристаллизации и растворения. Используемые в работе методы информативны и позволяют полностью решить поставленную задачу.

Экспериментальная часть работы состоит из трех разделов изложенных в определенной последовательности и логической взаимосвязи: 1) образование химических соединений разной стехиометрии; 2) схема выделения метастабильных фаз; 3) осциллирующий характер растворения твердого кремния в алюминиевом расплаве по типу волнового процесса. Применение прецизионных методов рентгеноструктурного анализа и высокая статистика измерений подтверждают достоверность полученных результатов.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН  
СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

В Заключении работы приводится анализ полученных результатов, их обсуждение и делаются обоснованные выводы о закономерностях эвтектической кристаллизации с последовательным выделением метастабильных фаз, пересыщенных обоими компонентами, проводится аналогия между процессами кристаллизации и растворения при образовании эвтектик.

Считаю, что по объему представленного экспериментального материала, его анализу и сделанным выводам дипломная работа Распутиной Василины Евгеньевны «Процессы кристаллизации и структурообразования металлических расплавов при разных условиях охлаждения» может быть оценена на отлично (96%).

**Рецензент**

Д.т.н. ГИС Института горного дела  
им. Д.А. Кунаева



Г.П. Метакса

(подпись)

«17»

2019 г.

## ОТЗЫВ

### НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

на дипломную работу Распутиной Василины Евгеньевны по специальности  
5В071000 – Материаловедение и технология новых материалов

Тема: Процессы кристаллизации и структурообразования  
металлических расплавов при разных условиях охлаждения

Дипломная работа Распутиной Василины Евгеньевны посвящена исследованию закономерностей кристаллизации и структурообразования сплавов системы алюминий-кремний (силуминов) эвтектического и заэвтектического составов. Методологической основой работы являются представления о гетерогенности металлических расплавов и развитии в них структурно-фазовых превращений, воздействуя на которые можно изменять в благоприятном направлении их структуру и свойства.

Основанием для постановки работы является необходимость улучшения структуры и свойств промышленных силуминов, которые широко используются в ряде отраслей машиностроения, где помимо высокого уровня эксплуатационных характеристик требуется пониженная величина плотности. К основным недостаткам алюминиево-кремниевых сплавов относятся, во-первых, их неспособность к упрочняющей термообработке, а, во-вторых, необходимость диспергирования эвтектического и первичного кремния. Решение задачи велось по двум направлениям:

- 1). Получение и исследование основных характеристик сплавов в условиях медленного охлаждения (модельный сплав) и ускоренного охлаждения при скоростях, приближенных к промышленным технологиям литья.
- 2). Исследование процессов растворения и эвтектической кристаллизации в системе «алюминиевый расплав → кристаллический кремний» при разных временах выдержки и скоростях охлаждения.

В результате проведенных экспериментов установлено следующее:

- при медленном охлаждении и исследовании полученных сплавов стандартными методами рентгеноструктурного анализа никаких дополнительных фаз не образуется;
- на дифрактограммах образцов, полученных при ускоренном охлаждении, выявлены дополнительные линии, которые соответствуют химическим соединениям разного стехиометрического состава по отношению к эвтектической концентрации;
- микроструктура опытных сплавов всех составов является неравновесной и состоит из фаз, которые соответствуют как чистой эвтектике, так до- и заэвтектическим концентрациям;

- предложена схема выделения метастабильных химических соединений по типу осциллирующего процесса кристаллизации, который рассмотрен в одной из работ казахстанских материаловедов.
- измерение контактной разности потенциалов алюминиево-кремниевой эвтектики показало, что в образцах, полученных в условиях ускоренного охлаждения, величина термоЭДС и характер ее изменения в зависимости от температуры нагрева принципиально отличается от медленно охлажденного сплава;
- изменение микротвердости в зоне растворения кристаллического кремния в алюминиевом расплаве описывается осциллирующей кривой, которая может быть аппроксимирована сложной волновой функцией при общей тенденции монотонного снижения концентрации кремния в алюминиевом твердом растворе;
- сформировано представление о том, что эвтектическая кристаллизация развивается в виде волнового процесса, воздействия на который волнами определенной частоты можно управлять структурообразованием и, соответственно, свойствами промышленных силуминов разного состава.

Во время подготовки дипломной работы Распутина В.Е. ознакомилась с обширной библиографией по строению металлических расплавов, развитию в них структурных и фазовых превращений, приводящих к аномальному изменению структурно-чувствительных свойств. Приобрела навыки теории и практики научно-исследовательской деятельности, которые использовала при анализе и обсуждении собственных результатов. Систематическая работа над полученным экспериментальным материалом сформировала в ней пытливого и грамотного специалиста в области материаловедения, технологии получения и обработки алюминиево-кремниевых сплавов. Ассоциативное мышление и настойчивость в достижении цели являются характерными качествами Распутиной В.Е., которые гарантируют решение поставленных перед ней задач.

Считаю, что по объему полученных результатов, качеству обработки и сделанных на их основе выводов дипломная работа Распутиной В.Е. на тему «Процессы кристаллизации и структурообразования металлических расплавов при разных условиях охлаждения» может быть рекомендована к защите по специальности 5B071000 – «Материаловедение и технология новых материалов».

**Научный руководитель**

Сенior-лeктор, к.т.н.

Дегтярева А.С.

2019 г.





## АНДАТПА

**ТҮЙІНДІ СӨЗДЕР:** металл қорытпалары, эвтектикалық кристалдану, еріту, құрылысы, құрылымы, құрылымдық және фазалық түрленулер, метастабильді химиялық қосылыстар.

Қорытпалардың кристалдануы, еруі және құрылым түзілу процесінің заңдылықтары зерттелді. Зерттеу объектілері құрамында 12,0, 18,0 және 21,0 мас бар эвтектикалық және эвтектикалық құрам қорытпалары болып табылады.% кремний, тиісінше. Металлшихтаның бастапқы компоненттері ретінде А99 маркалы алюминий және Кр00 маркалы кремний қолданылды. Жұмыстың әдіснамалық негізі металл балқымалардың гетерогенді құрылысы және оларда құрылымдық-сезімтал қасиеттерінің аномалды өзгеруімен температуралық-концентрациялық облыстардың болуы туралы түсінік болып табылады.

Жылдам салқындату жағдайында кристалдау кезінде Al-Si жүйесінің диаграммасында жоқ әртүрлі стехиометриялық құрамның химиялық қосылыстары пайда болатыны анықталды. Олардың фазалық құрамы есептелген, микроқұрылым анықталған, микро қаттылығы және потенциалдардың контактілік әртүрлілігі өлшенген. Алынған нәтижелер негізінде эвтектиканың эвтектикаға дейінгі және эвтектикадан кейінгі құрамның екі компоненттерімен қаныққан фазалардың тізбектелген бөлінуімен эвтектикалық кристалдану схемасы ұсынылған.

Алюминий балқымасында қатты кремний еріту аймағында микротақтықтың өзгеруі бірнеше жергілікті максимумнан тұратын күрделі толқындық функциямен аппроксимациялануы мүмкін осциллирлеуші қисықпен сипатталады. Алынған нәтижелер кристалдау үдерістерін мақсатты басқару, құрылым құру және құю қорытпаларын алудың ғылыми негізделген технологияларын әзірлеу перспективаларын ашады.

## АННОТАЦИЯ

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** металлические расплавы, эвтектическая кристаллизация, растворение, строение, структура, структурные и фазовые превращения, метастабильные химические соединения.

Исследованы закономерности процесса кристаллизации, растворения и структурообразования сплавов близэвтектического состава системы алюминий-кремний. Объектами исследования являются сплавы эвтектического и заэвтектического состава, содержащие 12,0, 18,0 и 21,0 мас.% кремния, соответственно. В качестве исходных компонентов металлошихты использованы алюминий марки А99 и кремний марки Кр00. Методологической основой работы являются представления о гетерогенном строении металлических расплавов и существовании в них температурно-концентрационных областей с аномальным изменением структурно-чувствительных свойств.

Установлено, что при кристаллизации в условиях ускоренного охлаждения образуются химические соединения разного стехиометрического состава, не существующие на диаграмме состояния системы Al-Si. Рассчитан их фазовый состав, определена микроструктура, измерена микротвердость и контактная разность потенциалов. На основании полученных результатов предложена схема эвтектической кристаллизации с последовательным выделением фаз, пересыщенных обоими компонентами эвтектики до- и заэвтектического состава.

Показано, что в зоне растворения твердого кремния в алюминиевом расплаве изменение микротвердости описывается осциллирующей кривой, которая может быть аппроксимирована сложной волновой функцией, содержащей несколько локальных максимумов. Полученные результаты открывают перспективы целенаправленного управления процессами кристаллизации, структурообразования и разработки научно-обоснованных технологий получения литейных сплавов.

## ABSTRACT

**KEY WORDS:** metal melts, eutectic crystallization, dissolution, structure, structural and phase transformations, metastable chemical compounds.

Regularities of crystallization, dissolution and structure formation of alloys of near-eutectic composition of the aluminum-silicon system are investigated. The objects of study are alloys of eutectic and hypereutectic composition containing 12,0, 18,0 and 21,0 wt.% silicon, respectively. Aluminum of A99 grade and silicon of Kr00 grade are used as initial components of the metal charge. The methodological basis of the work is the idea of heterogeneous structure of metal melts and the existence of temperature-concentration areas with abnormal changes in structural and sensitive properties.

It was found that during crystallization under conditions of accelerated cooling, chemical compounds of different stoichiometric composition are formed that do not exist in the state diagram of the Al-Si system. Calculated phase composition, the microstructure, microhardness and the measured contact potential difference. Based on the obtained results, a scheme of eutectic crystallization with sequential separation of phases supersaturated by both components of the eutectic pre-eutectic and hypereutectic composition is proposed.

It is shown that in the zone of dissolution of solid silicon in aluminum melt the change of microhardness is described by the oscillating curve, which can be approximated by a complex wave function containing several local maximum. The obtained results open up the prospects of purposeful management of crystallization, structure formation and development of science-based technologies for producing casting alloys.

## СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	9
1	Теоретическая часть	11
1.1	Модели строения и структуры расплавов однокомпонентных систем	11
1.2	Аномалии свойств металлических расплавов	14
1.3	Структура эвтектических расплавов	20
1.4	Современные направления исследования строения и свойств металлических расплавов	21
2	Методическая часть	25
2.1	Обоснование выбора объекта исследования	25
2.2	Сплавы алюминия с кремнием	25
2.3	Общая характеристика алюминия и кремния	27
2.4	Режим приготовления сплавов	28
2.5	Металлографический анализ	30
2.6	Метод измерения микротвердости	31
2.7	Рентгенофазовый анализ	32
2.8	Контактная разность потенциалов	33
3	Экспериментальная часть	36
3.1	Неравновесные фазы при кристаллизации высококремнистых силуминов	36
3.2	Определение концентрации компонентов в фазах, образующихся при неравновесной кристаллизации	39
3.3	Диффузионные процессы в конденсированных системах	45
3.3.1	Структурообразование и свойства продуктов взаимодействия в системе «алюминиевый расплав + кристаллический кремний»	46
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	52
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	55
	ПРИЛОЖЕНИЕ	59

# ВВЕДЕНИЕ

## 1 Актуальность

Алюминиевые сплавы широко используются в отраслях машиностроения, где кроме высокой прочности, необходима низкая плотность и повышенная коррозионная стойкость. Это, прежде всего – автомобильная, авиационная промышленность и космическая техника. Из всего ассортимента выпускаемых изделий и полуфабрикатов примерно 40% приходится на отливки и 70% составляют отливки из алюминиевых сплавов. Из 25 известных промышленных литейных алюминиевых сплавов восемь наименований приходится на силумины. Несмотря на определенные успехи в улучшении их свойств эта проблема до сих пор полностью не решена из-за негативного влияния на процессы структурообразования основного легирующего элемента – кремния. По этой причине поиск приемов и способов устойчивого диспергирования кристаллов первичного и эвтектического кремния является актуальной задачей разработки прогрессивных технологий получения литейных алюминиевых сплавов.

Перспективным направлением улучшения их качества является использование различных способов внешнего (плавка в индукционной печи, обработка ультразвуком, суспензионная заливка и др.) и внутреннего воздействия (модифицирование и термоциклирование) на алюминиевые расплавы. Определенное преимущество в этом отношении имеет термовременная обработка в области температур аномального изменения структурно-чувствительных свойств, так как она не требует принципиального изменения действующей технологии. По мнению ряда авторов, в этих областях развиваются структурные превращения, влияющие на процессы фазо- и структурообразования и, соответственно, свойства сплавов.

## 2 Научная и практическая значимость

Научная значимость состоит в исследовании закономерностей процессов растворения компонентов и кристаллизации в условиях, максимально приближенных к производственным регламентам.

Практическая значимость заключается в разработке основ технологии диспергирования кремниевой составляющей эвтектики и получения оптимальных структур в эвтектических и заэвтектических силуминах.

## 3 Цели и задачи исследования

**Цель работы** заключается в поиске научно-обоснованных температурно-скоростных режимов целенаправленного воздействия на алюминивно-кремниевые расплавы для получения отливок повышенного качества.

**Задача работы** состоит в исследовании закономерностей фазо- и структурообразования при взаимодействии кремния и алюминия в процессах растворения и неравновесной кристаллизации.

## 4 Методическая основа работы

Методической основой работы является наличие при определенных

температурах структурных превращений в металлических расплавах, которые влияют на процессы фазо- и структурообразования и, соответственно, на эксплуатационные свойства литейных алюминиевых сплавов типа силуминов.

## **5 Методы исследования**

5.1 Закалка расплава из жидкого состояния.

5.2 Медленное охлаждение расплава в печи.

5.3 Растворение в системе «твердый компонент → расплав».

5.4 Металлографический анализ на оптическом микроскопе.

5.5 Рентгенофазовый анализ.

5.6 Измерение микротвердости.

5.7 Измерение контактной разности потенциалов.

## **6 Информационная база исследования (материалы и место проведения)**

Объектами исследования являются силумины эвтектического (12% Si) и заэвтектического (18 и 21% Si) составов, алюминий марки А99 и кремний марки Кр00. Дипломная работа выполнена на кафедре «Инженерная физика» Института промышленной инженерии им. А. Буркитбаева (теоретическая часть, анализ и обработка полученных результатов) и Испытательной лаборатории «VTV» (Вариации температур и скоростей), специализирующейся на определении механических и физических свойств.

## **7 Основные результаты**

7.1 Подготовлен литературный обзор, состоящий из четырех разделов и включающий 61 литературных источников.

7.2 Исследован фазовый состав силуминов с разным содержанием кремния, полученных в условиях неравновесной кристаллизации при ускоренном охлаждении.

7.3 Обнаружены с помощью рентгенофазового анализа неравновесные фазы, не существующие на диаграмме состояния системы Al-Si, и рассчитан их стехиометрический состав.

7.4 Установлено, что процесс растворения кремния в алюминиевом расплаве описывается осциллирующей кривой, которая может быть аппроксимирована сложной волновой функцией.

7.5 Проведены металлографические исследования сплавов, полученных в условиях ускоренного и замедленного охлаждения, и измерена контактная разность потенциалов полученных отливок.

**Объем и структура работы.** Дипломная работа состоит из Введения, трех частей (Теоретической, Методической и Экспериментальной), Заключение, Приложения и Списка использованной литературы. Основной текст работы изложен на 41 страницах машинописного текста, содержит 37 рисунков, 4 таблиц, список использованной литературы состоит из 61 наименования источников.

## 1 Теоретическая часть

### 1.1 Модели строения и структуры расплавов однокомпонентных систем

К середине XX века накопилось большое количество экспериментальных данных, которые указывали на более сложное строение металлических расплавов по сравнению с общепринятой моделью их гомогенного строения [1-6 и др.]. В монографии «Структура эвтектических сплавов» [6] приводятся обобщенные данные, и дается анализ по фазовым равновесиям, структуре металлов и сплавов в жидком состоянии и после кристаллизации в разных условиях охлаждения, механизму и кинетике кристаллизации однофазных и многофазных систем. Особое внимание авторы [2, 7] уделяют структуре однофазных систем. По их мнению, это может дать более прямую информацию о взаимосвязи между твердой и жидкой фазами чистых элементов разной природы (металлов, полуметаллов, полупроводников).

В работе [7] подробно рассматриваются результаты рентгенографических исследований, полученные авторами [2]. В качестве базовой модели здесь использовалось представление о том, что между ближним порядком в жидкой фазе и дальним порядком в твердой фазе сохраняются определенные кристаллографические соотношения сохранением межатомной связи. В качестве подтверждения этой точки зрения работе [7] приводятся кривые интенсивности для золота (а) и германия (б). Показано (рисунок 1.1), что рентгеновские максимумы жидкости находятся над наиболее интенсивными линиями порошкообразных проб компонентов. Кроме того, радиус первой координационной сферы кристаллического золота почти совпадает с первым максимумом на кривой радиального распределения (рисунок 1.1 в).

Использование элементов с более рыхлыми упаковками кристаллической решетки (германия) показало [7], что и в этом случае на кривых радиального распределения сохраняются максимумы, характерные для устойчивого кристаллического состояния с более плотным расположением атомов (рисунок 1.1б). Максимальная плотность упаковки обеспечивается ковалентными связями, которые действуют между соседними ионами в кристаллической решетке, наряду с менее локализованной металлической связью. У германия наряду с основным максимумом обнаруживается побочный максимум, что указывает на наличие нескольких типов межатомных связей – исходной ковалентной и новой – металлической.

К 70-тым годам XX века концепция двух структурной природы жидкости [7] стала общепризнанной и наиболее распространенной. В основе её содержания находится положение о том, что в жидком состоянии сохраняется определенная доля ковалентной связи, организованная за счет частичной кратковременной локализации валентных электронов соседних атомов. Эти области («островки»), стабилизированные ковалентными связями, являются менее «подвижными», а общая текучесть в основном обеспечивается

прослойками более подвижных атомов с металлическим типом связи. При этом оба типа структуры будут различаться координационными числами и радиусами координационных сфер.

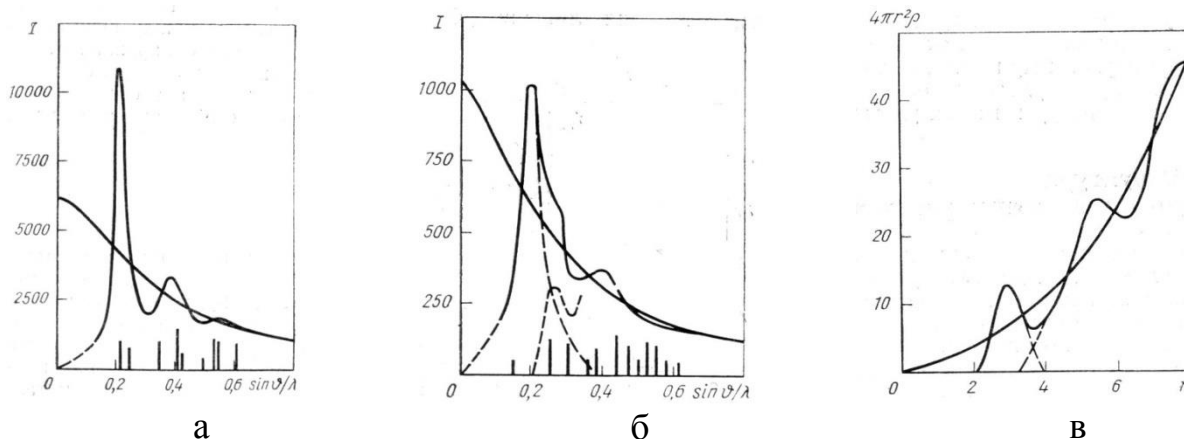


Рисунок 1.1 – Кривые интенсивности рассеяния золота (а) и германия (б) и радиальная кривая атомного распределения для жидкого золота (в) [7]

По мнению автора [8], структура таких «островков» может отличаться от структуры твердого тела, а устойчивость определяется устойчивостью остаточных ковалентных связей при данной степени перегрева расплава относительно точки плавления. Для каждого элемента существует предельная степень перегрева, после которой ковалентная связь полностью трансформируется в другие типы связи, характеризующиеся определенной геометрической конфигурацией. В работе [9] для определения последовательности преобразования ковалентной связи изучался процесс плавления ковалентных кристаллов. Было показано, что перестройка координационных сфер происходит в два этапа:

- 1) при небольших перегревах образуется объемно-центрированная тетрагональная координация ( $K \approx 6$ );
- 2) при достаточно высоком перегреве образуется объемно-центрированная кубическая координация ( $K \approx 8$ ).

На практике одновременно при относительно небольших перегревах в металлических расплавах сосуществуют несколько типов координаций расположения атомов: ковалентная как основная или реликтовая и два типа металлической, доля которых с повышением температуры будет увеличиваться. В работе [9] на примере температурных зависимостей структурно-чувствительных свойств – электропроводности ( $\sigma$ ) и плотности ( $d$ ), показано, что в области жидкого германия и кремния можно выделить, по крайней мере, две группы зависимостей свойств (рисунок 1.2). Германий и кремний являются типичными полупроводниками с сильной ковалентной связью, и при повышении температуры в твердом состоянии их проводимость несколько возрастает (рисунок 1.2а). Скачки в изменении свойств могут быть связаны с изменением атомной координации. Появление новой координации проявляется в наличии двух разных уровней изменения плотности в области жидкого



состояния. Не исключено, что это может быть связано с кратковременным усилением межатомной связи за счет появления металлической составляющей.

