

PACS numbers: 61.20.Ne, 61.25.Mv, 61.72.Ff, 61.72.Hh, 81.16.Rf, 81.30.Fb, 81.70.Pg

**Концентрационное переохлаждение обработкой расплавов
силуминов импульсным электрическим током,
как перспективный метод получения наноматериалов**

С. С. Петров, С. В. Пригунов*, А. Г. Пригунова**, Д. Н. Ключник***

*Национальная металлургическая академия Украины,
просп. Гагарина, 4,
49605 Днепропетровск, Украина*

**ГП «УкрГипромет»,
набережная В. Ленина, 17,
49600 Днепропетровск, Украина*

***Министерство промышленной политики Украины,
ул. Сурикова, 3,
03035 Киев, Украина*

****УР ООО «Галион-Украина»,
просп. Калинина, 31, оф. 10,
49014 Днепропетровск, Украина*

В работе экспериментально доказано, что в результате жидкофазной обработки силуминов постоянным импульсным электрическим током происходит изменение структуры расплава и значительное измельчение структурных составляющих при затвердевании. Предложено теоретическое обоснование наблюдаемых явлений.

У роботі експериментально доведено, що в результаті рідкофазного оброблення силумінів сталим імпульсним електричним струмом відбувається зміна структури розтопу і значне подрібнення структурних складових при твердінні. Запропоновано теоретичне обґрунтування явищ, що спостерігалися.

As experimentally proved, the liquid-phase treatment of silumins by constant pulse electric current results in transformation of melt structure and significant microstructure refining during solidification. The theoretical aspects of observed effects are discussed.

Ключевые слова: расплав, постоянный импульсный электрический ток, электросопротивление.

(Получено 18 ноября 2011 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1–3] нами установлено, что обработка расплавов силуминов импульсным электрическим током по определенному режиму приводит к изменениям в процессе структурообразования.

Так, методом прерывистой заковки был определен порядок структурных превращений в сплаве Al–8% Si–0,9% Fe (его состав на равновесной диаграмме состояния (рис. 1) обозначен пунктирной линией I). После жидкофазной обработки силумина электрическим током по специально разработанным режимам при кристаллизации в сплаве обнаружены структурные составляющие, характерные для сплава, состав которого на равновесной диаграмме состояния обозначен пунктирной линией II (см. рис. 1). То есть, при воздействии на расплав силумина электрическим током наблюдается явление аналогичное переносу фигуративной точки, определяющей состав сплава на диаграмме состояния, из положения I в положение II (см. рис. 1). Это теоретически соответствует уменьшению перегрева сплава Al–8% Si–0,9% Fe над линией ликвидус в три раза ($\Delta t_o \cong 3\Delta t_n$) при экспериментально наблюдаемом уменьшении линейных размеров структурных составляющих силумина после затвердевания на два порядка. Вероятнее всего, наличие таких эффектов связано с изменением структуры расплава.

Однако прямые подтверждения структурных изменений в расплаве силуминов под влиянием обработки его импульсным электрическим током отсутствуют, что послужило основанием для проведения эксперимента, методика которого изложена ниже.

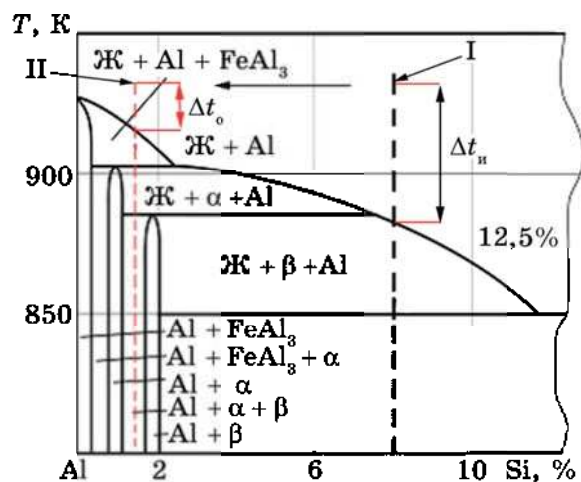


Рис. 1. Фрагмент политермической диаграммы состояния сплава Al–8% Si–0,9% Fe.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве основного метода исследования жидких сплавов выбран метод электросопротивления. Исходили из предположения, что микрогруппировки в расплаве, с точки зрения прохождения через него электрического тока, подобны зонам Гинье–Престона, выявляемые на первых стадиях старения сплавов методом измерения электросопротивления. И те, и другие не имеют межфазной границы, их размеры соизмеримы с длиной волны электрического тока, что обязательно должно отразиться на величине электросопротивления при изменении состава и ближнего порядка атомов в микрогруппировках.