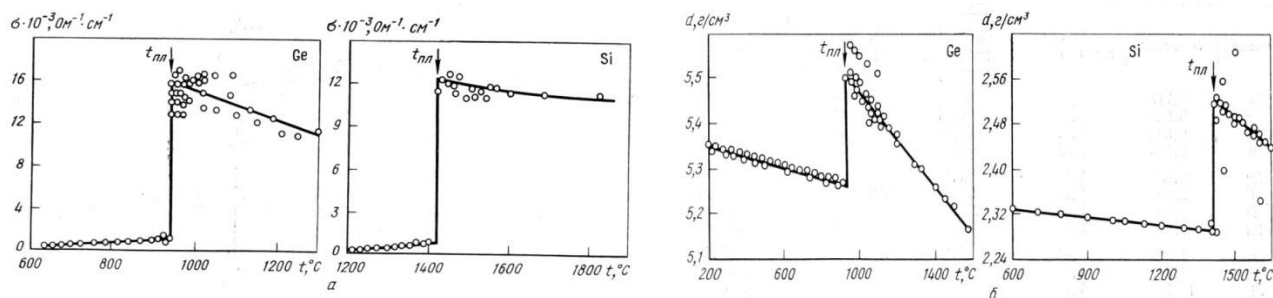


Рисунок 1.2 – Температурная зависимость электропроводности (а) и плотности (б) германия и кремния в кристаллическом и жидком состояниях [9]

Большой разброс экспериментальных данных и наличие двух систем точек на кривых изменения свойств (электропроводности и плотности) в жидкости (рисунок 1.2), по мнению авторов [9], связан с их неоднородностью и наличием нескольких структурных координаций – умеренно плотноупакованных и плотноупакованных, существующих до предплавления температур. Особенно ярко бинарная зависимость наблюдается при изменении плотности, которая помимо характеристики собственно массы единичного объема определяет силу межатомной связи в конденсированных средах. В полупроводниковых кремнии и германии плотность описывается двумя зависимостями, которые условно можно разделить на основную и побочную.

В работе [4] с помощью термодинамических расчетов проведена оценка различий в изменениях структурной упорядоченности при фазовом переходе «твердое тело → жидкость» по величине энтропии ( $S_{пл}$ ) и энтальпии ( $H$ ) плавления. В таблице 1 их значения сопоставляются с изменением удельного электросопротивления в кристаллическом ( $\rho_k$ ) и жидком ( $\rho_{ж}$ ) состояниях.

Из данных таблицы 1 следует, что у типичных металлов величина энтальпии при плавлении (0,562-2,955) и энтропии (1,58-2,31) имеют относительно небольшие значения, при этом электросопротивление увеличивается в 1,45-2,28 раза. У полуметаллов, к которым относятся Cd, Bi, Sn, Sb, Ga, характеризующиеся большей долей ковалентной связи, величина энтальпии больше 4 ккал, а энтропии больше 5 ккал/(г·атом·К) [4, 6]. Важно, что тяжелые металлы – золото и серебро по своим термодинамическим параметрам мало отличаются от полуметаллов. Не исключено, что передавая свои единственные валентные электроны в коллектив, для организации металлической связи, они тем самым удерживают остов за счет основной (реликтовой) ковалентной связи.

В то же время отношение  $\rho_{ж}/\rho_k$  для них много меньше (0,35-0,61), чем у металлов, за исключением олова – 2,61. После плавления доля ковалентной связи уменьшается, а металлической сильно возрастает за счет перехода части электронов в коллективизированное состояние.

Таблица 1.1 – Термодинамические характеристики плавления в сопоставлении с изменением электросопротивления при плавлении [4, 6]

Элемент	$H_{пл}$ , ккал	$S_{пл}$ , ккал/(Г·атом·К)	$\rho_{ж}$ при $T_{пл}$ $10^{-8}$ , Ом·м	$\rho_{к}$ при $T_{пл}$ $10^{-8}$ , Ом·м	$\rho_{ж}/\rho_{к}$
Li	0,717	1,58	24,0	—	—
Na	0,622	1,68	9,57	6,60	1,45
K	0,562	1,67	12,97	8,82	1,56
Au	2,955	2,21	31,2	13,7	2,28
Ag	2,855	2,31	17,2	8,2	2,09
Bi	2,60	2,77	128,0	Анизотропен	0,35–0,47
Sb	4,69	5,19	113,5	183	0,61
Sn	1,67	3,31	48,0	22,8	2,10
Ga	1,335	4,41	25,8	Анизотропен	0,45–3,12
Ge	7,7	6,36	71	1000	0,071
Si	12,1	7,18	80	2400	0,035

## 1.2 Аномалии свойств металлических расплавов

Большой вклад в исследование металлических жидкостей внесли работы по теоретическому обоснованию их строения и структуры [9, 10, 13]. На основании экспериментальных данных и теоретических расчетов по влиянию степени перегрева на структурно-чувствительные свойства расплавов было высказано предположение о протекании в них структурного превращения особого типа. В результате его развития при определенных степенях перегрева полностью разрушается структура жидкости, и происходит переход к статистической упаковке атомов или к «бесструктурной» жидкости.

В работе [10] «О возможном механизме и последовательности возникновения структурных превращений в жидких олове, галлии и индии» анализируются результаты по аномальному изменению температурных зависимостей плотности чистых металлов при перегреве на 600-900°C относительно точки плавления. В качестве измеряемых параметров автором использованы изменения объема, плотности и координационного числа. Для исследуемых металлов обнаружены отклонения от монотонных температурных зависимостей этих величин.

Показано [10], что для всех металлов отмечается область температур перехода к статистической упаковке атомов в жидком состоянии. Кроме того, существует несколько температурных областей различного ближнего порядка, в которых скачком изменяется значение плотности (рисунок 1.3) и координационного числа. Для олова отмечается закономерное возрастание  $K=6,5$  при плавлении ( $T > 232^\circ\text{C}$ ) до  $K = 8,3-12$  при  $T > 410^\circ\text{C}$  и до  $K = 8,7$

(среднее значение) при  $T > 650^\circ\text{C}$ . По мнению автора, этот результат свидетельствует о постепенном разрушении направленных связей в жидком олове и начале разрушения его кристаллической решетки. При дальнейшем повышении температуры вплоть до примерно  $1570^\circ\text{C}$  никаких аномалий свойств не наблюдается, т.е. произошел переход к статистической упаковке и утрате направленных связей, свойственных кристаллическому состоянию.

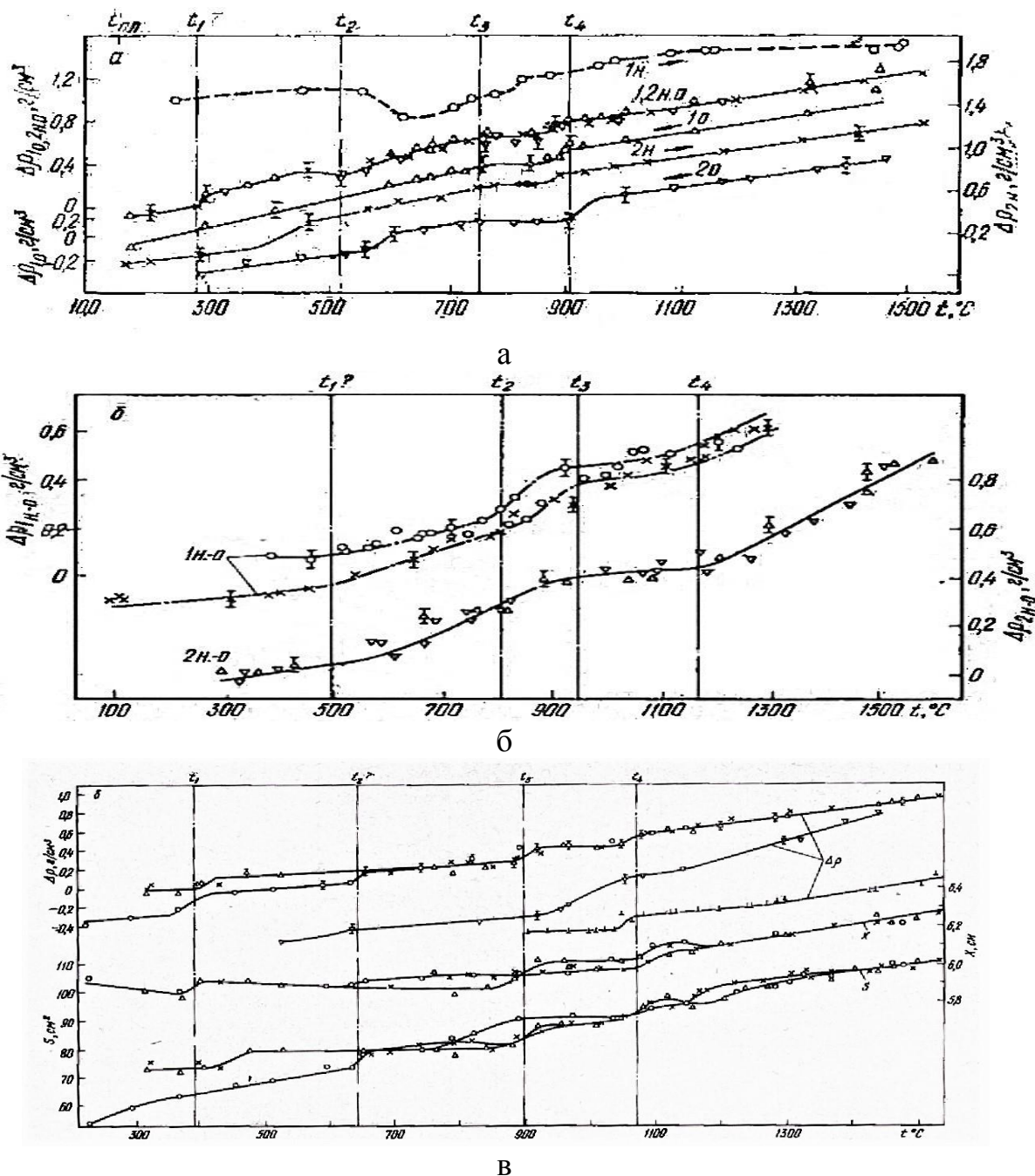


Рисунок 1.3 – Структурные превращения на кривых изменения плотности в зависимости от температуры для жидких индия (а), галлия (б) и олова (в) [10]

Для индия, согласно [10], ход температурных зависимостей имеет более простой вид и кроме перехода к статистической упаковке при перегреве на

700°C, слабо выражено еще одно превращение при 450°C. Для галлия таких превращений два: до перехода к С.У. (статистической упаковке) при 350°C и после перехода к С.У. при 1200°C. Эти превращения автором связываются с процессами разупорядочения дальнего порядка в кристаллической решетке и постепенной потерей направленных межатомных связей. Это превращение в работе было названо эффектом вторичного плавления, при котором происходит окончательное разрушение ближнего порядка в расплавах или с разрушением всех предпочтительных координаций.

Автором [10] для объяснения последовательности возможных структурных превращений вводится понятие предпочтительной координации, которая характеризует наиболее вероятное число ближайших соседей, обусловленное геометрическими размерами свободного объема. В работе показано, что в температурном интервале между первичным плавлением (твердое тело → расплав) и вторичным плавлением (переходом к статистической упаковке) происходит последовательная потеря предпочтительных координаций от ГЦК ( $K=12$ ) к ОЦК ( $K=8$ ) и простого куба ( $K=6$ ).

Наличие областей аномального изменения плотности, удельного объема и координационного числа, по мнению автора [10], указывает на то, что жидкие металлы по своей природе гетерогенны и в них одновременно присутствуют области с набором предпочтительных координаций от 12 до 6. При повышении температуры дискретно развивается соответствующее структурное превращение, которое сопровождается изменением свободного объема, строго определенного для каждого типа кристаллической упаковки атомов. Дискретный характер изменения предпочтительной координации и объема вызывает резкое изменение объемных свойств расплавов при достижении свободного объема ( $\Delta V$ ), соответствующего идеальному объему межатомных пустот каждой координации.

В качестве основного вывода автор [10] пишет: «В жидких металлах, также как и в твердых, *имеет место дальнедействующее взаимодействие*, поэтому равенство ближайших соседей числу ближайших для них вакансий атомного размера должно быть пределом возрастания числа вакансий. Достижение температуры кипения и последующий нагрев приводит к изоляции атомов вакансиями». Таким образом, соотношение между количеством атомов и окружающих их вакансий определяет строение жидких металлов и структурные превращения в них в температурном интервале между точкой плавления и переходом к статистической упаковке.

Автор [10], продолжая работы в области жидких металлов, разработал теорию их строения, основанную на представлениях о сферах взаимодействия [11]. Анализируя существующие теоретические модели [3-5], он пришел к заключению о том, что они могут объяснить только отдельные свойства расплавов и не рассматривают их строение в целом. Основное содержание предлагаемой им модели состоит в том, что жидкая фаза представляет собой

правильно чередующиеся области сферической конфигурации с границами дальнего действия возбужденных атомов, примесей и вакансий.

Согласно [11], реальное взаимодействие занимает промежуточное положение между неограниченным дальним действием и ближайшими соседями. Вид реального потенциала взаимодействия, которое убывает с расстоянием, не имеет значения. Поэтому сферы можно рассматривать как атомы, т.е. их можно упаковывать, перемещать и т.д. касание сферы есть критический момент устойчивости фазы или данного структурного состояния. По мнению автора, если предположить, что сферы не сокращаются в размерах (интервал дальнего действия не меняется при перекрытии потенциалов дальнего действия), а вакансии имеют тенденцию к укрупнению, то момент пересечения сфер можно считать началом взаимодействия между вакансиями (рисунок 1.4).

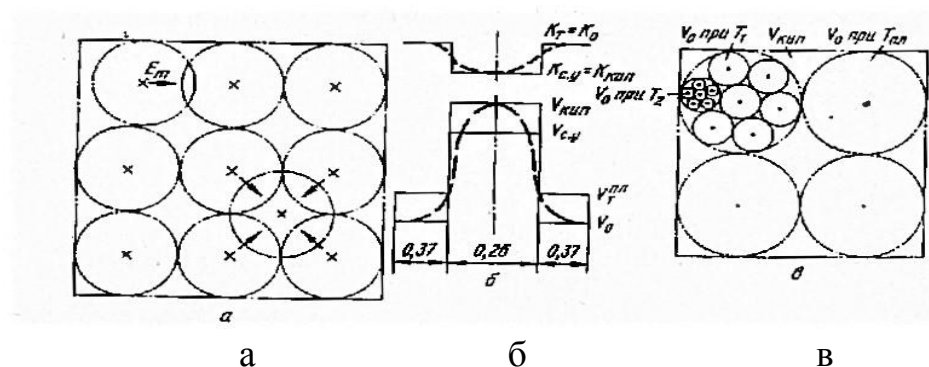


Рисунок 1.4 – Схемы: а – плавления кристалла как дробление на группировки (× – вакансии); б – дробление (укрупнение) группировок в жидкой фазе; в – изменение объема и ближайших соседей в группировках и между ними [11]

Автор [11] допускает, что между сферами, где заключено ограниченное взаимодействие центра сферы (вакансии, примеси) с атомами сферы, будет действовать отталкивание по типу экранированного кулоновского и притяжения при перекрытии сфер. Эти допущения справедливы в случае наведения индуцированного заряда при перераспределении электронной плотности. Пересечение сфер (например, при увеличении содержания вакансий в твердой фазе, рисунок 1.4а) должно привести твердую фазу к неравновесному состоянию или к сокращению размеров сфер. Укрупнение вакансий уменьшает содержание сфер и устраняет их касание.

Согласно предлагаемой модели [11], вакансии скапливаются между сферами. В результате происходит плавление сферы с кристаллической упаковкой атомов в состоянии взаимного касания, и пространство между сферами предельно насыщается вакансиями. По мнению автора [11], если сферы и пространство между ними считать микрофазовыми состояниями, то жидкий металл будет представлять смесь двух микрофаз: твердой от ОК до плавления и жидкой от состояния статистической упаковки до кипения. При этом в точное определение фазы должно входить еще одно условие – размер

(радиус) фазовых образований должен превосходить радиус дальнего действия. Кроме того, сфера с кристаллической упаковкой атомов представляет собой постоянно живущую группировку.

Основное содержание модели, предлагаемой в работе [11], сводится к следующему: в жидком металле присутствуют два типа упаковки атомов: статистическая упаковка и «не размытая» упаковка атомов, свойственная твердому состоянию (аналог твердого раствора  $\alpha$ ,  $\beta$  и т.д.). Схематически это можно записать в виде  $J_{\alpha+c.y.}$ . Из этого допущения следует очень важный вывод – любое свойство расплава можно представить суммой свойств структурных составляющих твердого сплава и статистической упаковки.

На рисунке 1.5 в качестве примера приведена кривая зависимости объема от температуры для свинца, на которой хорошо видны температуры аномального изменения его величины, что обусловлено структурными превращениями между группировками с разной упаковкой. Аналогичные зависимости были получены для алюминия (рисунок 1.6), натрия и цезия (рисунок 1.7).

Автором [11] на основании теоретических представлений были проведены расчеты возможных объемных изменений при разных температурах, которые показали, что расширение жидкости при нагреве достигается за счет скачкообразного изменения объема при дроблении группировок. При этом поглощаемому количеству тепла при нагреве должны соответствовать дискретные изменения объема (объемные превращения). Расчетные и реальные характеристики объемных и тепловых эффектов при нагреве жидких металлов показывают их хорошее сходство, что, по мнению автора [11], свидетельствует о правильности теории жидких металлов, основанной на представлении сфер взаимодействия.

В работе [14] дается теоретическое обоснование строения и структуры жидких металлов. Автор проводит краткий обзор существующих моделей жидких металлов [12, 13 и др.], согласно которым они представляют собой систему, состоящую из кристаллоподобных образований (сиксотаксисов, кластеров и т.п.) и областей, не содержащих атомов (по Френкелю [13]) «дырок». Наличие кристаллоподобных объектов обосновывалось данными рентгенографических исследований, а именно: межатомные расстояния близки к параметрам кристаллических тел при значительном уменьшении числа ближайших соседей. Согласно [13], кластеры или сиксотаксисы составляют значительную долю от общего объема расплава как бы «плавают» в более разупорядоченной и менее плотно упакованной жидкости с квазигазообразной структурой.

Используя модель сфер взаимодействия, автор [14] расчетным путем показал, что структурные переходы при определенных температурах связаны с дискретным изменением объема группировок (их диссоциацией или плавлением).

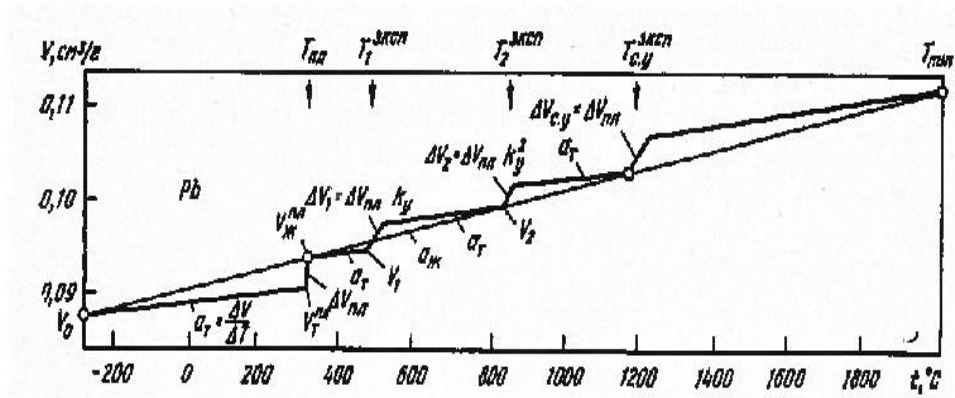


Рисунок 1.5 – Зависимость удельного объема твердого и жидкого свинца от температуры нагрева [11]

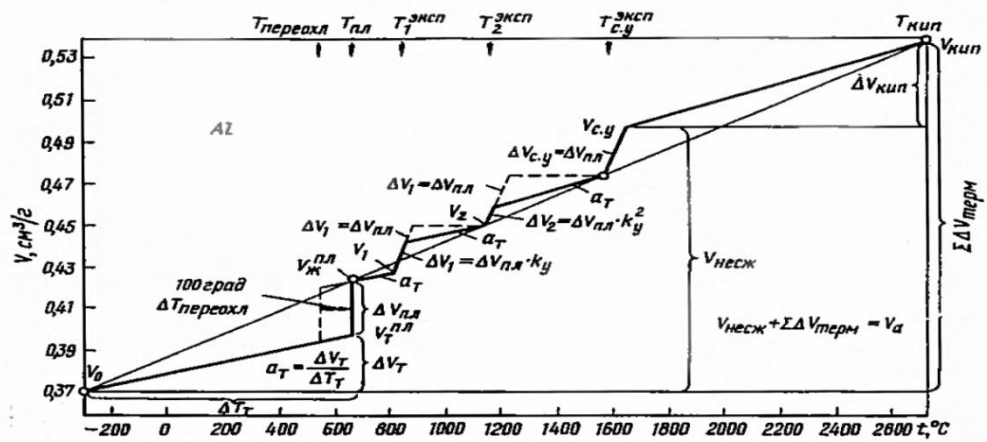


Рисунок 1.6 – Зависимость удельного объема твердого и жидкого алюминия от температуры нагрева [11]

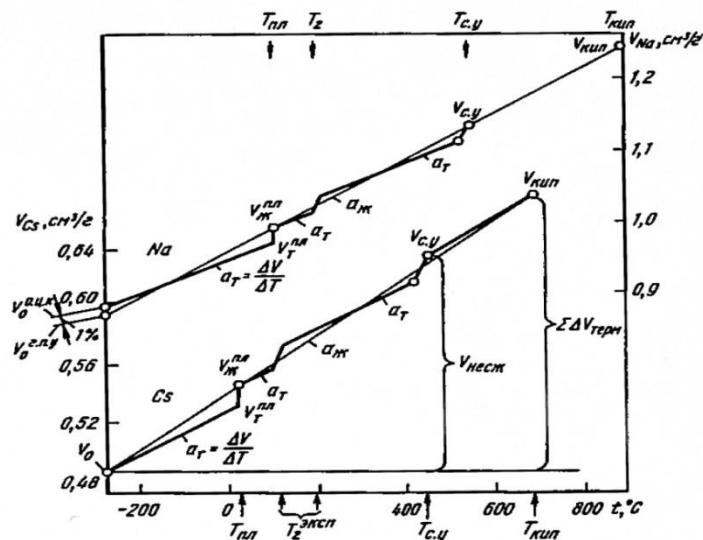


Рисунок 1.7 – Зависимость удельного объема твердых и жидких натрия и цезия от температуры нагрева [11]

При этом группировки в среде со статической упаковкой подчиняются распределению Больцмана, а их размер соответствует уровню энергии.

Группировку можно рассматривать как отдельный структурный элемент жидкости, подобно атому в твердом теле. Используя расчетные данные и результаты рентгеновских исследований, автор [14] делает вывод о том, что модель сфер взаимодействия отражает реальное строение и структуру жидких металлов.

Используя известные данные [1, 3, 4, 7, 12, 13] и богатый собственный экспериментально-теоретический материал, автором [10, 11, 14] были сформулированы следующие модельные представления о природе жидких металлов:

- структура жидкости и твердого тела обуславливается электронным строением атомов, их свойством образовывать тот или иной тип связи;
- структура жидкости зависит от температуры, которая определяет границы устойчивости данной электронной конфигурации;
- тепловое воздействие «размывает», рассеивает параметры ближней конфигурации атомов до статистически равномерной упаковки.

### **1.3 Структура эвтектических расплавов**

Сплавы эвтектического типа занимают особое положение в системе взаимодействия «основной компонент + легирующий элемент». Известно, что эвтектики, являясь по своему происхождению механическими смесями, не подчиняются аддитивному закону изменения свойств и на кривых «свойство=f(C,%)» отмечены сингулярными точками, которые свойственны химическим соединениям. Впервые точка зрения о том, что эвтектика представляет собой жидкое химическое соединение, пересыщенное по отношению к обоим компонентам, была высказана М.В. Гевелингом [15] и получила дальнейшее развитие в работах [16, 17].

По мнению авторов [16, 17], это соединение при температурах, ниже точек плавления компонентов в области жидкого состояния распадается с последовательным выделением целого набора промежуточных метастабильных фаз, обогащенных одним из них. Схематически этот процесс в работе представлен в виде осциллирующей кривой, ограниченной точками плавления компонентов и эвтектики, а также обеими ветвями линии ликвидуса.

Факт образования и распада метастабильных фаз при затвердевании алюминиево-кремниевых расплавов экспериментально подтвержден при исследовании влияния степени перегрева (термовременной обработки) на фазовый состав и свойства силуминов [18, 19]. Более того, авторы [19] считают, что затвердевание (кристаллизация) является сложным многостадийным процессом и сопровождается образованием метастабильных промежуточных фаз типа силицидов, которые распадаются в твердом состоянии. Аналогичная точка зрения о более сложном строении эвтектических систем сформирована в работе [20] при исследовании составов фаз, образующихся в тройном сплаве Bi-Ag-Zn. Авторами экспериментально показано, что процесс образования интерметаллических фаз, не обозначенных на диаграмме состояния,



развивается в процессе взаимодействия металлического расплава с твердыми компонентами при их растворении и последующей кристаллизации.

В работе [21] при анализе литературных данных по аномальному изменению концентрационных зависимостей свойств от состава сплавов систем эвтектического типа Al-Si, Fe-C, Al-Cu высказано предположение о том, что эти аномалии могут быть связаны с образованием промежуточных фаз  $Al_{11}Si$ ,  $Al_{98,5}Si_{1,5}$ ,  $Al_7Si$ ,  $AlSi_6$ ,  $Fe_{24}C$ ,  $Fe_{42}C$ ,  $Al_{41}Cu_9$ ,  $Cu_4Al$ ,  $Cu_7Al_3$  при взаимодействии компонентов. Основанием для такого суждения, по мнению автора, являются качественные изменения интервалов затвердевания (КИΔLS) или превращения в твердом состоянии.

На общность механизмов плавления и растворения и возможность непрерывного перехода между ними указано в работе [22]. Автором «установлена связь эвтектик с возрастанием нелинейных восприимчивостей смешанных сред и доказана их волновая природа». *Здесь же отмечено, что явление растворения в фундаментально-теоретическом плане изучено явно недостаточно.* В настоящей работе предпринята попытка рассмотреть не волновую природу самой эвтектики, как «смешанной среды» [22], а волновую природу ее кристаллизации, как следствие поэтапного распада жидкого химического соединения.

Анализ публикаций последних лет [21-22] поддержана идея, сформированная авторами [16, 17], в соответствии с которой осциллирующий характер выделения метастабильных фаз рассматривается с позиций волнового распространения фронта предкристаллизационных стадий их образования и последующего распада. При таком подходе к кинетике развития эвтектической реакции, время, необходимое для смены ведущей фазы, достигшей максимального пересыщения вторым компонентом, определяет частотно-волновой спектр процессов растворения и кристаллизации.

Таким образом, несмотря на то, что изучение эвтектических сплавов имеет большую историю до настоящего времени вопрос об их строении и природе остается дискуссионным. В научно-практической литературе выделены следующие направления исследования эвтектик:

- 1) разработка моделей строения эвтектических расплавов;
- 2) поиск и обоснование существования температурно-концентрационных зон аномального изменения структурно-чувствительных свойств эвтектических расплавов;
- 3) разработка промышленных технологий получения литейных сплавов с улучшенными свойствами.

#### **1.4 Современные направления исследования строения и свойств металлических расплавов**

К концу XX века в научно-технической литературе накопился большой теоретический и экспериментальный материал о моделях строения металлических расплавов, процессах структурообразования и свойствах

металлов и сплавов. Однако, несмотря на усилия теоретиков и практиков, многие вопросы данной проблематики не стали общепризнанными и находятся в стадии обсуждения и доработки.

На уровне дискуссии по-прежнему находится кластерная модель строения металлических расплавов и кластерный механизм кристаллизации [23, 24]. Авторы [23] отмечают, несмотря на то, что наибольшее экспериментальное подтверждение получила кластерная модель, до сих пор в научной литературе нет даже общепринятого определения понятия «кластер» расплавленных металлов и в целом имеются серьезные разногласия. В работе ведется обсуждение и анализ наиболее употребительных определений кластера. По их мнению, эти определения не учитывают всех особенностей функционирования кластеров и их взаимодействий с основными структурными составляющими расплавов – фонами [25]. Согласно [23], «Фон – это область жидкости, в пределах которой тепловые колебания атомов согласованы». В разупорядоченной зоне тепловые колебания могут быть несогласованными, а переход кластера в эту зону означает исчезновение фотона.

Авторы работы [24] используют кластерную модель металлических расплавов в технологиях получения изделий различного назначения. По их мнению, научно-обоснованное управление кластерообразованием и ростом зародышей через величину предельного переохлаждения расплавов путем вариации режимов термической обработки позволит получать металлы и сплавы с заданной зернистостью. Согласно [24], процесс «плавление→кристаллизация» является двухстадийным, когда кристаллизация непосредственно предшествует плавлению. Поэтому наряду с кластерным механизмом кристаллизации необходимо учитывать кластерный механизм плавления.

В промышленной практике большое внимание уделяется проблеме управления механизмом кристаллизации с помощью различных приемов модифицирования (ускоренное охлаждение, введение элементов-модификаторов, обработка ультразвуком, вибрацией, электромагнитными полями, введением дисперсной шихты) [26]. По мнению авторов, модифицирующий эффект определяется тремя факторами: гомогенизацией расплава, физической адсорбцией примесей на зародыше, скоростью диффузии примесей в расплаве. Совокупность всех этих факторов позволяет регулировать процесс кристаллизации и, соответственно, диспергирование зерна.

С производственно-практических позиций назрела необходимость разработки прогрессивных технологий получения отливок и полуфабрикатов с улучшенными показателями качества и свойств на базе теоретических моделей и механизмов. В качестве модельной системы использовалась система Al-Si, которая в научном отношении имеет ряд специфических отличий от других композиций [7] и представляет большой практический интерес, как основа широкого класса литейных алюминиевых сплавов. Учитывая отрицательное влияние эвтектического и первичного кремния на эксплуатационные свойства промышленных алюминиево-кремниевых сплавов (силуминов) [27-29],

основное внимание уделяется способам его диспергирования и модифицирования с позиций управления структурой и строением металлического расплава. Поскольку к силуминам не применяется упрочняющая термическая обработка, повышение механических свойств достигается повышенным легированием, в том числе и увеличением концентрации кремния до 21% и более (заэвтектические силумины).

В работе «О фазовом составе сплава Al-21,5 мас.% Si при 610°C» [30] при анализе известных литературных данных [31, 32] авторами делается вывод о полиструктурном строении алюминиево-кремниевых расплавов. Структура силуминов до-, за- и эвтектического составов состоит из металлизированных зон на основе алюминия и кластеров кремния с направленными Si-Si связями. Для их разрушения авторы предлагают использовать высокую степень перегрева до 1037°C и последующую кристаллизацию при минимальном переохлаждении над линией ликвидуса. Такой режим термической обработки, по их мнению, разорвет межатомные связи атомов кремния и понизит скорость роста, что приведет к образованию мелкого зерна кремниевой фазы.

К приоритетным задачам разработки технологий алюминиево-кремниевых литых сплавов относится общее диспергирование всех структурных составляющих силуминов. В работе, посвященной модифицированию силуминов мелкокристаллическими алюминиевыми сплавами [33], в качестве эффективного экологически безопасного модификатора предлагается использовать мелкокристаллические алюминиевые сплавы дополнительно легированные титаном и сурьмой. Эти добавки обладают повышенной модифицирующей способностью в соответствии с принципом структурной наследственности [34-37], при котором происходит передача наследственной информации о дисперсности от модификаторов основному сплаву. По данным работы [33], применение мелкозернистой лигатуры позволяет диспергировать все структурные составляющие силуминов от 2 до 20 раз.

Все большее применение в литейных технологиях находят разные способы внешних воздействий на металлические расплавы [38-39 и др.]. В работе [38] для улучшения структуры литейных алюминиевых сплавов применялась комбинированная обработка в жидком и твердом состоянии сплавов АК7ч и АМ5. Предложенная технология включает следующие операции: предварительная двухступенчатая закалка, термомеханическая обработка прокаткой с разными степенями обжатия, перевод в жидкое состояние с импульсным воздействием и литье при стандартных режимах. В результате такой обработки произошло выравнивание состава во всем объеме отливки, снижение доли межзеренных выделений фаз и почти двухкратное увеличение твердости. По мнению авторов [38], произошла передача наследственной информации об упрочняющей обработке в твердом состоянии расплаву и потом твердому металлу.

Одним из оптимальных приемов внешнего воздействия на металлические расплавы является их термовременная обработка (ТВО) [39]. По мнению авторов, силумины являются одним из наиболее удобных и практически

интересных объектов изучения особенностей ТВО расплавов. Ее теоретической основой является существование в области жидкого состояния температурно-концентрационных зон аномального изменения структурно-зависимых свойств металлических жидкостей [40-42 и др.]. Установлено, что в зависимости от температуры перегрева происходит скачкообразное увеличение прочности, что, по мнению авторов [39], связано со скачкообразным упрочнением алюминиевого твердого раствора и появлением новой структурной составляющей – нерегулярной высоко дифференцированной эвтектики.

Существует целый ряд изделий и полуфабрикатов, получаемых методом центробежного литья. Авторы работы [43] затрагивают вопросы природы строения бинарных эвтектик. По их мнению, при описании эвтектических структур не учитывается кристаллохимическая природа фаз и их разная роль в кинетике эвтектической кристаллизации и процессе формирования колоний. Для детального исследования закономерностей структурообразования многокомпонентные силумины выплавлялись методом центробежного литья для воздействия на фронт кристаллизации и выделение эвтектических фаз. В качестве модифицирующей добавки использовались натрийсодержащие лигатуры. В результате проведенной работы установлено [43], что структурообразование подчиняется закономерностям кооперативного роста, но под действием центробежного ускорения развивается колониальная форма роста фаз, чего без внешних воздействий не наблюдается.

В работах последних лет уделяется повышенное внимание получению литейных сплавов в условиях неравновесной кристаллизации [44]. Основная причина интереса к проведению таких экспериментов заключается в том, что составы, структуры и, соответственно, свойства ускоренно охлажденных сплавов существенно отличаются от равновесных сплавов, полученных при бесконечно медленном охлаждении. Оптимальный выбор состава и скоростей охлаждения позволяет регулировать концентрации первичных фаз и получать тонко дифференцированные структуры при очень сильном отклонении химического состава сплава от эвтектического.

Принципиально новым направлением получения литейных сплавов является тиксотропное литьё [45]. По мнению авторов, тиксолитье является одним из наиболее перспективным и малоизученным способом получения изделий. В работе [45] показано, что в присутствии жидкой фазы при температурах, немного больших эвтектической, в алюминиево-кремниевых сплавах имеет место более сильное химическое взаимодействие между разноименными атомами, чем между одноименными. В этом случае происходит заметное дробление кремниевых частиц по типу модифицирования. При этом, чем ближе температура нагрева к температуре эвтектической реакции, тем более мелкое образуется зерно.

## **2 Методическая часть**

Алюминиево-кремниевые сплавы (силумины) широко используются в автомобильной и авиационной отраслях машиностроения благодаря оптимальному сочетанию их потребительских и эксплуатационных свойств [27-29 и др.]. Силумины характеризуются низкой плотностью, высокой коррозионной стойкостью и размерной стабильностью к повышенным температурам (имеют низкий коэффициент термического расширения), удовлетворительными механическими и технологическими свойствами. Борьба инженеров-машиностроителей за снижение массы автомобилей и самолетов решается за счет расширения ассортимента высокопрочных и высококремнистых силуминов, на долю которых приходится около 70% литейных сплавов на основе цветных металлов. Третью часть от литейных алюминиевых сплавов составляют силумины.

### **2.1 Обоснование выбора объекта исследования**

Потенциальные возможности, которые заложены в структуре и строении силуминов, вызывают непрерывный интерес ученых и практиков к исследованию их природы и усовершенствованию технологии производства для транспортной техники различного назначения. Выделены следующие особенности силуминов [27-29]:

- 1) большие различия в природе компонентов – металлическая матрица из алюминиевого твердого раствора и кристаллы практически чистого ковалентного кремния;
- 2) высокая совместимость фаз, которые ведут себя как единое целое при совместной адаптации к внешним воздействиям;
- 3) особый аномальный структурный (морфологический) тип механической смеси фаз по типу «китайские письма»;
- 4) отсутствие типичного для классических эвтектик пластинчатого и колониального строения фаз;
- 5) особый механизм структурообразования, отличный от совместного роста фаз в процессе эвтектической кристаллизации.

### **2.2 Сплавы алюминия с кремнием**

Диаграмма состояния сплавов системы алюминий-кремний показана на рисунке 2.1 [46]. Силумины имеют высокие литейные свойства. Содержат в своем составе от 4 до 25 % кремния. В сплавы алюминия с кремнием дополнительно вводят в небольшом количестве магний, медь, марганец, никель – легированные силумины для повышения механических и коррозионных свойств. Сведения о свойствах силуминов разного состава приведены на рисунке 2.2. Микроструктура силуминов показана на рисунке 2.3. Основной эвтектики, содержащей 11,7% (рисунок 2.3 а), является алюминиевый твердый

раствор (светлое поле), на фоне которого располагаются игольчатые кристаллы кремния (серые кристаллы). В сплаве заэвтектического состава кроме эвтектики присутствуют полиэдрические зерна первичного избыточного кремния (рисунок 2.3 б), а доэвтектического состава (<11,7% кремния) – первичные дендриты алюминиевого твердого раствора (рисунок 2.3 в, г). Наличие игольчатых кристаллов кремния и их высокая хрупкость снижают механические свойства силуминов, и их повышение является одной из важных и актуальных задач производства литейных алюминиевых сплавов.

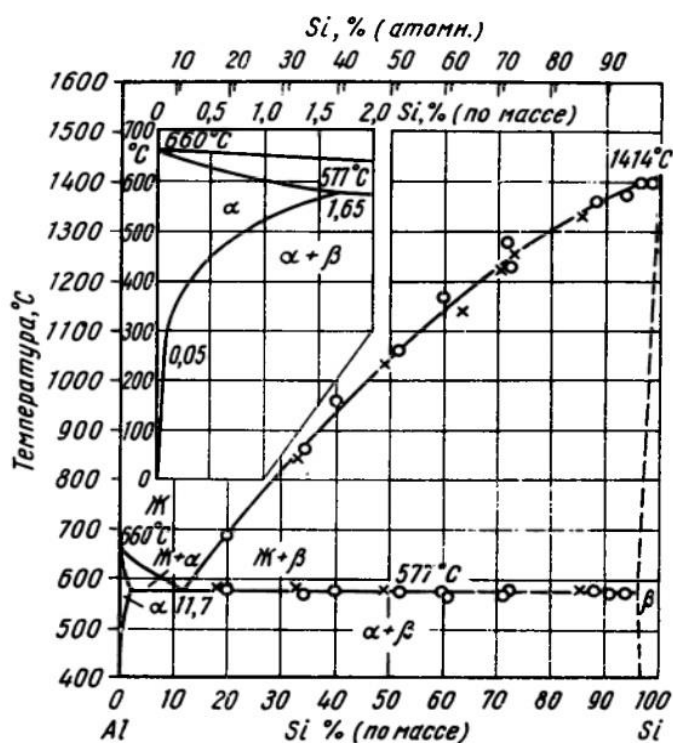


Рисунок 2.1 – Диаграмма состояния системы Al-Si (простая бинарная система эвтектического типа) [46]

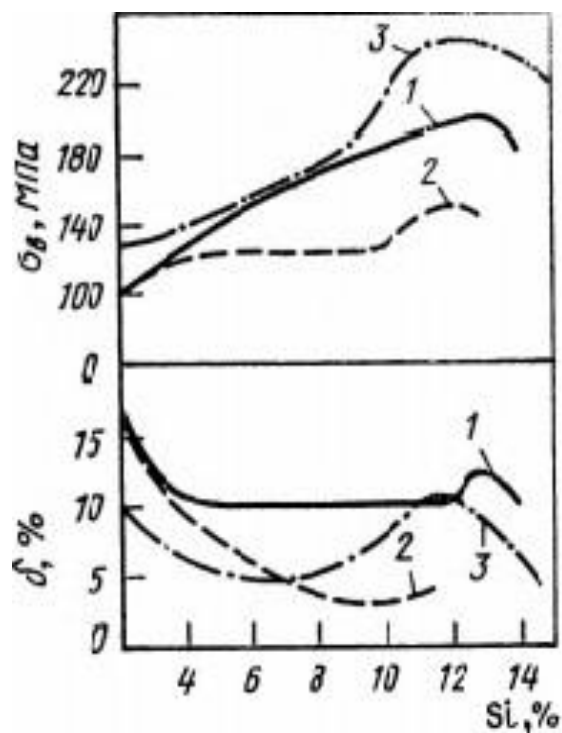


Рисунок 2.2 – Свойства сплавов Al-Si: 1- модифицированный сплав, 2, 3 – немодифицированный [27]

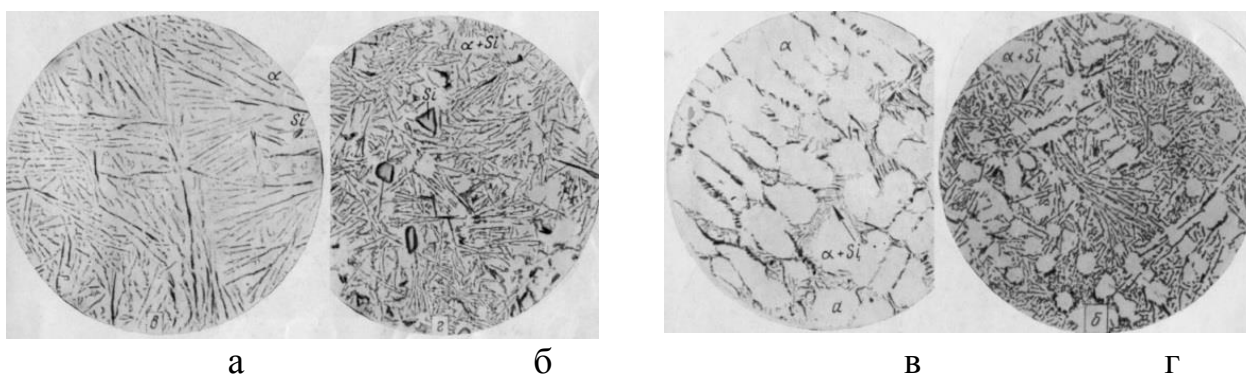


Рисунок 2.3 – Микроструктура сплавов алюминия с кремнием, а – эвтектика, б – заэвтектический, в, г – доэвтектический силумин.  $\times 200$  (а, в),  $\times 100$  (б, г) [28]

Силумины не упрочняются термической обработкой (закалка и последующее старение) и для увеличения прочностных свойств используют повышенное легирование и модифицирование для диспергирования кристаллов кремния.

### 2.3 Общая характеристика алюминия и кремния [27-29]

Алюминий (Al) – химический элемент III группы периодической системы элементов, атомный номер 13, атомная масса 26,98154. Во всех устойчивых соединениях валентность плюс 3, при высоких температурах может быть одновалентным (субсоединение). По распространенности в природе среди металлов занимает первое место – 8,8%. Основные руды: бокситы, алуниты, каолины. Кристаллическая решетка ГЦК,  $a = 4,0414 \text{ \AA}$ , плотность  $2,7 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{\text{пл}} = 660^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип}} = 2327^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_T = 24,3 \cdot 10^{-6} \text{ 1/град}$ ,  $\lambda = 0,538 \text{ ккал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ ,  $c = 0,215 \text{ ккал/г} \cdot \text{град}$ ,  $\rho_{\text{проводника}} 100 \leq 0,0280 \text{ м} \cdot \frac{\text{мм}^2}{\text{м}}$ . Никаких аномалий физических свойств в твердом состоянии не установлено [27-29].