Одновременно с измерениями электросопротивления осуществляли дифференциальный термический анализ. Схема расположения объекта при выполнении эксперимента представлена на рис. 2. Кварцевая трубка 2 помещалась в печь сопротивления 1. В ней на алундовой подложке был жестко зафиксирован исследуемый образец 3 с приваренными к нему алюминиевыми проводами 6. Массивные (в местах сварки) алюминиевые концы обеспечивали надежное измерение электросопротивления образца. В ходе эксперимента термопара 5 измеряла температуру образца, контактируя с ним через оксидную пленку алюминия. Термопара 6 располагалась в непосредственной близости от термопары 5 и выполняла функцию управления контролируемого нагрева–охлаждения, а также выступала в роли электронного эталона.

Измерения электросопротивления образца осуществляли прибо-

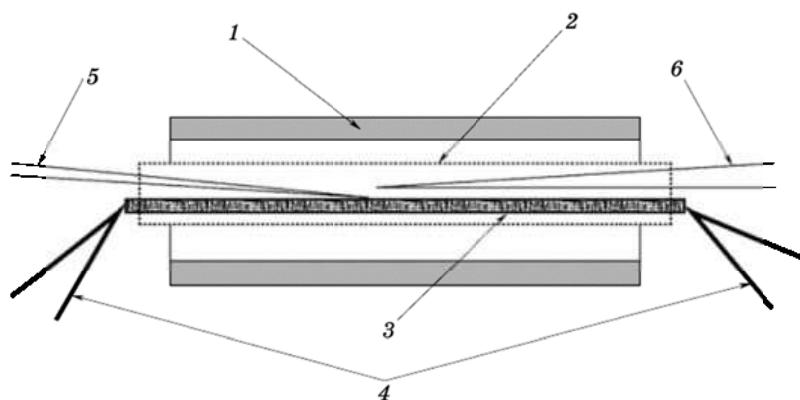


Рис. 2. Схема расположения образца при выполнении эксперимента: 1 — лабораторная печь сопротивления; 2 — кварцевая трубка; 3 — образец, закрепленный на алундовой подложке; 4 — приваренные к образцу алюминиевые контакты; 5 — термопара, измеряющая температуру образца; 6 — управляющая термопара.

ром P4833, включенным в четырехмостовую схему, с точностью до 10^{-5} Ом.

3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБУЖДЕНИЕ

Для проверки степени достоверности получаемых данных и чувствительности используемой методики эксперимента к изменению структуры, исследования выполняли на одном и том же исходном образце. Исходный образец, полученный охлаждением из жидкого состояния со скоростью 80 К/мин, нагревали до заданной температуры, осуществляли выдержку в течение 5–10 мин, фиксировали величину электросопротивления. Затем расплав охлаждали от температуры 1100 К со строго контролируемой скоростью 20 К/мин до полного затвердевания. Твердый образец, структура которого сформировалась при значительно меньшей скорости охлаждения расплава по сравнению со сплавом, охлажденным со скоростью 80 К/мин, вновь нагревали, измеряя электросопротивление в том же интервале температур. Критериями достижения равновесия в системе при заданной температуре являлись неизменность значения электросопротивления во времени и отсутствие движения датчика самописца простой и дифференциальной термопар.

На рисунке 3 приведен фрагмент исследования зависимости величины электросопротивления от температуры при нагреве и охлаждении со скоростью 20 К/мин. Одновременно изучали влияние обработки расплавов импульсным электрическим током.