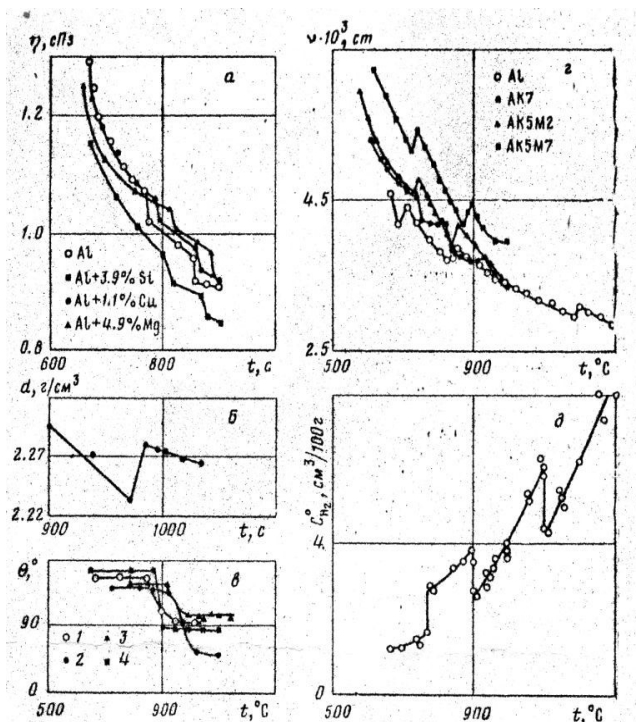
В отличие от твердого состояния в жидком (расплавленном) алюминии обнаружен аномальный характер изменения структурно-чувствительных свойств в зависимости от температуры нагрева. Согласно [42, 47, 48].

1) в чистом алюминии обнаружено три аномалии изменения его свойств – 700 (770), 800 (900) и 1210 (1100) $^\circ\text{C}$ , определенные, соответственно, по кинематической вязкости и растворимости водорода (результаты, приведенные в круглых скобках).

2) в сплавах такими аномальными температурами являются: АК7 – 740 и 820 $^\circ\text{C}$ , АК5М2 – 730 и 850 $^\circ\text{C}$ , АК5М7 – 720 и 880 $^\circ\text{C}$ .

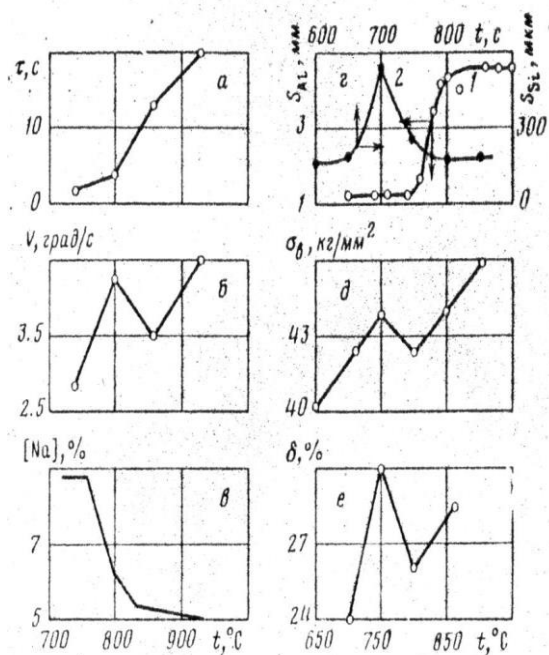
На рисунках 2.4 и 2.5 приведены температурные зависимости изменения структурно-чувствительных свойств чистого алюминия [42] и его сплава марки АЛ2 [48].

Кремний – химический элемент IV-ой группы Периодической системы, атомный номер 14, атомная масса 28,086. Кристаллическая решетка ГЦК типа алмаза с периодом  $a = 5,431 \text{ \AA}$ , плотностью  $2,33 \text{ г/см}^3$ . Температура плавления – 1417 $^\circ\text{C}$ , кипения – 2600  $^\circ\text{C}$ . Удельная теплоемкость (при 20-100  $^\circ\text{C}$ ) 800 Дж/(кг·К), или 0,191 кал/(г·град); Температурный коэффициент линейного расширения  $2,33 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ . Кремний прозрачен для длинноволновых ИК-лучей; показатель преломления (для  $\lambda = 6 \text{ мкм}$ ) 3,42; диэлектрическая проницаемость 11,7. Кремний диамагнитен, атомная магнитная восприимчивость  $-0,13 \cdot 10^{-6}$ . Твердость Кремния по Моосу 7,0, по Бринеллю 2,4 Гн/м<sup>2</sup> (240 кгс/мм<sup>2</sup>), модуль упругости 109 Гн/м<sup>2</sup> (10 890 кгс/мм<sup>2</sup>), коэффициент сжимаемости  $0,325 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{кг}$ .



а – динамическая вязкость, б – плотность, в – угол смачивания в системах Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1), Al-SiC (2), AlTi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, г – кинематическая вязкость, д – стандартная растворимость водорода в жидком алюминии

Рисунок 2.4 – Температурные зависимости свойств алюминия [42]



а – время снятия перегрева, б – скорость теплоотвода, в – потери натрия в силумине, г – размер зерна алюминия (1) и кремния (2), д – временное сопротивление, е – относительное удлинение

Рисунок 2.5 – Влияние температуры заливки расплава АЛ2 [48]

Относится к классу полуметаллов с сильной наследственно устойчивой ковалентной связью и кристаллической решеткой типа алмаза.

1) Температура плавления ( $\approx 1415^\circ\text{C}$ ), при переходе в жидкое состояние происходит увеличение координационного числа и металлизация межатомных связей с сохранением исходной ковалентной связи.

2) Имеет склонность к кремниевой ликвации и образованию микрогруппировок (ассоциаций), способствует изначальной гетерогенизации расплава.

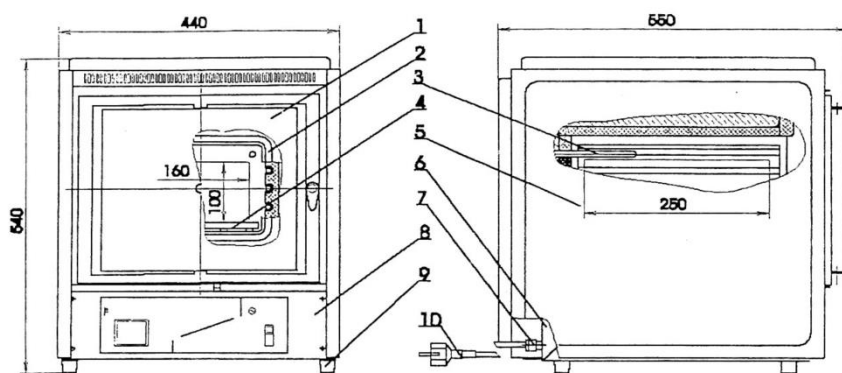
3) Характеризуется высокой структурной устойчивостью, которая практически не разрушается при всех видах внешних воздействий, сохраняет наследственную информацию, присущую твердому состоянию.

## 2.4 Режим приготовления сплавов

В зависимости от способа получения алюминий бывает: особой чистоты (А 999) 0,001% примесей, высокой чистоты (А995, А99, А97, А95), примеси



0,005 – 0,05% , технической чистоты (А85, А8, А7, А6, А5, А0, А и АЕ), примеси 0,15-1,00%. Для приготовления сплавов в качестве основных компонентов использованы алюминий марки А99 и кремний марки Кр00, который вводился в алюминиевый расплав методом «колокольчика». Плавка велась в лабораторной электрической муфельной печи марки SNOL 7,2/1100 под слоем флюса, состоящего из натриевой селитры (рисунок 2.6). Для плавления использовался графитовый тигель при температуре в печи 900°С. Для исключения кремниевой ликвации, расплав непрерывно перемешивался в течение 15 минут после полного растворения кремния и достижения заданной температуры.



1 - дверь; 2 – нагревательный блок; 3 – преобразователь термоэлектрический ; 4 – подовая плита; 5 – кожух; 6 – каркас; 7 – вставка плавкая на 10 А; 8 – пульт управления; 9 – опора, 10 – сетевой провод с вилкой  
 Рисунок 2.6 – Схема электропечи SNOL 7,2/1100 [Паспорт установки. Руководство по эксплуатации]

Отливка производилась в толстостенные (толщина 40мм) чугунные изложницы диаметром 15 и высотой 30 мм, дном которых служила полированная чугунная плита. В качестве флюса использована смесь из равных пропорций хлоридов натрия и калия. При таком способе литься донная часть отливки имеет зеркальную поверхность и представляет собой практически идеальный металлографический шлиф. Структурно-фазовый анализ зеркальной поверхности отливок проводился без предварительной подготовки с помощью программы «ВидеоТест-Металл» по методике «Соотношение фаз» [49]. Данная методика позволяет сканировать исследуемую поверхность узким рентгеновским лучом (K $\alpha$ - линия компонентов) и применяется для определения фаз в многофазных материалах. На рисунке 2.7 приведен бланк-отчет об определении фазового состава сплавов системы Al-Si.

## Соотношение фаз:

Дата анализа 15.11.2004

№ заказа 1

Заказчик: Лаборатория металлостроения и материаловедения

Марка материала Al Si

Нормативный документ

№ плавки АК-12

№ заготовки 1,6-600

Маркировка образца 1

Объем контроля

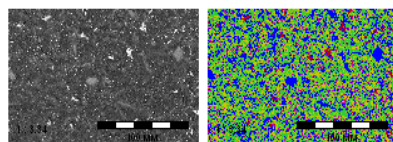
Хим. состав, %							
C	Cr	Si	Mn	S	P	Ca	Ni
0	0	0	0	0	0	0	0
Ti	Al	V	Zr	W	Mo	Cu	PЗМ
0	0	0	0	0	0	0	0

Данные статистики

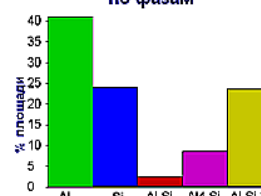
Кол-во полей	1
Площадь поля, мм <sup>2</sup> /мм	28208.116
Обр-б. площадь, мм <sup>2</sup> /мм	28208.116
Калибровка	1,6-600

Требование по структурной составляющей 1 1 - Al, 2 - Si, 3 - Al 7 Si, 4, 5.

Требование по структурной составляющей 2



**Диаграмма распределения по фазам**



**Распределение по классам**

Название класса	% площади	Ошибка % площади
<b>Al</b>	<b>41.263</b>	<b>49.231</b>
<b>Si</b>	<b>24.207</b>	<b>42.833</b>
<b>AlSi</b>	<b>2.350</b>	<b>15.148</b>
<b>Al 8 Si</b>	<b>8.592</b>	<b>28.025</b>
<b>Al Si 2</b>	<b>23.589</b>	<b>42.455</b>

Рисунок 2.7 – Бланк-отчет структурно-фазового анализа сплавов Al-Si с помощью программы «ВидеоТест-Металл» [49]

## 2.5 Металлографический анализ

Микроструктура (форма и размер зерен) определяет уровень большинства эксплуатационных и технологических свойств металлов и сплавов [50-53]. Например, форма графитных включений положена в основу классификации чугунов, пластинчатый перлит более прочен и менее пластичен по сравнению с зернистым перлитом [54] и т.д. В соответствии с уравнением Вульфа-Брегга [50], мелкозернистые металлы и сплавы имеют более высокие прочностные свойства, чем крупнозернистые, с игольчатой структурой характеризуются повышенной хрупкостью. Кроме того, под действием пластической деформации или в результате нагрева, а также при фазовых и структурных превращениях наблюдается существенное изменение исходной структуры. Все эти факторы показывают, что исследование микроструктуры металлов и сплавов относится к основным методам материаловедения и металлостроения.

В работе для регистрации микроструктуры полученных образцов использовался металлографический микроскоп марки «Neophot-21». В качестве травящего реактива использовалась смесь из равных количеств плавиковой и азотной кислоты, растворенных в глицерине [52-53].

## 2.6 Метод измерения микротвердости

Метод измерения микротвердости позволяет определять твердость отдельных структурных составляющих металлов и сплавов или защитных покрытий и поверхностных слоев [50]. Кроме измерения собственно твердости метод может быть использован для решения материаловедческих задач разного содержания:

- 1) определения предельной растворимости компонентов;
- 2) выявления дендритной ликвации литых металлических материалов;
- 3) оценки состояния металлов и сплавов после термической и деформационной обработки и др.

Для измерения микротвердости используются приборы – микротвердомеры (рисунок 2.8) с ручным (ПМТ-3) или автоматизированным (ПМТ-5) способом нагружения.

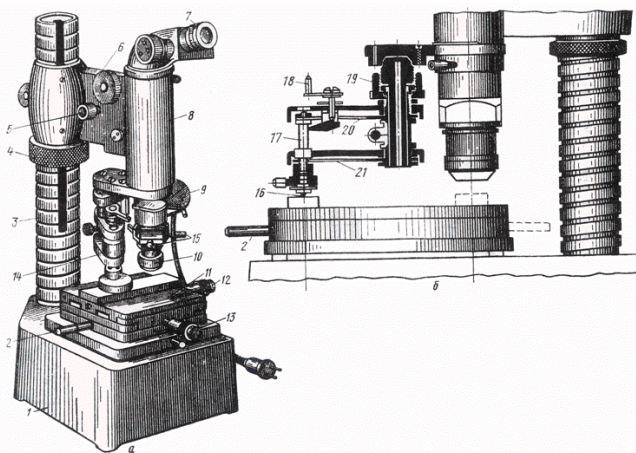


Рисунок 2.8 – Прибор ПМТ – 3 для измерения микротвердости: а – общий вид; б – схема механизма нагружения [50]

В качестве индентора при измерении микротвердости используют правильную четырехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине  $136^\circ$ . Эта пирамида плавно вдавливается в образец при нагрузках  $0,05\text{—}5\text{Н}$ . Число микротвердости обозначается  $H_\mu$ , МПа, записывается без единицы измерения и определяется по формуле

$$H = 1,854 \cdot 105F/d \quad [50], \quad (1)$$

где  $F$  – нагрузка, Н;

$d$  – диагональ отпечатка, обычно  $7\text{—}50$  мкм;

$1,854$  – площадь боковой поверхности полученного пирамидального отпечатка.

В работе использовался микротвердомер марки ПМТ-3. Величина нагрузки составляла  $20$  г. Количество отпечатков в зависимости от разброса значений изменялось в пределах  $50\text{--}100$  единиц.

## 2.7 Рентгенофазовый анализ [55]

Главная задача рентгенофазового анализа – выявление фаз в сплаве на базе анализа полученной дифракционной картины. Этот метод, благодаря своей универсальности и легкости в применении, стал широко использоваться для решения следующих металлургических и материаловедческих задач.

- 1) определение типа кристаллической решетки, ее параметров и степени искажения;
- 2) определение количественного фазового состава;
- 3) построение полюсных фигур при образовании текстуры в холодно-деформированных образцах;
- 4) расчета величины остаточных поверхностных и объемных напряжений;
- 5) наблюдение мозаичной структуры и дислокаций на топографических изображениях.

Условием получения дифракционной картины является выполнение определенного соотношения между углом падения рентгеновского пучка  $\Theta$ , величиной межплоскостного расстояния  $d$  и длиной волны рентгеновского излучения. Эта связь выражается законом Вульфа-Брэгга и имеет следующий вид:

$$2d \times \sin \Theta = n \lambda, \quad (2)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние, м;

$\Theta$  – угол между падающими и отраженным лучами, град;

$n$  – любое целое число (порядок отражения);

$\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, м.

Дифрагированный пучок лежит в плоскости, содержащей этот пучок и нормаль к отражающей плоскости. Угол между направлениями падающего и отраженного пучка равен  $2\Theta$ . Согласно [55], для большинства неорганических соединений значения межплоскостных расстояний не превышают 20 ангстрем. Для получения монохроматического излучения используют линии К-серии характеристического спектра металлов, находящихся между ванадием и серебром. Чаще всего применяют рентгеновские трубки с хромовым, железным, кобальтовым, медным, молибденовым или серебряным антикатадами. В трубках из тяжелых металлов (вольфрама или золота) получается белое рентгеновское излучение или излучение со сплошным спектром. Такое излучение чаще всего применяется для исследования новых или неизвестных ранее материалов.

В работе использован малогабаритный рентгеновский дифрактометр марки «SmartLab (Rigaku)», работающий на кобальтовом излучении (рисунок 2.9).

В конструкцию рентгеновского дифрактометра входят: рентгеновский гониометр с изучаемым образцом, источник рентгеновского излучения, детектор излучения, электронное устройство для регистрации излучений и измерения [55]. В процессе исследования дифрактометр регистрирует энергию испускаемого излучения специальным счетчиком. Сбор и обработка данных

происходит в автоматическом режиме с выходом на монитор и печатное устройство.



Рисунок 2.9 – Рентгеновский дифрактометр «SmartLab (Rigaku)»

Результат рентгенографирования оформляется в виде дифракционного спектра (дифрактограммы) и расчетных данных по межплоскостному расстоянию, индексам Миллера, углам отражения и интенсивности линий спектра.

Данные по межплоскостному расстоянию позволяют рассчитать период кристаллической решетки, индексам Миллера и углам отражения – тип кристаллической решетки, интенсивность линий характеризует количества каждой фазы в сплаве. Форма и полуширина рентгеновских линий дает информацию о состоянии сплава – равновесное при тонких линиях, неравновесное, если линия широкая.

## 2.8 Контактная разность потенциалов [56]

Метод контактной разности потенциалов характеризует состояние коллективизированных электронов и величину межатомной связи в металлах и сплавах. Он основан на первом термоэлектрическом эффекте Зеебека, суть которого состоит в том, что в замкнутой электрической цепи, состоящей из двух различных проводников, контакты между которыми нагреты до разных температур, возникает термоэлектродвижущая сила (термоЭДС) и электрический ток.

Зависимость между термоэлектродвижущей силой и температурой нагрева выражается формулой:

$$E = aT + bT^2 + cT^3 + \dots, \quad (3)$$

где  $E$  – термоэлектродвижущая сила, мкВ;

$T$  – температура нагрева, °С;

$a$ ,  $b$ ,  $c$  – коэффициенты, зависят от физической природы металлов, образующих термопару.

Из-за малой величины третьего члена формулы обычно в расчетах ограничиваются только первым и вторым членами уравнения. При температурах аллотропических и фазовых превращений эта температурная

зависимость нарушается, что позволяет определить особые или критические температуры для металлов и сплавов.

Явление контактной разности потенциалов было открыто итальянским ученым Вольта в 1797 г. Исследуя различные металлы, он расположил их в следующий ряд: Al, Zn, Sn, Pb, Sb, Bi, Hg, Fe, Cu, Ag, Au, Pt, Pd. Было установлено, что если металлы в указанной последовательности привести в контакт друг с другом, то при этом каждый предыдущий металл получит более высокий потенциал, чем последующий. Если несколько металлов 1, 2, ...,  $n$  привести в контакт друг с другом (рисунок 2.10), то разность потенциалов  $\varphi_n - \varphi_1$  между крайними металлами не будет зависеть от того, какими промежуточными металлами они разделены. Это положение называется законом последовательных контактов Вольта.

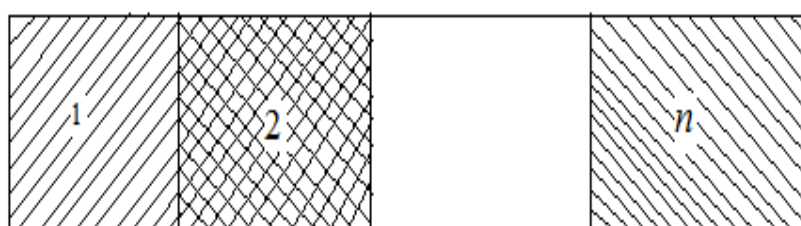


Рисунок 2.10 – Контакт нескольких металлов по Вольту [56]

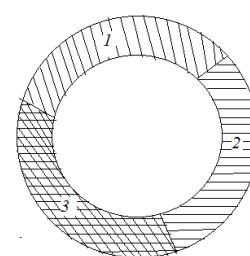


Рисунок 2.11 – Закон последовательных контактов Вольта [56]

Если крайние металлы ряда привести в контакт между собой таким образом, чтобы образовалось замкнутое кольцо (рисунок 2.11), то из закона последовательных контактов Вольта следует, что электродвижущая сила в кольце будет равна нулю, и при одинаковой температуре нагрева величина электрического тока также будет равна нулю. Если контур состоит из нескольких металлов, величина термоэлектродвижущей силы ( $E$ ) может быть подсчитана простым суммированием (в соответствии с правилом аддитивности). Из этого правила следует, что термоэлектродвижущая сила любого металла в термоэлектрическом ряду по отношению к другому металлу тем больше, чем дальше они отстоят в этом ряду друг от друга.

**Работа выхода электрона.** Электроны в металле при хаотическом тепловом движении покидают металл и вновь втягиваются в него, образуя в результате динамического равновесия у поверхности двойной электрический слой (рисунок 2.12).

При выходе за пределы металла электрон преодолевает притяжение со стороны положительных ионов поверхностного слоя и отталкивание со стороны отрицательного электронного облака. Для этого он должен совершить определенную работу, которая называется работой выхода электрона  $A = eV$ . Величина  $V$  называется контактным потенциалом данного металла и зависит от типа металла (сплава), его состава, температуры и качества обработки поверхности контакта. Его величина обычно находится в пределах  $1 \div 10$  В.

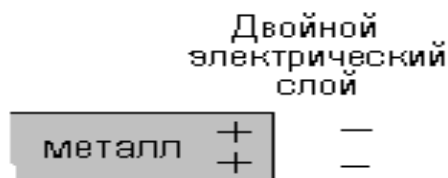


Рисунок 2.12 – Движение электронов в металле

При соприкосновении двух разнородных проводников между ними возникает контактная разность потенциалов, электроны проводимости будут переходить из одного металла в другой. Если металлы разнородные, то работа выхода электронов и концентрация электронов проводимости, перешедших из одного металла в другой, могут быть различными. В результате один металл будет получать некоторый положительный заряд, другой – отрицательный. При этом меняются потенциалы у поверхности металлов (внешняя контактная разность потенциалов) и на границе контакта металлов (внутренняя контактная разность потенциалов).

Достоинство данного метода состоит в том, величина термоЭДС не зависит от размеров и формы образцов, а также расстояния между ними. При постоянной температуре она зависит только от разности работы выхода электронов контактирующих металлов – эталона и опытного образца.

В работе используется схема установки, приведенная на рисунке 2.13.

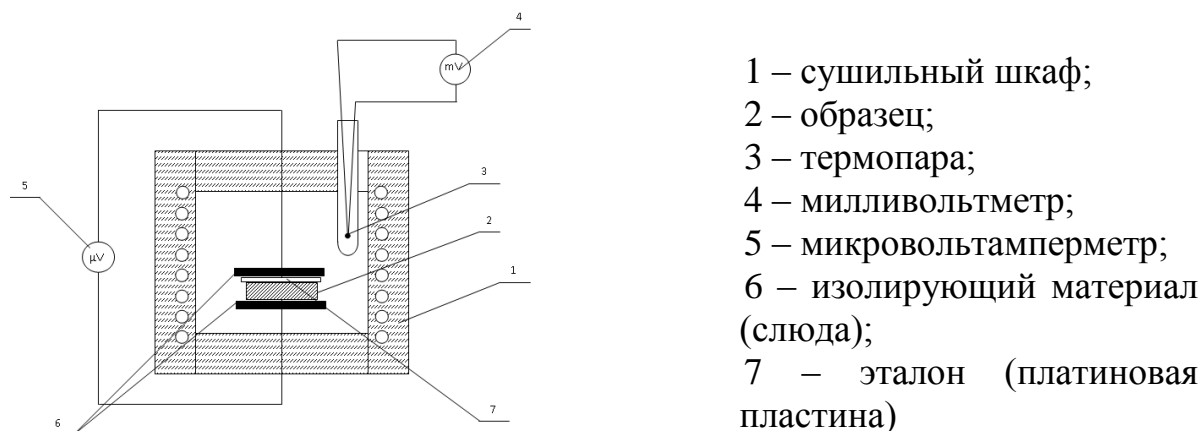


Рисунок 2.13 – Принципиальная схема измерения контактной разности потенциалов, используемая в работе

Установка состоит из нагревательного сушильного шкафа ВШ-0,035 (1) с максимальной температурой нагрева 300°C, термопары (3), секундомера для регистрации времени нагрева до заданной температуры, регистрирующего прибора – микровольтамперметра Ф116/1 (5), измерительного прибора милливольтметра (4), изолирующей пластины (6), исследуемого (2) и эталонного образцов (7). В качестве эталона использовалась платиновая пластина для обеспечения наибольшего значения контактной разности потенциалов и уменьшения ошибки измерений.

### 3 Экспериментальная часть

Для понимания особенностей взаимодействия алюминия и кремния, а также процессов структурообразования в силуминах, использованы два подхода:

- 1) кристаллизация силуминов близэвтектического составов в условиях быстрого охлаждения, приближенных к стандартным литейным технологиям;
- 2) термодиффузионное растворение твердого кремния в алюминиевом расплаве в зависимости от кинетических факторов взаимодействия.

#### 3.1 Неравновесные фазы при кристаллизации высококремнистых силуминов

Для исследования процессов кристаллизации силуминов в условиях ускоренного охлаждения выбраны сплавы следующих составов: эвтектического (12 мас.%) и заэвтектического (18, 21) мас.% кремния [46]. Заэвтектические составы относятся к перспективным высококремнистым силуминам.

На рисунке 3.1 приведен бланк-отчет результатов рентгенофазового анализа, на котором показан фрагмент исследуемого участка шлифа при разном освещении: в оптическом (серый снимок) диапазоне и в пучке вторичных электронов (зеленое изображение). Фазовые составляющие и их интенсивность обозначены разным цветом и приведены на диаграмме распределения в виде прямоугольников различной высоты. На рисунке 3.2 изображена типичная дифракционная картина, на которой зафиксированы рентгеновские пики от нескольких фазовых составляющих, которые отсутствуют на равновесной диаграмме состояния алюминий-кремний [49].

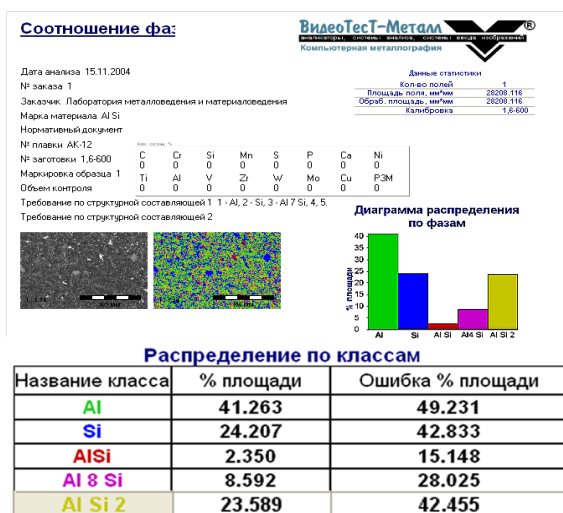


Рисунок 3.1 – Бланк-отчет структурно-фазового анализа сплавов Al-Si по «ВидеоТест-Металл» [13]

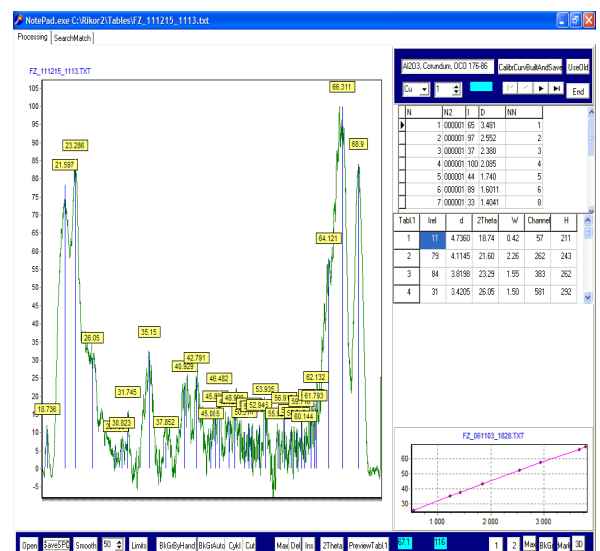


Рисунок 3.2 – Типичный вид дифрактограммы эвтектики Al-Si (фазовый состав)



В равновесном состоянии при комнатной температуре структура состоит из алюминиевого твердого раствора и кристаллов практически чистого кремния. Применение стандартных методов рентгенографического анализа показало, что никаких дополнительных фаз при кристаллизации алюминий-кремниевых сплавов не обнаружено (рисунок 3.3, таблица 3.1).

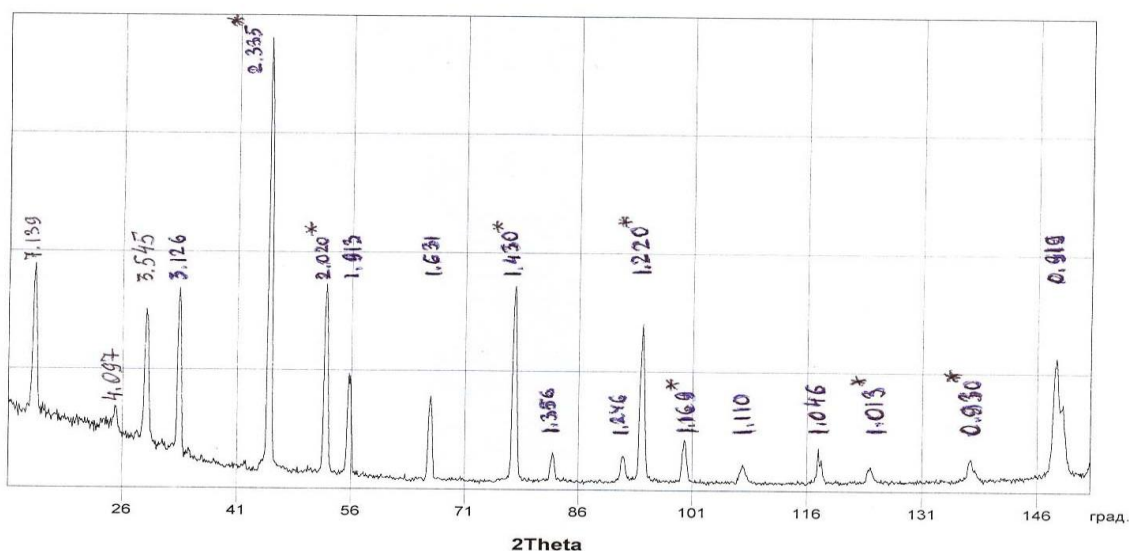


Рисунок 3.3 – Дифрактограмма сплава Al-12%Si. \* - линии алюминиевой фазы

Отсутствие неравновесных фаз в этом случае может означать, что «время жизни» их ограничено, а количество меньше, чем чувствительность этих методов (более 3,0 %). В то же время установлено, что в условиях ускоренного охлаждения при литье в массивную металлическую изложницу кристаллы первичного (избыточного) кремния в среднем содержат 0,9-1,2 мас.% Al, а в алюминиевой матрице его концентрация достигает 2,52 мас.%, что почти в 1,5 раз больше предельной растворимости при температуре эвтектики в равновесном состоянии.

Из таблицы 3.1 следует, что линий новых фаз в рентгеновском спектре исследуемых сплавов не обнаружено. Но во всех случаях происходит смещение линий спектра по сравнению с чистым алюминием и по отношению друг к другу. Этот результат указывает на то, что в ускоренных условиях кристаллизации регистрируется большая концентрация кремния по сравнению с равновесным состоянием. Другими словами, при комнатной температуре некоторое время в алюминиевом твердом растворе существует неравновесная концентрация кремния. При этом, чем больше кремния в сплаве (12, 18, 21%), тем выше степень пересыщения алюминиевой матричной фазы этим компонентом.

Анализ данных таблицы 3.1 показывает, что основные изменения межплоскостного расстояния наблюдаются в алюминиевом твердом растворе (соответствующие линии на рисунке 3.3 и в таблице 3.1 обозначены \*). Этот результат понятен и хорошо объясним. Известно, что алюминий при всех

температурах практически не растворяется в твердом кремнии. В то же время растворимость кремния в равновесном состоянии в температурном интервале 20-577°C достигает 1,5%. При ускоренном охлаждении она может еще больше возрастать за счет концентрационной наследственности, которая сохраняется при фазовом переходе «расплав→отливка (твердое тело)».

Таблица 3.1 – Межплоскостные состояния алюминиевой и кремниевой фаз образцов системы Al-Si с разным содержанием кремния после литья с высокими скоростями охлаждения

Индексы hkl	Межплоскостные расстояния - d, Å			
	Al-12%Si (отожжен.)	Al-12%Si	Al-18%Si	Al-21%Si
111	3,1202	3,1191	3,1156	3,1127
111*	2,3294*	2,3342	2,3352	2,3372
200*	2,0195*	2,0244	2,0200	2,0241
220	1,9153	1,9196	1,9110	1,9192
311	1,6352	1,6370	1,6333	1,6311
220*	1,4301*	1,4301	1,4293	1,4332
400	1,3585	1,3552	1,3531	1,3572
331	1,2467	1,2453	1,2450	1,2461
311*	1,2212*	1,2203	1,2231	1,2271
222	1,1690	1,1690	1,1692	1,1690
422	1,1092*	1,1087	1,1085	1,1102
511	1,0464	1,0433	1,0452	1,0473
400*	1,0134*	1,0122	1,0131	1,0130
331*	0,9305*	0,9303	0,9301	1,0932
531*	0,9193	0,9790	0,9192	0,9193

Для более подробного исследования состояния и концентрации образующихся при ускоренном охлаждении фаз была измерена микротвердость зеркальной поверхности отливок сразу после кристаллизации (рисунок 3.4).

Измерения проведены без предварительной подготовки шлифа для исключения механического наклепа и развития процессов старения. Результаты испытания приведены на рисунке 3.4 (в качестве примера приведена гистограмма эвтектического сплава) и в обобщенном виде в таблице 3.2.

Установлено, что для всех испытываемых сплавов гистограмма распределения значений микротвердости характеризуется большим разбросом величин отпечатков. Значения их диагоналей изменялись от 61 мкм до 77 мкм, что свидетельствует о неравновесном состоянии сплавов и значительном отклонении концентрации фаз от равновесного состояния. Тем не менее, два основных максимума микротвердости регистрируется достаточно четко. Их

значения приходятся на величины 65,6 и 72. Средние значения микротвердости для всех сплавов приведены в таблице 3.2.

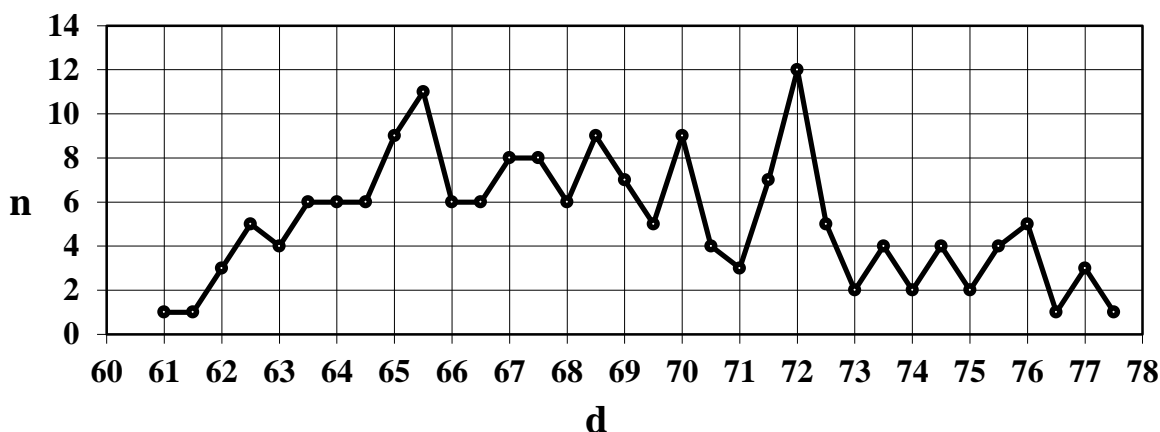


Рисунок 3.4 – Типичный вид гистограмм изменения микротвердости сплавов системы Al-Si после кристаллизации с высокими скоростями охлаждения

Таблица 3.2 – Средние значения величины микротвердости сплавов системы Al-Si с разным содержанием кремния

Сплав	H <sub>μ</sub> , МПа
Исходный Al-12мас.%Si (отожженный)	800; 875
Al-12мас.%Si	950; 1050
Al-18% Si (масс)	1140; 1310
Al-21 % Si (масс.)	1230; 1370

Из данных таблицы 3.2 следует, что с ростом содержания кремния (от 12 до 21%), микротвердость увеличивается примерно на 38,0%, что обусловлено большей легированностью сплавов. Кроме того, алюминиево-кремниевая эвтектика в отожженном, более равновесном состоянии имеет минимальные значения H<sub>μ</sub>. Полученный результат показывает, во-первых, что при ускоренном охлаждении сплав находится в состоянии пересыщенного твердого раствора, т.е. в неравновесном состоянии, а, во-вторых, судя по гистограмме, содержит не две фазы, а целый набор фаз разной концентрации.

### 3.2 Определение концентрации компонентов в фазах, образующихся при неравновесной кристаллизации

Определение концентрации алюминия и кремния в фазах при ускоренном охлаждении проводилось по методике «ВидеоТест-Металл» [49], которая позволяет рассчитывать фазовый состав сплавов с прецизионной точностью в областях, не превышающих площади рентгеновского пятна. На рисунках 3.5-

3.7 приведены рентгенограммы образцов разного состава, полученные в условиях неравновесной кристаллизации для обнаружения новых фаз, о существовании которых сообщается в работах [39, 43, 44, 47, 48].

При обработке полученных результатов для каждого из исследуемых сплавов были рассчитаны концентрации алюминия и кремния и определены их стехиометрические составы соответствующих химическим соединениям алюминия с кремнием. При расчете использовались только те линии спектра, интенсивность которых превышала 25% по отношению к самой интенсивной линии. На рентгенограммах в прямоугольных метках обозначено содержание кремния в алюминиевом твердом растворе относительно эквивалентного соотношения фаз, равного 50:50 (Приложение А).

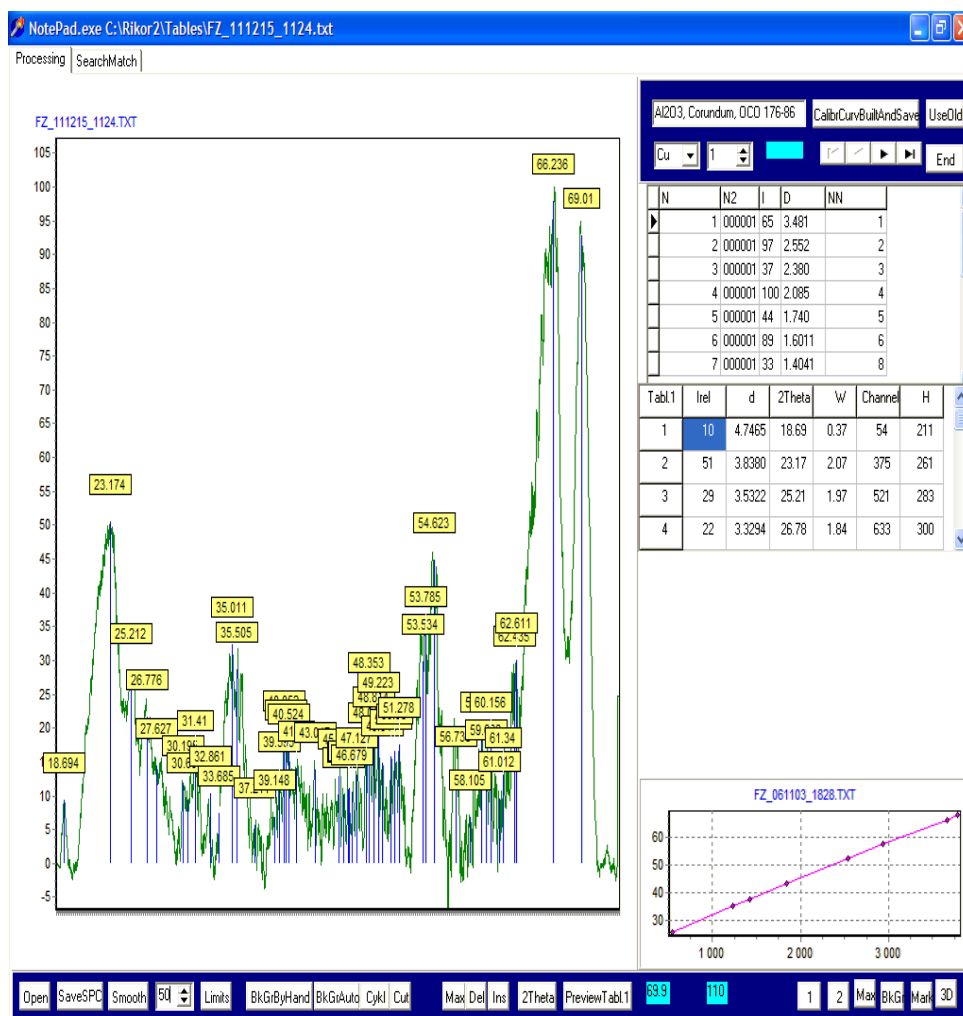


Рисунок 3.5 – Рентгенограмма образца сплава Al-12мас.%Si, полученного при кристаллизации в условиях ускоренного охлаждения

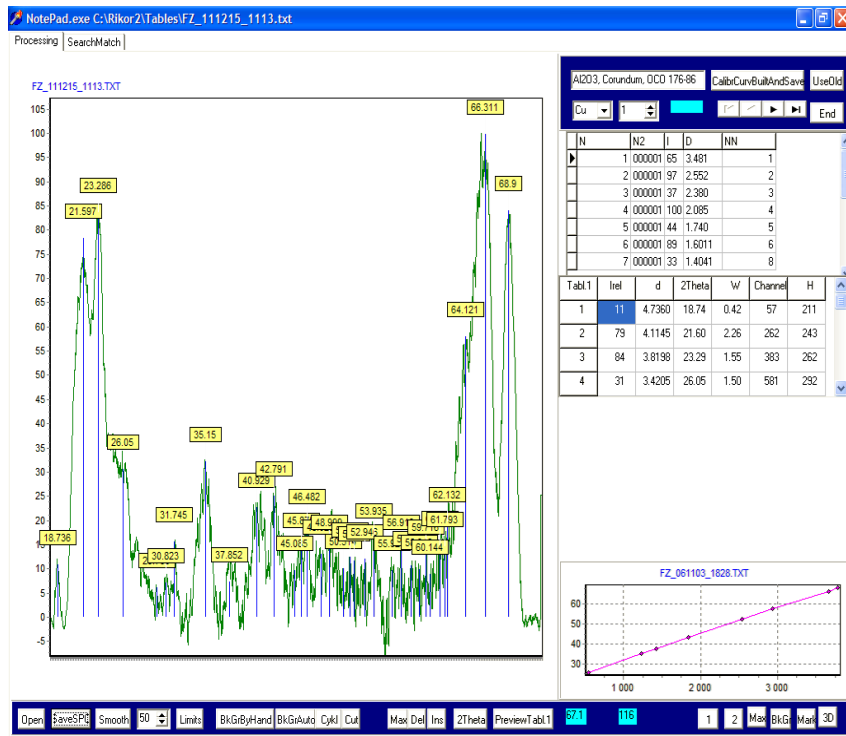


Рисунок 3.6 – Рентгенограмма образца сплава Al-18мас.%Si, полученного при кристаллизации в условиях ускоренного охлаждения

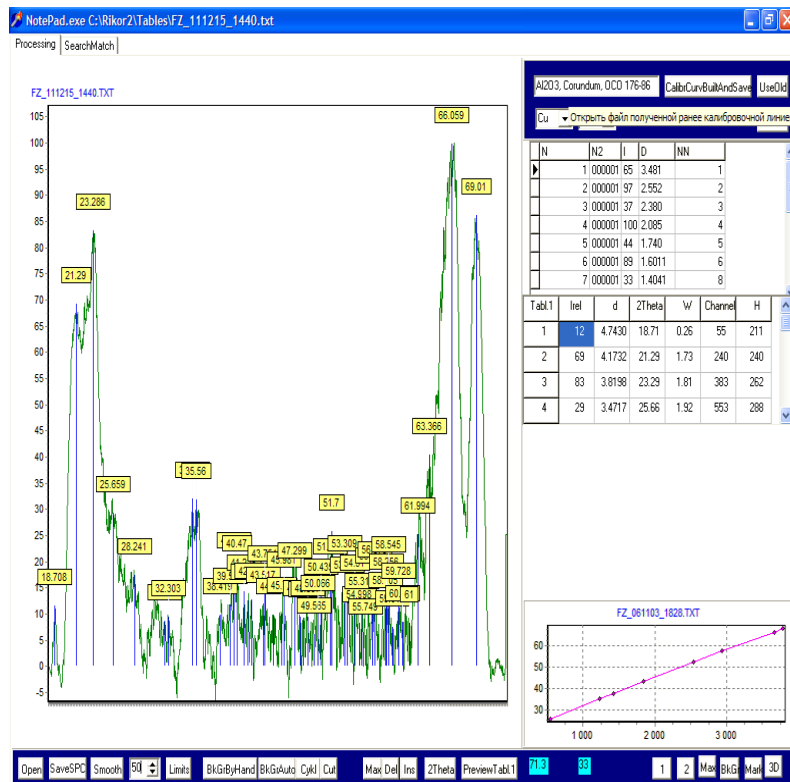


Рисунок 3.7 – Рентгенограмма образца сплава Al-21мас.%Si, полученного при кристаллизации в условиях ускоренного охлаждения

Из рисунков 3.5-3.7 хорошо видно сильное перекрытие рентгеновских пиков, поэтому для их идентификации необходимо определить средние значения межплоскостных расстояний и по их величине – фазовый состав. В соответствии с программой «ВидеоТест-Металл» [49], были рассчитаны концентрации компонентов в фазах, результаты которых приведены в таблице А.3 (Приложение А). Установлено, что во всех исследованных сплавах присутствует фаза, представляющая собой химическое соединение AlSi. Для твердых растворов это соотношение соответствует экстремальным значениям большинства механических и физических свойств. Поэтому присутствие данной фазовой составляющей в системе с механической смесью является важным экспериментальным фактом, происхождение которого пока трудно объяснить с позиций существующих моделей эвтектической кристаллизации.