В ходе представленного эксперимента обработку импульсным электрическим током оптимальной величины осуществляли при двух различных температурах. При обработке в области высоких температур (1090 К) наблюдали незначительное увеличение электросопротивления (см. рис. 3). После охлаждения расплава до 970 К и 10-минутной выдержки для приведения системы к состоянию равновесия вновь воздействовали электрическим током. При этом происходит значительное (свыше 10%) падение электросопротивления, что равносильно его изменению при уменьшении температуры образца в твердом состоянии на величину порядка 200 К.

Наиболее вероятно, что столь сильное падение электросопротивления после жидкофазной обработки постоянным импульсным электрическим током связано с изменением структуры расплава, прежде всего, строения и состава микрогруппировок, в состав которых входит железо [1–3]. Под влиянием обработки расплава электрическим током усиливается электроперенос атомов железа из разупорядоченной зоны к микрогруппировкам. В результате такого массообмена микрогруппировки по составу близкие к интерметаллиду FeSiAl_5 трансформируются в микрогруппировки с ближним порядком атомов, подобным интерметаллиду FeAl_3 . Независимо от изменения

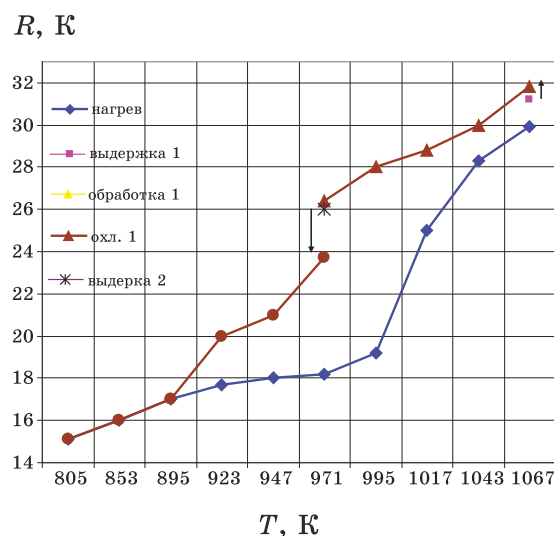


Рис. 3. Изменение электросопротивления ($R \cdot 10^{-4}$ Ом) сплава Al-8%Si-0,9%Fe от температуры при нагреве со скоростью 20 К/мин и после обработки расплава электрическим током.

размера микрогруппировок переход атомов железа из разупорядоченной зоны расплава, которая в наибольшей степени влияет на увеличение электросопротивления расплава, в область, обладающую ближним порядком, несомненно, должно приводить к уменьшению электросопротивления, что и наблюдается на практике.

Дальнейшие исследования касались изучения влияния строения расплава на процессы формирования структуры при охлаждении. Получены графики изменения электросопротивления при охлаждении образца, обработанного в жидком состоянии электрическим током по оптимальному режиму, и без обработки его электрическим током (рис. 4).

Одновременно осуществлялся дифференциальный термический анализ (рис. 5).

Результаты двух независимых методов исследования взаимно подтверждают и дополняют друг друга. Дифференциальный термический анализ более точно указывает на начало и конец затвердевания. Однако дифференциальный термический анализ фиксирует изменение структуры в определенной локальной области образца и менее чувствительно реагирует на увеличение объема твердой составляющей в системе в целом. В то же время изменение электросопротивления образца при постоянно изменяющейся доле твердой фазы в процессе охлаждения расплава является интегральной величиной для всего образца, однако трактовка его результатов более затруднительна.

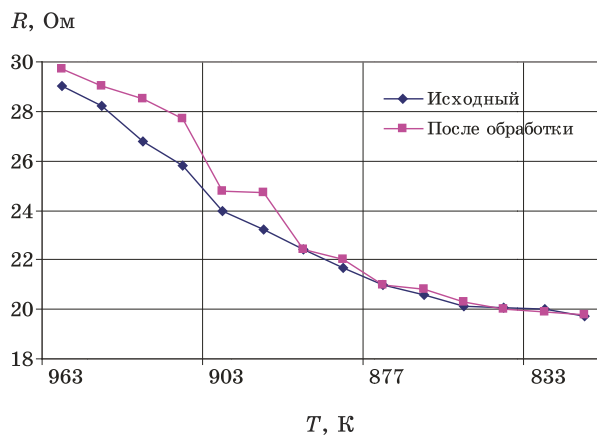


Рис. 4. Изменение электросопротивления ($R \cdot 10^{-4}$ Ом) при охлаждении сплава со скоростью 20 К/мин до и после обработки расплава электрическим током.