На рисунках 3.8 приведена часть диаграммы состояния системы Al-Si, на которой вертикальными линиями нанесены обнаруженные рентгенографическим методом неравновесные фазы разного состава. Содержание компонентов в них соответствует стехиометрическим соотношениям эвтектического, доэвтектического и заэвтектического составов. Полученные результаты хорошо согласуются с точкой зрения авторов работы [16], об осциллирующем ходе эвтектической кристаллизации.

Таблица 3.3 – Структурные составляющие и фазовый состав сплавов системы Al-Si при ускоренном охлаждении

Состав сплава	Структурные составляющие *	Фрагмент диаграммы состояния системы Al-Si [12]
Al-12мас.%Si	AlSi, Al <sub>7</sub> Si, Al <sub>14</sub> Si	
Al-18мас.%Si	AlSi, Al <sub>8</sub> Si, Al <sub>28</sub> Si <sub>5</sub> , Al <sub>5</sub> Si	
Al-21мас.%Si	AlSi, Al <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , Al <sub>11</sub> Si	
* – доэвтектические: Al <sub>10</sub> Si, Al <sub>11</sub> Si, Al <sub>14</sub> Si; эвтектические: Al <sub>8</sub> Si.		

Рисунок 3.8 – Схема осциллирующего характера кристаллизации по [16].

На рисунке 3.9 приведены основные морфологические типы микроструктуры силуминов разного химического состава. Присутствие в сплавах эвтектического и доэвтектического составов полиэдрических кристаллов

первичного кремния свидетельствует об их неравновесном состоянии и возможности существования не отмеченных на диаграмме состояния фаз [46].

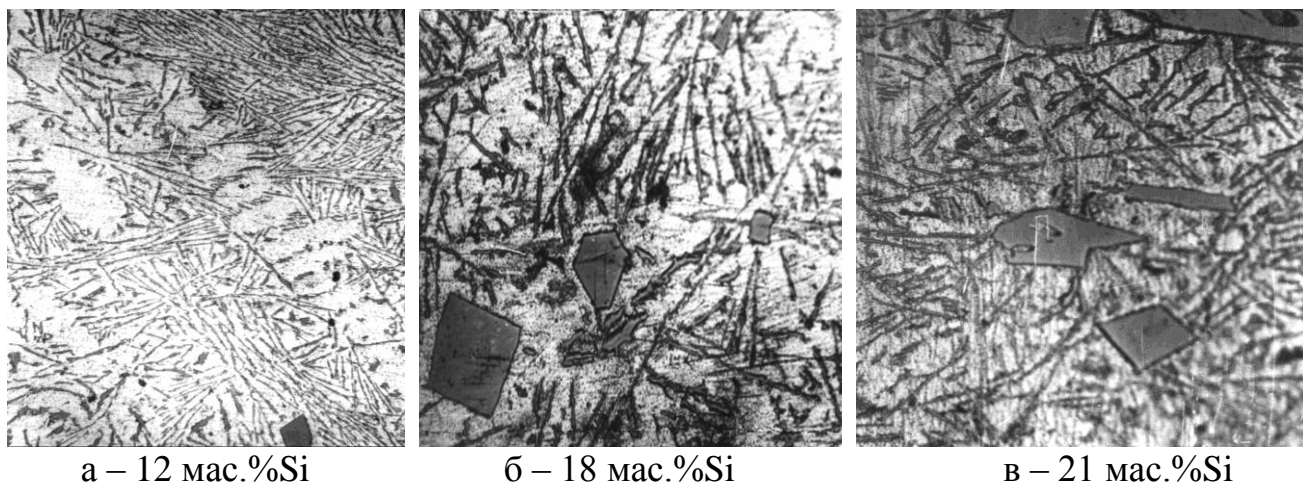


Рисунок 3.9 – Основные морфологические типы микроструктуры силуминов разного состава, полученные при литье в кокиль (ускоренное охлаждение).  
×500

В сплаве чисто эвтектического состава кроме эвтектической смеси фаз из алюминиевого твердого раствора и игольчатых кристаллов кремния присутствуют дендриты алюминиевой фазы и выделения первичного кремния (рисунок 3.9а). Аналогичная ситуация с одновременным сосуществованием до- и заэвтектических фаз наблюдается в других сплавах, содержащих 18,0 и 21,0 мас.% кремния (рисунки 3.9 б, в). Эти результаты согласуются с данными рентгенографического анализа и свидетельствуют о том, что в условиях промышленных технологий литья отливки находятся в неравновесном состоянии, и требуется определенное время для стабилизации их структурно-чувствительных свойств.

В качестве дополнительного метода анализа использовался метод измерения контактной разности потенциалов [56]. С его помощью можно определять состояние валентных и коллективизированных электронов, которые контролируют силу межатомных связей в кристаллической решетке, а также общее состояние сплава, равновесность или неравновесность фазового состава. Измерения проводились в режиме непрерывного нагрева с регистрацией термоэлектродвижущей силы через одну минуту. Экспериментальные данные приведены в Приложении Б, а графические зависимости на рисунках 3.10 и 3.11.

Из данных рисунка 3.10 следует, что в образце, полученном в условиях медленного охлаждения, величина термо ЭДС сначала возрастает примерно по линейной зависимости, а начиная с температуры около 100 °С, интенсивность падает, и в области 150-200°С температура достаточно длительное время остается практически постоянной.

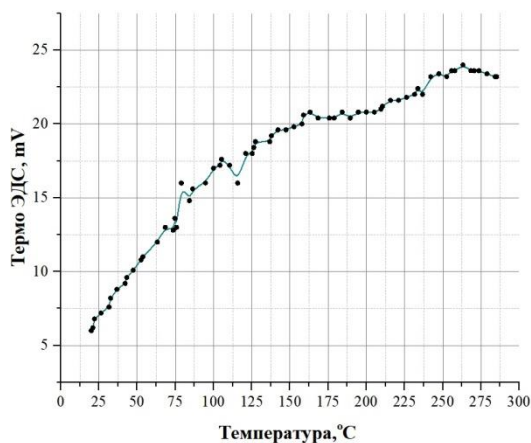


Рисунок 3.10 – Изменение контактной разности потенциалов сплава Al-12 мас.%Si, полученного после медленного охлаждения в печи

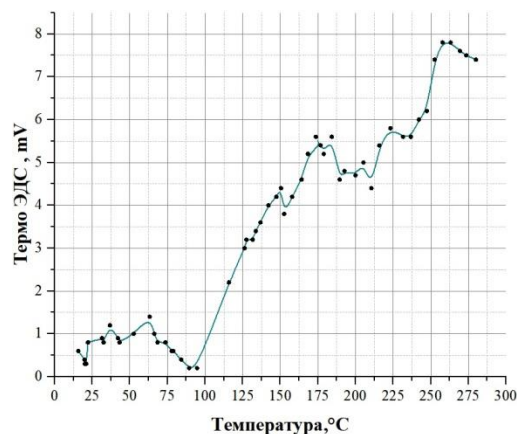


Рисунок 3.11 – Изменение контактной разности потенциалов сплава Al-12 мас.%Si, полученного в условиях ускоренного охлаждения

Известно [56], что при отсутствии в материале структурных и фазовых превращений температурная зависимость термоЭДС в первом приближении описывается двумя видами зависимостей. В области пониженных температур и до температуры отжига или рекристаллизации имеет место линейный закон изменения, при более высоких – параболический –  $E \approx aT + bT^2$ .

На рисунке 3.11 приведена температурная зависимость термо ЭДС алюминиево-кремниевой эвтектики (сплав Al-12 мас.% Si), полученной в условиях ускоренного охлаждения при литье на полированную чугунную плиту. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа (Приложение А) в этом случае регистрируются метастабильные химические соединения разного стехиометрического состава. Этот результат свидетельствует о том, что сплав находится в неравновесном состоянии с высоким уровнем термических напряжений за счет ускоренного теплоотвода чугунной плитой.

Этот факт находит свое отражение в характере зависимости термо ЭДС (рисунок 3.11). Кривая принципиальным образом отличается от соответствующей кривой, полученной для эвтектики, находящейся в более равновесном состоянии (рисунок 3.10). Прежде всего, в ней отсутствуют оба участка  $E \approx aT + bT^2$  с линейной и параболической зависимостями. Кроме того, четко выделяются две температурные области (60-125°C) и (175-250°C), где наблюдается резкое снижение величины контактной разности потенциалов. Такая ситуация характерна для химических соединений с сильной ионной связью и снижением доли коллективизированных электронов, которые участвуют в образовании контактной разности потенциалов.

Об этом же свидетельствуют более низкие значения термо ЭДС по сравнению с более равновесным, отожженным состоянием сплава (рисунки 3.11 и 3.10). Наличие двух зон минимальных значений контактной разности потенциалов, можно связать с распадом обнаруженных химических соединений  $Al_7Si$  и  $Al_{14}Si$  (Приложение А) и увеличением доли металлической связи и, соответственно, числа коллективизированных электронов. Тем не менее, даже



после нагрева до примерно 300°C уровень значений контактной разности потенциалов остается очень низким – 7,8 мВ по сравнению с 24 мВ для эвтектики, находящейся в отожженном (равновесном) состоянии.

### 3.3 Диффузионные процессы в конденсированных системах

Известно [27-29 и др.], что алюминиево-кремниевые сплавы получают путем растворения высокотемпературного кремния ( $T_{пл} \approx 1415^\circ\text{C}$ ) в расплаве алюминия. В зависимости от температуры нагрева расплава и времени выдержки возможно образования сплавов разного состава, структуры и свойств [16, 17, 47, 48 и др.]. В работе [22] сформулированы представления об общности механизмов плавления и растворения, основу которых составляет диффузия. В связи с этим является целесообразным провести комплексные исследования обоих процессов – плавления и растворения компонентов, образующих системы эвтектического типа.

Диффузия (от лат. – распространение, растекание) – самопроизвольное перераспределение атомов или молекул (молекулярная диффузия) или микроскопических частиц (броуновское движение) в газах, жидкостях или твердых телах [57-60]. В результате диффузии происходит перенос вещества, выравнивание плотностей или устанавливается равномерное (однородное) распределения концентраций частиц этих веществ [58, 59]. Диффузия играет определяющую роль при фазовых превращениях разного типа, в том числе при кристаллизации с изменением фазового состояния системы «расплав→твердое тело».

Диффузионные процессы, протекающие в твердых телах, подразделяются на самодиффузию и гетеродиффузию. В зависимости от путей миграции атомов различают объемную диффузию (в глубине решеток), диффузию вдоль граней кристаллов (по «внутренним поверхностям» тела) и поверхностную диффузию [59].

Существует два состояния диффузионного потока: стационарное и нестационарное. При стационарном состоянии концентрация диффузионного агента в любой данной точке не меняется во времени, и в каждый данный элементарный объем в единицу времени приходят такое же количество вещества, сколько покидает его:

$$D (\text{div grad}) C=0, \quad (4)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{сек}$ ;

$C$  – концентрация диффузионного агента в диффузионной среде.

Важнейшей величиной, определяющей скорость диффузии, является коэффициент диффузии  $D$ . Коэффициент диффузии выражает количество вещества, диффундирующего в единицу времени через единицу площади диффузионного слоя при градиенте концентрации, равном единице. Значение  $D$  зависит от свойств диффундирующего агента и диффузионной среды,

направления потока и условий диффузии (температуры, концентрации диффундирующего агента и т.п.).

Считается, что растворение твердого металла в жидком металле осуществляется путем перехода атомов с поверхности твердой фазы в жидкую фазу и диффузионного отвода их в расплав от межфазной границы [59, 60]. В соответствии с этим предположением, возможно, что при взаимодействии твердого металла с жидким новые фазы могут образовываться путём кристаллизации из жидкости (расплава) либо в результате химической реакции компонентов на межфазной границе. По мнению автора [60], растворение твердого металла в жидком происходит за счет диффузии атомов растворителя из жидкой фазы в твердую фазу до образования в приграничном слое твердых растворов (либо интерметаллидов). Обязательным условием его реализации является наличие определенного градиента концентраций, который позволяет им переходить в жидкость путем плавления.

### **3.3.1 Структурообразование и свойства продуктов взаимодействия в системе «алюминиевый расплав + кристаллический кремний»**

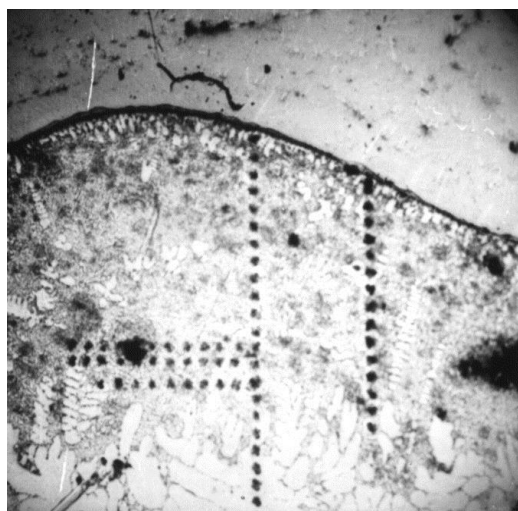
Для исследования диффузионных процессов в зоне взаимодействия при контакте «твердое → жидкое» в качестве твердого компонента использовался кремний марки Кр00, а в качестве жидкого – алюминий марки А99. Плавки производились в лабораторной печи сопротивления SNOL 7,2/1100, в графитовых тиглях. Контроль температуры осуществлялся хромель-алюмелевой термопарой. Температура нагрева равна 750°C. Время выдержки составляло 5 и 10 минут. Охлаждение производилось в печи (медленное охлаждение) и на воздухе (ускоренное охлаждение).

На рисунке 3.12 приведена схема нанесения отпечатков микротвердости вдоль зоны растворения (а). На определенных расстояниях от границы контакта с кремнием наносилось до 30 отпечатков для повышения надежности результатов измерения. На рисунке 3.12б приведена мозаика микроструктур зоны растворения от твердого кремния до чистого алюминия при температуре 750°C при времени выдержки, равном 10 минутам при медленном охлаждении.

Установлено, что при данных условиях эксперимента кремний полностью растворился в расплаве алюминия и в чистом виде его кристаллы не выявляются. Образующаяся микроструктура представляет собой хорошо развитые дендриты алюминиевой фазы, между ветвями которых располагается механическая смесь из твердого раствора алюминия и игольчатых кристаллов эвтектического кремния (рисунк 3.12в).

По мере удаления от границы твердого кремния дендриты алюминиевой фазы увеличиваются в своих размерах, снижается степень их разветвления, уменьшается площадь междендритных прослоек и, соответственно, количество эвтектики. При больших увеличениях хорошо видно, что микроструктура эвтектики имеет типичную морфологию, характерную для охлаждения на

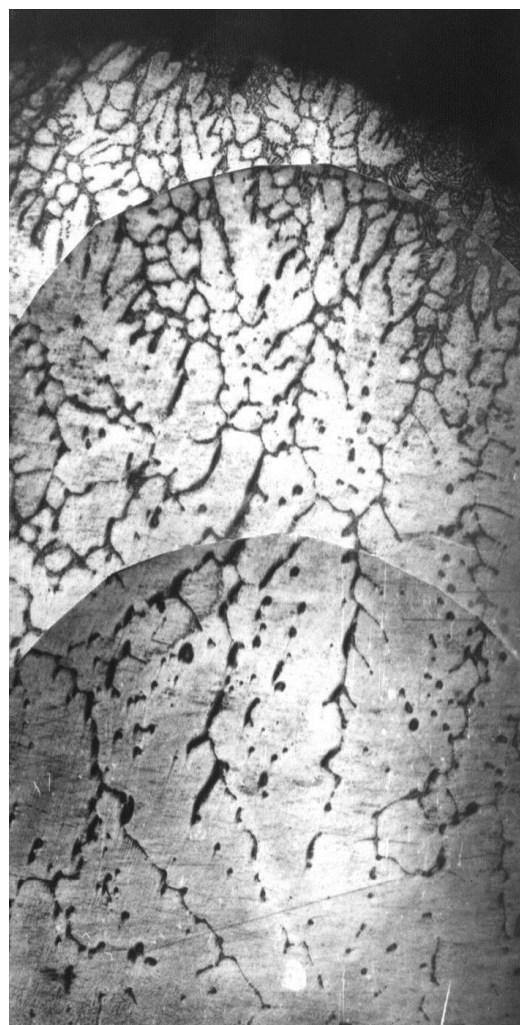
воздухе и представляет собой механическую смесь алюминиевой и кремневой фаз (рисунок 3.12в).



а



б



в

Рисунок 3.12 – Схема нанесения отпечатков (а -  $\times 50$ ), мозаика микроструктур зоны растворения при 10-ти минутной выдержке (б -  $\times 200$ ) и микроструктура междендритного пространства (в -  $\times 500$ )

Для более подробного исследования влияния временного фактора на процессы структурообразования время выдержки снижено с 10-ти до 3-х минут. Получены следующие результаты:

- 1) кристаллический кремний также полностью растворился в алюминиевом расплаве;
- 2) реакционная зона полностью охватывает весь объем образца.

Отсюда следует, что время взаимодействия намного меньше, а скорость растворения кремния намного выше, чем обеспечивают условия эксперимента. Принципиальное отличие в обоих случаях (10-ти и 3-х минутная выдержка) состоит в морфологии образующейся микроструктуры. (рисунок 3.13).

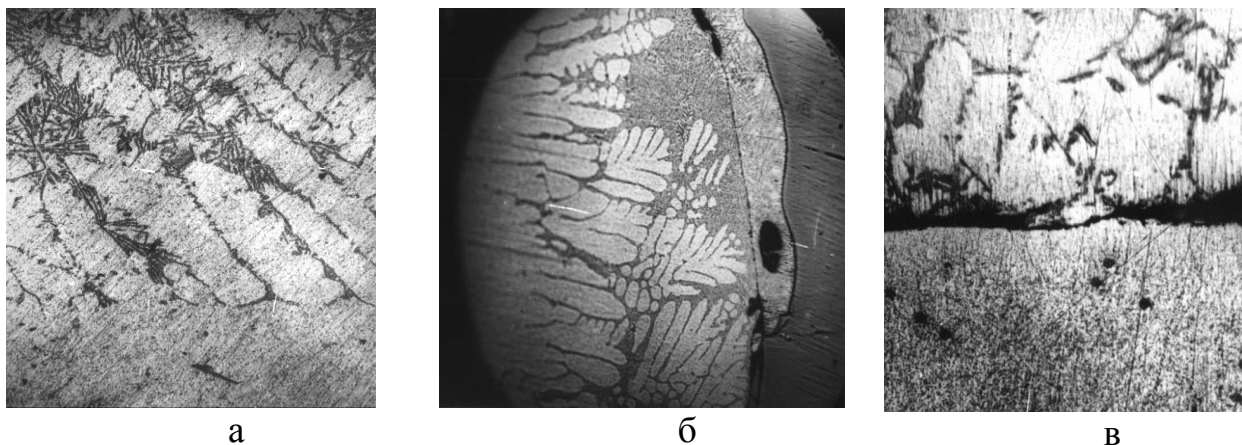


Рисунок 3.13 – Микроструктура зоны растворения при температуре 750°C и времени выдержки 3 минуты при медленном охлаждении (а - $\times 320$ ) и ускоренном охлаждении (б - $\times 200$ , в - $\times 500$ )

1) существуют области, в которых дендритная структура практически не сформировалась (рисунок 3.13а нижняя часть снимка);

2) присутствуют не растворившиеся кристаллы кремния, т.е. для полного растворения 3-х минутной выдержки оказалось недостаточно;

3) дендриты имеют меньшие размеры и более раздроблены. Чем при 10-ти минутной выдержке;

4) количество дендритов, размеры которых сопоставимы с протяженностью реакционной зоны гораздо меньше, т.е. условия их образования менее благоприятны;

5) все морфологические особенности микроструктуры обусловлены различиями в состоянии реакционной зоны и кинетикой развития процессов диффузии и растворения.

Особенностью образованной дендритной структуры является тот факт, что отдельные дендриты имеют очень большую величину осей первого порядка. В некоторых случаях такой дендрит распространяется на все реакционную зону твердо-жидкого состояния (рисунок 3.13б), что хорошо декорируется междендритными прослойками из-за сильного контраста плавления. Области, в которых образовались самые протяженные дендриты, в работе [61] авторами были названы «каналами быстрой диффузии». До настоящего времени единого мнения на природу и происхождение этих зон («каналов») в научной литературе не пока сформировалось. При этом наблюдается четкая тенденция увеличения размеров дендритов и уменьшения площади, занятой эвтектической смесью фаз, соответственно. Образующаяся последовательность структур характерна для доэвтектических составов с увеличивающейся долей алюминиевой фазы.

На рисунках 3.14 и 3.15 приведены результаты измерения микротвердости вдоль всей зоны, где произошло взаимодействие твердого кремния с расплавом алюминия при разных временах выдержки – 3 и 10 минут. Установлено, что за время выдержки при 750°C в течение 10 минут кремний

полностью растворился в жидком алюминии, а реакционная зона составляет около 285 мкм. При 3-х минутной выдержке полного растворения кремния не произошло, и протяженность реакционной зоны уменьшилась до 270 мкм (рисунок 3.15). Следовательно, используемое количество кремния не превышает предельной растворимости в жидком алюминии при данной температуре. При кратковременной выдержке времени оказалось недостаточно для полного растворения кремния. При визуальном наблюдении при 3-х минутной выдержке незначительное количество кремния сохранилось, но при металлографическом исследовании в центре образца он практически не выявляется.

Из рисунков 3.14 и 3.15 следует, что в обоих случаях наблюдается четкая тенденция уменьшения микротвердости от центра образца к периферии, где после кристаллизации регистрируется практически чистый алюминий (пунктирная кривая), а доля эвтектики очень мала. В целом же график изменения  $H_{\mu}$  представляет собой осциллирующую кривую с чередованием максимумов и минимумов относительно генеральной зависимости (пунктирная кривая). Показало, что величина  $H_{\mu}$  для алюминиевой области в обоих случаях составляет около 300 МПа. У продуктов реакционной зоны, представляющих собой смесь первичных дендритов алюминиевого твердого раствора и эвтектики, наоборот, имеет место большой разброс измеренных значений твердости (рисунок 3.14 и 3.15). Их величина изменяется от  $\approx 320-340$  МПа до  $\approx 600-620$  МПа при фоновом значении около 400-420 МПа.

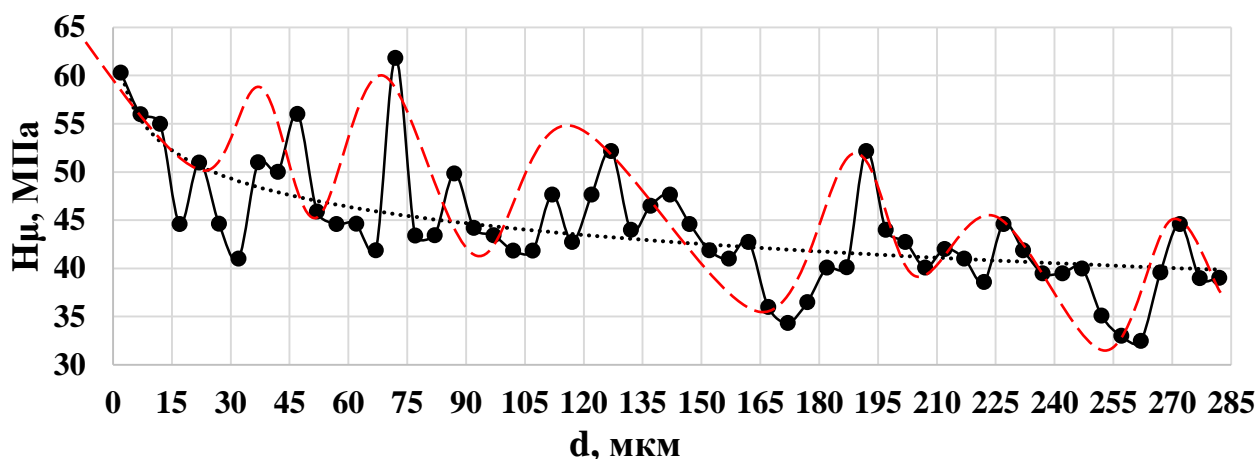


Рисунок 3.14 – график изменения микротвердости образца термообработанного при 750°C и временем выдержки 10 мин., измеренного от поверхности контакта к краю

При этом минимальные значения  $H_{\mu}$  с большой степенью вероятности принадлежат алюминиевому твердому раствору, а максимальные – эвтектической смеси с разным соотношением алюминиевой и кремниевой фаз. Более высокая твердость эвтектики складывается из твердости алюминиевой и кремниевой составляющих механической смеси и обусловлена наличием в ней очень твердого кремния. Тенденция снижения величины  $H_{\mu}$  от центра образца к

периферии связана с меньшей легированностью алюминиевой фазы. Об этом же свидетельствуют данные по изменению микротвердости, а именно: при выдержке в течение 3-х минут в центре образца она имеет меньшие значения, чем при 10-ти минутной выдержке (см. рисунки 3.14 и 3.15). Другими словами, наличие не растворившихся кристаллов кремния в виде самостоятельной фазы является основной причиной его пониженной концентрации в алюминиевом твердом растворе.

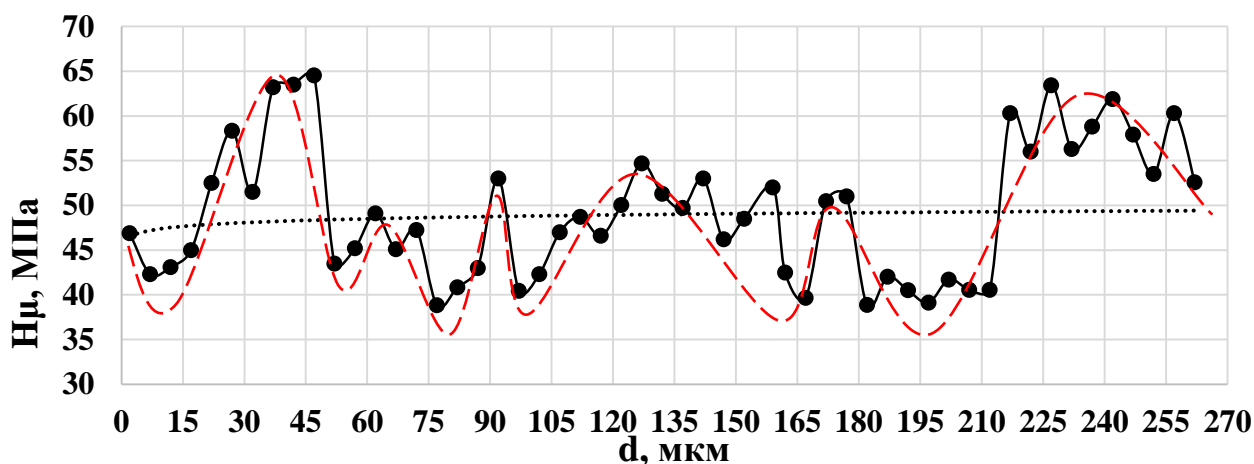


Рисунок 3.15 – График изменения твёрдости образца, обработанного при 750°С, время выдержки 3 мин., от поверхности контакта к его краю

На рисунке 3.16 приведены результаты по измерению микротвердости в реакционной зоне системы «кристаллический кремний + алюминиевый расплав» при температуре 750°С, выдержке в течение 10 минут после ускоренного охлаждения на воздухе. Показано, что при ускоренном охлаждении протяженность реакционной зоны сократилась более чем в два раза, с примерно 270-285 до 110 мкм. В то же время численные значения микротвердости в общем остались примерно на том же уровне, что и при медленном охлаждении. Однако в центральной части образца величина  $H_{ц}$  повысилась примерно на 10%, что может быть связано с более неравновесным состоянием продуктов реакции между твердым кремнием и жидким алюминием. Кроме того, в этом случае возникают более сильные термические напряжения, повышающие фоновые значения микротвердости.

Оценка средних значений микротвердости в разных структурных составляющих зоны растворения показала (рисунок 3.16), что эвтектики в средней части реакционной зоны составляет примерно 58,8 МПа. Вблизи контакта кремния и алюминиевого расплава – около 61,8 МПа, твёрдость в дендритах составила 49,8 МПа. Самой мягкой фазовой составляющей является практически чистый алюминий (29,69 МПа), который расположен на периферии реакционной зоны. Полученный результат показывает, что используемое количество кремния недостаточно для его равномерного распределения по всему объему образца.

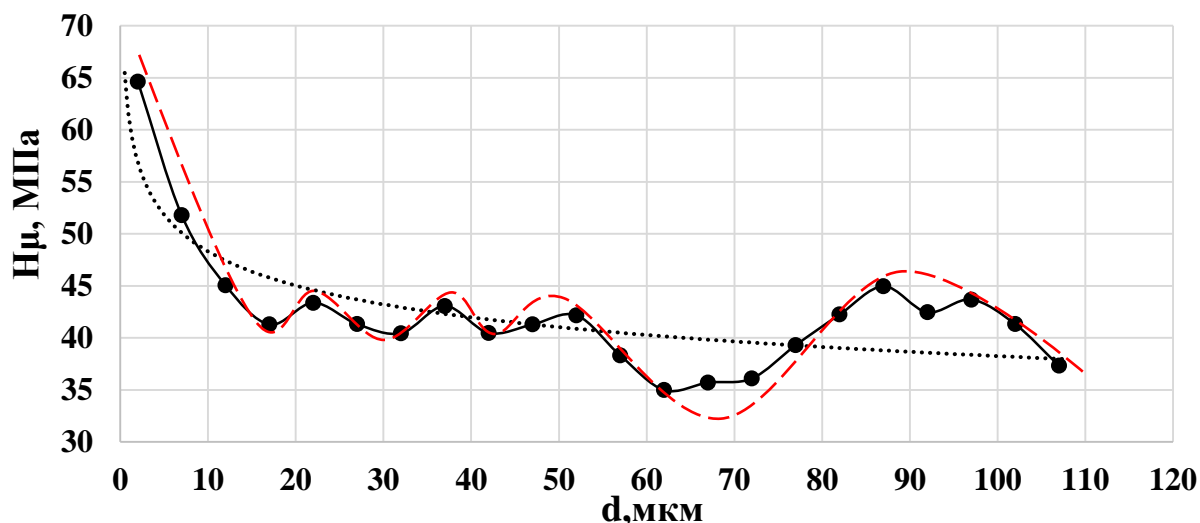


Рисунок 3.16 – Изменение твердости алюминиевой матрицы от поверхности контакта к её краю, образца со временем выдержки 10 минут при 750 °С.

Обработка и анализ кривых изменения микротвердости в зависимости от расстояния от центра взаимодействия кремния с расплавом алюминия показывает, что в распределении экспериментальных точек прослеживается определенная закономерность, которая может быть описана волновой функцией с переменной длиной волны (рисунки 3.14-3.16, осциллирующая кривая без экспериментальных точек). На рисунке 3.14 теоретическая кривая состоит из системы трех синусоид с соотношением длин волн 30:60:120. Примерно эти же соотношения проявляются и при меньшем времени взаимодействия – 3 минуты по сравнению с 10-ти минутами (рисунок 3.15). При ускоренном охлаждении обнаруживаются более коротковолновые моды растворения 15:36:45:60.

На основании полученных результатов можно предположить, что реакционные процессы между кристаллическим кремнием и жидким алюминием имеют волновую природу. При этом фронт растворения кремния в алюминиевом твердом растворе имеет дискретный характер. Другими словами, идет определенное концентрационное накопление кремния до максимальных значений, после чего его концентрация снижается, далее снова возрастает, изменяясь по осциллирующей кривой (рисунки 3.14-3.16). В процессе и после кристаллизации эта закономерность сохраняется, что позволяет предположить, что оба процесса взаимосвязаны и подчиняются одному и тому же закону.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема улучшения структуры и свойств сплавов системы Al-Si, несмотря на большой объем работ в этом направлении, до сих пор полностью не решена. Главная причина заключается в природе основного легирующего элемента – кремния, который одновременно повышает и снижает свойства силуминов. К положительным качествам его влияния, согласно [27-29], относятся следующие:

1) Увеличивает литейные свойства алюминия, который обладает очень низкой жидкотекучестью и без принудительной заливки (центробежное литье, литье под давлением или вакуумное литье) получить отливку удовлетворительного качества практически невозможно.

2) Повышает жаропрочные свойства и не сильно снижает температуру эвтектической кристаллизации ( $577^{\circ}\text{C}$ ) по сравнению с чистым алюминием ( $660^{\circ}\text{C}$ ) в отличие от других легирующих элементов – магния ( $450^{\circ}\text{C}$ ), меди ( $548^{\circ}\text{C}$ ), цинка ( $382^{\circ}\text{C}$ ).

3) Является сильным упрочнителем для алюминия, так как имеет более высокий модуль упругости (110000 МПа), у алюминия – около 70000 МПа, другой тип кристаллической решетки (типа алмаза с периодом 5,4307 ангстрем, у алюминия ГЦК 4,0414), валентность (4 вместо 3) и сильно различающиеся размеры атома (1,43 и 1,29 ангстрем, соответственно).

4) Не повышает плотность отливок в отличие от меди ( $8,9 \text{ г/см}^3$ ), цинка ( $7,2 \text{ г/см}^3$ ) и марганца ( $7,5 \text{ г/см}^3$ ), так его плотность мало отличается от плотности алюминия ( $2,3 \text{ г/см}^3$  и  $2,7 \text{ г/см}^3$ ), соответственно.

Отрицательное влияние кремния на силумины состоит в следующем:

1) При взаимодействии с алюминием образует специфический класс структур «китайские письма», где выделяется в виде игольчатых хрупких кристаллов, которые являются концентратами напряжений и приводят к хрупкому разрушению.

2) Из-за практически вертикальной линии предельной растворимости алюминиево-кремниевые сплавы не упрочняются с помощью термической обработки – закалки и последующего старения [46].

3) Основным механизмом упрочнения является увеличение содержания кремния много выше эвтектического (до 21,0 и 25,0%), что приводит к образованию грубых полиэдров практически чистого кремния, которые склонны к кремниевой ликвации и неоднородности состава отливок.

4) Морфология кремниевых кристаллов из-за сильной ковалентной связи является исключительно устойчивой и слабо разрушается при разных видах внешнего и внутреннего воздействия.

Для соблюдения баланса между положительным и отрицательным влиянием кремния необходимо найти способы и приемы его устойчивого диспергирования. В работе показано, что это возможно благодаря влиянию на два базовых процесса образования сплава:

- закономерности (ход) кристаллизации алюминиево-кремниевых сплавов



на стадии растворения кремния в алюминиевом расплаве путем температурно-временной обработки;

- условия структурообразования метастабильных фаз, которые обеспечат повышенное упрочнение силуминов без их охрупчивания.

При выполнении работы получены следующие результаты:

1) Обнаружено, что в условиях неравновесной кристаллизации при скоростях охлаждения, приближенных к производственным, регистрируется большое количество дополнительных рентгеновских линий, которые отсутствуют при стандартных методах рентгеноструктурного анализа. Эти линии группируются при определенных углах отражения и накладываются друг на друга, что указывает на близость периодов кристаллической решетки и, соответственно, состава. При этом они являются достаточно устойчивыми и сохраняются продолжительное время.

2) Рассчитан средний химический состав зарегистрированных метастабильных фаз и установлено, что они представляют собой химические соединения разной стехиометрии, соответствующей как эвтектической, так и до- и заэвтектической концентрации кремния. При этом они существуют одновременно в эвтектическом и заэвтектических силуминах. Кроме того, во всех исследованных сплавах (12, 18 и 21% Si) присутствует фаза эквиатомного состава  $AlSi$ , происхождение которой на основании существующих моделей пока трудно объяснить.

3) Показано, что при нанесении состава данных химических соединений на диаграмму состояния системы Al-Si, при понижении температуры в области жидкого состояния происходит поэтапный переход между ними с пересечением обеих ветвей линии ликвидуса. При этом наблюдается пересыщение образующихся фаз одним из компонентов, что инициирует последующий распад. Такая схема выделения фаз находится в хорошем соответствии с осциллирующим характером эвтектической кристаллизации, который был предложен автором работы [16].

4) Установлено, что при фазо- и структурообразовании в процессе кристаллизации образуются неравновесные структурные составляющие в виде первичного кремния в эвтектическом и дендритов алюминиевого твердого раствора в заэвтектических силуминах. Измерение микротвердости исследованных сплавов показало, что гистограмма распределения полученных отпечатков характеризуется большим разбросом значений и наличием на ней нескольких локальных максимумов микротвердости. Этот результат хорошо согласуется с данными рентгенографического анализа. При этом эвтектический силумин в отожженном состоянии имеет более низкую твердость по сравнению с быстро охлажденным силумином, в котором присутствуют метастабильные фазы.

5) Показано, что температурная зависимость и величина контактной разности потенциалов в охлажденных по разным режимам образцах эвтектического силумина принципиально отличаются между собой. В быстро закристаллизованных сплавах кривая зависимости термо ЭДС от температуры

изменяется по осциллирующей кривой с чередованием областей повышенных и пониженных значений. Эти результаты свидетельствуют о существовании в области определенных температур структурных или фазовых превращений, которые могут привести при нагружении к развитию деформационного старения с последующим упрочнением алюминиево-кремниевого сплава.

6) Получены графики изменения микротвердости в зоне растворения твердого кремния в алюминиевом расплаве при температуре  $750^{\circ}\text{C}$  в зависимости от времени и скорости охлаждения. Показано, что процесс растворения имеет кинетический характер и при увеличении времени выдержки происходит полное или частичное взаимодействие между твердым кремнием и жидким алюминием. При этом, чем длительнее взаимодействие, тем протяженнее зона растворения, хотя разница между ними не так значительна при трехкратном уменьшении выдержки. В тоже время при одной и той же выдержке повышение скорости охлаждения приводит к сокращению реакционной зоны и снижению микротвердости продуктов взаимодействия.

7) Установлено, что кривая изменения микротвердости в зависимости от расстояния от границы контакта с твердым кремнием описывается осциллирующей кривой при общем снижении фоновых значений. При этом произошло полное растворение кремния с образованием областей с до- и заэвтектическим составом. Аппроксимация полученных кривых синусоидальной зависимостью позволяет предположить, что растворение компонентов относится к волновым процессам с наличием нескольких длин волн или стадий. Этот результат открывает перспективы управления процессами кристаллизации и структурообразования путем наложения на расплав волн определенной длины и интенсивности в каждом конкретном случае.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Данилов В.И. Строение и кристаллизация жидкости. Киев: Изд-во АН УССР, 1950. – 260 с.
- 2 Жидкие металлы и их затвердевание. /Пер. с англ. М.: Metallurgizdat, 1962. – 327 с.
- 3 Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей. М.: Высшая школа, 1971. – 256 с.
- 4 Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов. /Пер. с англ. М.: Metallurgiya, 1972. – 247 с.
- 5 Марч Н.Г. Жидкие металлы. /Пер. с англ. М.: Metallurgiya, 1972. – 127 с.
- 6 Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М., «Мир», 1970. – 419 с.
- 7 Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов. М.: Metallurgiya, 1978. – 312 с.
- 8 Григорович В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М.: Наука, 1970. – 291 с.
- 9 Глазов В. М., Чижевская С. И., Глаголева Н. Н. Жидкие полупроводники. М.: «Наука», 1967. – 245 с.
- 10 Филиппов Е.С. О возможном механизме и последовательности возникновения структурных превращений в жидких олове, галлии и индии. //Известия Высших учебных заведений. Черная металлургия, №9 – 1973 – С. 124-129.
- 11 Филиппов Е.С. Теория жидких металлов, основанная на представлении сфер взаимодействия. //Известия Высших учебных заведений. Черная металлургия, 1974, №7. – С. 101-110.
- 12 Белащенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970. – 399 с.
- 13 Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.-Л. Изд.-во АН СССР. 1945. – 423 с.
- 14 Филиппов Е.С. Теоретическое обоснование строения и структуры жидких металлов. //Известия Высших учебных заведений. Черная металлургия, 1976, 311. – С. 115-122.
- 15 Гевелинг М.В. О природе эвтектики. //Известия АН СССР. Сер. физ.-хим. анализа, 1936, №9. – С. 63-70.
- 16 Пресняков А. А., Дегтярева А. С, Аубакирова Р. К., Жумартбаева Т. В. Металлические расплавы, их затвердевание и кристаллизация. — Алматы: Гылым, 1994. – 208 с.
- 17 Дегтярева А.С., Джанысбаева Т.А., Аубакиров Е.Г., Хафизов Е.Б., Ходарева Т.А. Структурные уровни металлических расплавов. //Цветные металлы, 2006, №1. – С. 83-87.

18 Мазур А.В., Мазур В.И. Влияние температурной обработки расплава на образование и распад метастабильных фаз при затвердевании эвтектического силумина. //Расплавы, 1990, №3. – С.71-79.

19 Мазур В.И., Капустникова С.В., Шпортко А.Ю., Бондарев С.В. Управление качеством силуминового литья с помощью термовременной обработки расплавов. //Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні, 2012, №2. – С. 47- 49.

20 Шахназаров К.Ю. Признаки промежуточных фаз в системах Al-Si, Fe-S и Al-Cu. //Вестник МГТУ им. Г.И. Носова, 2016, т.14, №3. – С. 72-77.

21 Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Исследование составов фаз образующихся в системе Bi-Ag-Zn.//Вестник ЮУрГУ, 2011, №14. – С. 8-11.

22 Корниенко Н.Е. I. Природа растворимости и эвтектик, изменение колебательных и электронных состояний и преобразование энергии в растворах и живых организмах. //Физика живого, 2009, т.17, №1. – С. 5-43.

23 Большаков В.И., Воробьев В.М., Кривуша Л.С., Тютерев И.А., Ротт Н.А. О кластерной модели металлических расплавов. //Вестник Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры, 2008, №5. – С 125-137.

24 Толочко Н.К., Андрушевич А.А. Кластерный механизм кристаллизации металлов.//Литье и металлургия, 2013, 2(70). – С. 127-130.

25 Гаврилин В.И. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов. Владимир: Изд-во Владимирского государственного университета. 2000. – с. 260.

26 Селянин И.Ф., Деев В.Б., Цецорина С.А., Приходько О.Г. О механизме кристаллизации металлических расплавов.//Известия ВУЗов. Черная металлургия, 2009, №11. – С.46-48.

27 Смирягин А.П. Промышленные цветные металлы и сплавы. М.: Металлургиздат, 1956. – С. 9-47.

28 Мальцев М.В., Барсукова Т.А., Борин Ф.А. Металлография цветных металлов и сплавов. М.: Металлургиздат, 1960. – С. 9-21.

29 Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972. – 480 с.

30 Мазур А.В., Бондарев С.В. О фазовом составе сплава Al-21,5 масс.% Si при 610°C. //Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні, 2007, №1. – С. 49-52.

31 Пригунова А.Г., Мазур В.И., Таран Ю.Н., Ростовская Л.А., Романова А.В. Исследование структуры жидких сплавов Al-Si. 1. Доэвтектические и эвтектические расплавы. //Металлофизика, 1983, т.5, №1. – С. 88-90.

32 Пригунова А.Г., Мазур В.И., Таран Ю.Н., Ростовская Л.А., Романова А.В. Исследование структуры жидких сплавов Al-Si. 2. Заэвтектические расплавы. //Металлофизика, 1983, т.5, №1. – С. 90-94.

33 Стеценко В.Ю., Ривкин А.И., Гутев А.П., Коновалов Р.В. Модифицирование силуминов мелкокристаллическими алюминиевыми сплавами. //Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого, 2009, №1. – С. 21-24.

34 Никитин В.И. Наследственное влияние мелкокристаллических модификаторов на свойства алюминиевых сплавов. //Литейное производство, 2002, №10. – С. 16-18.

35 Кандалова Е.Г., Никитин К.В. Влияние структурных параметров лигатуры Ti-Al на свойства алюминиевых сплавов. //Литейное производства, 2000, №10. – С. 21-22.

36 Никитин К.В., Кандалова Е.Г. Влияние мелкокристаллической лигатуры Ti-Al на прочность заэвтектического силумина АК21М2,5Н2,5. //Литейное производство, 2000, №10. – С. 12-13.

37 Никитин В.И. Наследственность в литых сплавах. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Машиностроение, 2005. – 476 с.

38 Корягин Ю.Д., Шабуров Н.А. Комбинированная обработка литейных алюминиевых сплавов в жидком и твердом состоянии. // Вестник ЮУрГУ. Серия Metallургия, 2009, в. 13, №36. – С. 51-55.

39 Мазур В.И., Капустникова С.В., Шпортко А.Ю., Бондарев С.В. Управление качеством алюминиевого литья с помощью термовременной обработки расплава. //Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні, 2012, 32. – С. 47-49.

40 Островский О. И., Григорян В. А. О структурных превращениях в металлических расплавах. //Известия ВУЗов. Черная металлургия. 1985, №5. – С. 1-12.

41 Новохатский И. А., Кисунько В. З., Ладьянов В. И. Особенности проявления различных типов структурных превращений в металлических расплавах. // Известия ВУЗов. Черная металлургия. 1985, № 9. – С. 1-9.

42 Базин Ю.А., Замятин В.М., Насыйров А.Я., Емельянов А.В. О структурных превращениях в жидком алюминии //Известия ВУЗов. Черная металлургия, 1985. №5. – С. 28-33.

43 Мазур В.И., Капустникова С.В., Шпортко А.Ю., Бондарев С.В. Структурообразование в сложнолегированных заэвтектических силуминах при центробежном литье. //Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні, 2013, №1. – С. 7-12.

44 Константинова М.В., Гусева Е.А. Формирование структуры сплавов в условиях неравновесной кристаллизации и перекристаллизации. //Вестник ИрГТУ, 2011, №11(58). – С. 164-170.

45 Аникин А.И., Гильманшина Т.Р., Аникина В.И., Ковалева А.А., Бабицкий Н.А., Семушева А.Ю. Влияние жидкой фазы на формирование структуры литого сплава Al-11,7%Si. //Литейное производство, 2016, №1(82). – С. 14-16.

46 Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1962, т. I, II. – 1488 с.

- 47 Кисунько В.З., Новохатский А.И., Мазур В.И., Ладьянов В.И., Бычков Ю.Б. Термоскоростное модифицирование алюминиевых расплавов. //Металлы, 1980, №1. – С. 125-130.
- 48 Таран Ю.Н., Новохатский И.А., Мазур В.И., Ладьянов В.И., Иванцова Н.О. Влияние термоскоростной обработки жидкого сплава АЛ2 на свойства отливок. //Литейное производство, 1985, №7. – С. 8-10.
- 49 Руководство пользователя «ВидеоТест-Металл». Санкт-Петербург: 2004. – С. 54-62.
- 50 Золоторевский В.С. Механические испытания и свойства металлов. М.: Металлургия, 1974. – 305с.
- 51 Бернштейн М.Л., Займовский В.А. Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1978. – 495 с.
- 52 Богомолова Н.А. Практическая металлография. М.: Высшая школа, 1978. – 272 с.
- 53 Вашуль Практическая металлография. /Пер. с нем. М.: Металлургия, 1988. – 320 с.
- 54 Гуляев А.П. Металловедение. М.: Металлургия, 1977. – 647 с.
- 55 Приборы и методы физического металловедения./Пер. с англ. Под ред. Ф. Вейнберга. М.: Мир, 1973, т. 1. – с. 332-420.
- 56 Лившиц В.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1980. – 320 с.
- 57 Зайт В. Диффузия в металлах. М.: Изд-во Иностранная литература, 1958. – 381 с.
- 58 Бокштейн С.З. Строение и свойства металлических сплавов. М.: Металлургия, 1971. – С. 86-140.
- 59 Бокштейн С.З. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. – 248 с.
- 60 Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. – 344 с.
- 61 Паничкин А.В., Карпенюк А.Н., Кшибекова Б.Б. Исследование физико-химического взаимодействия в металлических и неметаллических системах с применением метода «диффузионных пар». //Комплексное использование минерального сырья, 2010, №6. – С.35-38.

## Приложение А

Таблица А.1 – Расчетные параметры для сплава Al-12мас.%Si

Irel	d	2Theta	W	Channel	H
1	2	3	4	5	6
10	4.7465	18.69	0.37	54	211
51	3.8380	23.17	2.07	375	261
29	3.5322	25.21	1.97	521	283
22	3.3294	26.78	1.84	633	300
15	3.2287	27.63	1.50	694	310
12	2.9597	30.20	2.05	878	338
10	2.9124	30.70	2.84	914	343
16	2.8480	31.41	2.00	965	351
10	2.7254	32.86	0.74	1069	367
7	2.6606	33.68	0.95	1128	376
32	2.5628	35.01	1.18	1223	390
29	2.5283	35.51	0.76	1259	396
6	2.4162	37.21	0.47	1384	414
7	2.3010	39.15	0.76	1527	435
13	2.2762	39.59	1.58	1560	439
19	2.2511	40.05	1.55	1594	444
17	2.2388	40.28	1.23	1611	447
17	2.2260	40.52	0.11	1629	449
14	2.1870	41.28	0.84	1685	457
14	2.1012	43.05	0.29	1816	476
13	1.9970	45.41	0.74	1995	501
10	1.9775	45.89	1.08	2031	506
11	1.9599	46.32	0.97	2064	510
11	1.9583	46.36	0.29	2067	511
11	1.9458	46.68	0.39	2091	514
13	1.9283	47.13	1.63	2125	519
17	1.8949	48.01	0.18	2192	528
24	1.8823	48.35	0.08	2218	531
19	1.8656	48.81	0.13	2253	536
21	1.8511	49.22	0.24	2284	540
15	1.8363	49.64	0.11	2316	545
16	1.8098	50.42	0.05	2375	553
17	1.7962	50.83	0.11	2406	557
18	1.7816	51.28	0.29	2440	561
30	1.7117	53.53	0.66	2615	584
34	1.7043	53.78	0.05	2635	587

### Продолжение приложения А

1	2	3	4	5	6
45	1.6801	54.62	0.32	2702	595
13	1.6224	56.74	0.29	2871	616
7	1.5875	58.10	0.32	2980	630
19	1.5586	59.29	0.11	3074	642
14	1.5496	59.67	0.29	3104	645
19	1.5381	60.16	0.13	3143	650
10	1.5186	61.01	0.60	3211	658
13	1.5113	61.34	0.34	3237	662
28	1.4874	62.43	1.26	3324	672
30	1.4836	62.61	0.45	3338	674
98	1.4109	66.24	0.24	3626	709
93	1.3608	69.01	0.13	3830	735

Примечание:

**I-BOND NF** [SPECTRUM PARAMETERS] XRAY\_HVLT=40,  
XRAY\_CRNT=400, XDETECTOR=11CDBZ43, SPCT\_TIME=200  
POS\_DTCTR=34.76, POS\_XTUBE=34.22, POS\_HOLDRL=-0.52, POS\_SAMPL=0



## Продолжение приложения А

Таблица А.2 – Расчетные параметры для определения концентрации кремния в алюминиевом твердом растворе в сплаве Al-18мас.%Si

Irel	d	2Theta	W	Channel	H
1	2	3	4	5	6
11	4.7360	18.74	0.42	57	211
79	4.1145	21.60	2.26	262	243
84	3.8198	23.29	1.55	383	262
31	3.4205	26.05	1.50	581	292
6	3.0017	29.76	1.37	847	333
7	2.9008	30.82	0.21	923	345
16	2.8187	31.74	0.58	989	355
32	2.5530	35.15	0.39	1233	392
8	2.3767	37.85	0.34	1431	421
23	2.2049	40.93	0.18	1659	454
25	2.1132	42.79	0.84	1797	473
10	2.0108	45.08	1.05	1970	497
15	1.9780	45.88	1.00	2030	506
19	1.9536	46.48	1.13	2076	512
13	1.8944	48.02	0.74	2193	528
14	1.8590	49.00	0.29	2267	538
10	1.8067	50.51	1.23	2382	553
13	1.7829	51.24	0.71	2437	561
12	1.7668	51.74	1.23	2475	566
12	1.7293	52.95	1.63	2568	578
16	1.6999	53.93	0.71	2647	588
10	1.6441	55.92	0.16	2806	608
14	1.6178	56.91	0.08	2885	618
11	1.5897	58.02	0.21	2973	629
10	1.5668	58.95	0.26	3047	638
13	1.5484	59.72	0.45	3108	646
9	1.5384	60.14	0.63	3142	650
15	1.5138	61.23	0.68	3228	661
15	1.5013	61.79	0.32	3273	666
20	1.4939	62.13	0.08	3300	669
58	1.4523	64.12	0.11	3458	689
100	1.4095	66.31	0.18	3632	709
84	1.3628	68.90	0.71	3822	734
[SPECTRUM PARAMETERS] XRAY_HVLT=40, XRAY_CRNT=400, XDETECTOR=11CDBZ43, SPCT_TIME=200, POS_DTCTR=34.76, POS_XTUBE=34.22, POS_HOLDTR=-0.66, POS_SAMPL=0					

## Продолжение приложения А

Таблица А.3 – Расчетные параметры для определения концентрации кремния в алюминиевом твердом растворе в сплаве Al-21мас.%Si

Irel	d	2Theta	W	Channel	H
1	2	3	4	5	6
12	4.7430	18.71	0.26	55	211
69	4.1732	21.29	1.73	240	240
83	3.8198	23.29	1.81	383	262
29	3.4717	25.66	1.92	553	288
18	3.1599	28.24	2.00	738	316
9	2.8126	31.81	1.89	994	356
10	2.7712	32.30	3.07	1029	361
32	2.5559	35.11	2.39	1230	391
32	2.5245	35.56	2.68	1263	396
10	2.3430	38.42	1.50	1473	427
12	2.2777	39.57	0.95	1558	439
19	2.2519	40.04	0.92	1593	444
18	2.2288	40.47	0.79	1625	449
15	2.1897	41.23	0.24	1681	457
13	2.1667	41.68	0.18	1715	462
13	2.1435	42.16	1.68	1750	467
12	2.0796	43.52	1.79	1851	481
16	2.0689	43.75	1.50	1869	483
10	2.0237	44.78	1.37	1947	494
10	1.9823	45.77	1.18	2022	504
15	1.9737	45.98	0.92	2038	507
17	1.9218	47.30	0.42	2138	520
10	1.8964	47.97	0.68	2189	527
9	1.8828	48.34	0.26	2217	531
10	1.8637	48.87	0.34	2257	537
6	1.8391	49.57	0.21	2310	544
10	1.8218	50.07	1.13	2348	549
14	1.8094	50.43	1.18	2376	553
17	1.7739	51.52	0.11	2458	564
26	1.7680	51.70	0.26	2472	566
18	1.7184	53.31	0.18	2597	582
14	1.7124	53.51	0.13	2613	584
14	1.6833	54.51	0.76	2693	594
8	1.6695	55.00	0.13	2732	599
11	1.6608	55.31	0.37	2757	602
6	1.6488	55.75	0.24	2792	606

### Продолжение приложения А

1	2	3	4	5	6
16	1.6277	56.54	0.11	2855	614
17	1.6188	56.88	0.26	2882	618
11	1.5875	58.10	0.11	2980	630
15	1.5837	58.26	0.66	2992	631
18	1.5766	58.55	0.11	3015	634
8	1.5652	59.01	0.21	3052	639
13	1.5481	59.73	0.34	3109	646
9	1.5384	60.14	0.29	3142	650
8	1.5189	61.00	0.08	3210	658
25	1.4969	61.99	0.11	3289	668
41	1.4677	63.37	0.74	3398	681
100	1.4143	66.06	0.45	3612	707
86	1.3608	69.01	0.39	3830	735

Примечание:

[SPECTRUM PARAMETERS]

XRAY\_HVLT=40, XRAY\_CRNT=400, XDETECTOR=11CDBZ43,

SPCT\_TIME=200 POS\_DTCTR=34.77, POS\_XTUBE=34.22, POS\_HOLDRL=-  
0.49, POS\_SAMPL=0

## Приложение Б

Таблица Б.1 – Термо ЭДС сплава Al – 12 мас.%Si, находящегося в отожженном состоянии после охлаждения в печи

Температура, mV	Температура, °C	Термо ЭДС, mV	Шкала	Термо ЭДС с учетом шкалы, mV
1	2	3	4	5
1,9	20,0	15,0	30	6,0
2,0	21,1	15,5	30	6,2
2,2	22,1	17,0	30	6,8
2,5	26,3	18,0	30	7,2
3,0	31,6	19,0	30	7,6
3,1	32,6	20,5	30	8,2
3,5	36,8	22,0	30	8,8
4,0	42,1	23,0	30	9,2
4,1	43,2	24,1	30	9,6
4,5	47,4	25,2	30	10,1
5,0	52,6	27,0	30	10,8
5,1	53,7	23,0-31,0	30	11,0
6,0	63,2	30,0	30	12,0
6,5	68,4	27,0-35,0	30	13,0
7,0	73,7	32,0	30	12,8
7,1	74,7	34,0	30	13,6
7,2	75,8	30,0-35,0	30	13,0
7,5	78,9	33,0-40,0	30	16,0
8,0	84,2	37,0	30	14,8
8,2	86,3	39,0	30	15,6
9,0	94,7	40,0	30	16,0
9,5	100,0	42,5	30	17,0
9,9	104,2	43,0	30	17,2
10,0	105,3	44,0	30	17,6
10,5	110,5	43,0	30	17,2
11,0	115,8	40,0	30	16,0
11,5	121,1	45,0	30	18,0
11,9	125,3	45,0	30	18,0

### Продолжение приложения Б

1	2	3	4	5
12,0	126,3	46,0	30	18,6
12,1	127,4	47,0	30	18,8
13,0	136,8	47,1	30	18,8
13,1	137,9	48,0	30	19,2
13,5	142,1	49,0	30	19,6
14,0	147,4	49,1	30	19,6
14,5	152,6	49,5	30	19,8
15,0	157,9	50,0	30	20,0
15,1	158,9	51,5	30	20,6
15,5	163,2	52,0	30	20,8
16,0	168,4	51,0	30	20,4
16,7	175,8	51,0	30	20,4
17,0	178,9	51,0	30	20,4
17,5	184,2	52,0	30	20,8
18,0	189,5	51,0	30	20,4
18,5	194,7	52,0	30	20,8
19,0	200,0	52,1	30	20,8
19,5	205,3	52,0	30	20,8
19,9	209,5	52,5	30	21,0
20,0	210,5	53,0	30	21,2
20,5	215,8	54,0	30	21,6
21,0	221,1	54,0	30	21,6
21,5	226,3	54,5	30	21,8
22,0	231,6	55,0	30	22,0
22,2	233,7	56,0	30	22,4
22,5	236,8	55,0	30	22,0
23,0	242,1	58,0	30	23,2
23,5	247,4	58,5	30	23,4
24,0	252,6	58,0	30	23,2
24,3	255,8	59,0	30	23,6
24,5	257,9	59,0	30	23,6
25,0	263,2	60,0	30	24,0
25,5	268,4	59,0	30	23,6

### Продолжение приложения Б

1	2	3	4	5
25,7	270,5	59,0	30	23,6
26,0	273,7	59,0	30	23,6
26,5	278,9	58,5	30	23,4
27,0	284,2	58,0	30	23,2
27,1	285,3	58,1	30	23,2

## Продолжение приложения Б

Таблица Б.2 – Термо ЭДС сплава Al – 12 мас.%Si, полученного в условиях ускоренного охлаждения

Температура, mV	Температура, °C	Термо ЭДС, mV	Шкала	Термо ЭДС с учетом шкалы, mV
1	2	3	4	5
1,5	15,8	3,0-4,0	15	0,6
1,9	20,0	2,0	15	0,4
1,9	20,2	1,5	15	0,3
2,0	21,1	1,5	15	0,3
2,2	22,1	4,0	15	0,8
2,1	22,4	4,0	15	0,8
3,0	31,6	4,5	15	0,9
3,2	32,6	4,2	15	0,8
3,5	36,8	6,0	15	1,2
4,0	42,1	4,5	15	0,9
4,2	43,2	4,0	15	0,8
5,0	52,6	5,0	15	1,0
6,0	63,2	7,0	15	1,4
6,3	66,3	5,0	15	1,0
6,5	68,4	4,0	15	0,8
7,0	73,7	4,0	15	0,8
7,4	77,9	3,0	15	0,6
7,5	78,9	3,0	15	0,6
8,0	84,2	2,0	15	0,4
8,5	89,5	1,0	15	0,2
9,0	94,7	1,0	15	0,2
11,0	115,8	11,0	15	2,2
12,0	126,3	15,0	15	3,0
12,1	127,4	16,0	15	3,2
12,5	131,6	16,0	15	3,2
12,7	133,7	17,0	15	3,4
13,0	136,8	15,0-18,0	15	3,6
13,5	142,1	20,0	15	4,0

### Продолжение приложения Б

1	2	3	4	5
14,0	147,4	21,0	15	4,2
14,3	150,5	22,0	15	4,4
14,5	152,6	19,0	15	3,8
15,0	157,9	21,0	15	4,2
15,6	164,2	23,0	15	4,6
16,0	168,4	26,0	15	5,2
16,8	176,8	27,0	15	5,4
16,5	173,7	28,0	15	5,6
17,0	178,9	26,0	15	5,2
17,5	184,2	28,0	15	5,6
18,0	189,5	23,0	15	4,6
18,3	192,6	24,0	15	4,8
19,0	200,0	23,5	15	4,7
19,5	205,3	25,0	15	5,0
20,0	210,5	22,0	15	4,4
20,5	215,8	27,0	15	5,4
21,2	223,2	29,0	15	5,8
22,0	231,6	28,0	15	5,6
22,5	236,8	28,0	15	5,6
23,0	242,1	30,0	15	6,0
23,5	247,4	31,0	15	6,2
24,0	252,6	37,0	15	7,4
24,5	257,9	39,0	15	7,8
25,0	263,2	39,0	15	7,8
25,6	269,5	38,0	15	7,6
26,0	273,7	37,5	15	7,5
26,6	280,0	37,0	15	7,4