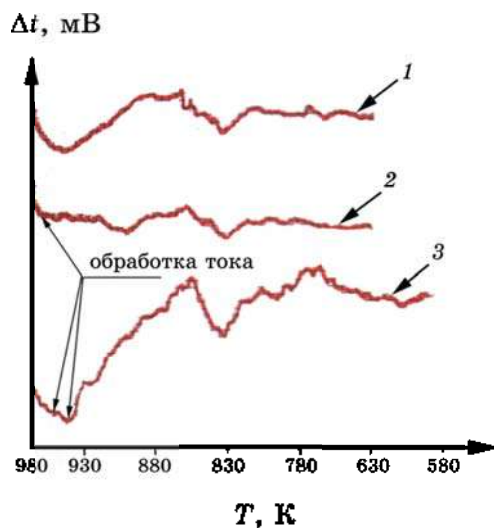


Рис. 5. Кривые дифференциального термического анализа: 1 — исходное состояние; 2 — после обработки расплава импульсным электрическим током; 3 — двойная обработка импульсным электрическим током.

Сопоставляя кривые дифференциального термического анализа 1 и 2 (см. рис. 5), однозначно можно сказать, что начало кристаллизации сплава, обработанного электрическим током, начинается при температуре 905 К, что на 50 К ниже, чем у сплава в исходном состоянии. На эту же величину уменьшается интервал полного затвердевания образца. Это подтверждают данные измерения электросопротивления.

тросопротивления (см. рис. 4). Площадь под кривыми охлаждения ДТА пропорциональна величине теплового эффекта при кристаллизации. Учитывая, что при охлаждении исходного образца она почти в два раза больше, можно предположить, что структура, сформировавшаяся после обработки расплава электрическим током, находится в более неравновесном состоянии.

В результате, наблюдали фракции кремниевых и железосодержащих кристаллов, размер которых более чем на два порядка меньше, чем в исходных сплавах при идентичных условиях охлаждения.

Третья кривая дифференциального термического анализа получена в процессе непрерывного охлаждения расплава, предварительно нагретого до 970 К, а затем двукратно обработанного электрическим током при температурах, указанных на рис. 5. При этом зафиксировано, что при такой обработке импульсным электрическим током имеют место значительные качественные изменения в характере структурных превращений как по сравнению с исходным, так и с образцом, однократно обработанным.

В ходе дальнейших исследований было установлено, что создание определенных циклов изменения частоты импульсов электрического тока при кратковременной обработке, обеспечивает переход расплава в еще более метастабильное состояние, чем в изложенных выше экспериментах. Так, в результате воздействия импульсного электрического тока на заэвтектические силумины (15–18% Si) в жидком состоянии достигается отсутствие первичных кристаллов кремния (рис. 6). При этом наблюдаются структуры, подобные доэвтектическим при достаточно медленном последующем охлаждении — 20 К/мин.

Исследования при помощи растрового электронного микроскопа показали, что основным структурным элементом квазиэвтектического распада являются три плоских дендрита кремня, расположенные под углом 120° по отношению друг к другу, берущие начало от экстроплоскости, которая изменяет направление своего роста. Результатом такого развития кристаллов кремния являются нанометровые размеры их толщины, лежащие в пределах 40–300 нм.

Таким образом, результаты экспериментов свидетельствуют о перспективах рассматриваемого способа обработки для управления структурой силуминов.

4. ВЫВОДЫ

1. Доказано наличие структурного превращения в расплаве силумина при воздействии на него импульсного постоянного электрического тока.
2. Однократная обработка расплава силумина импульсным элект-

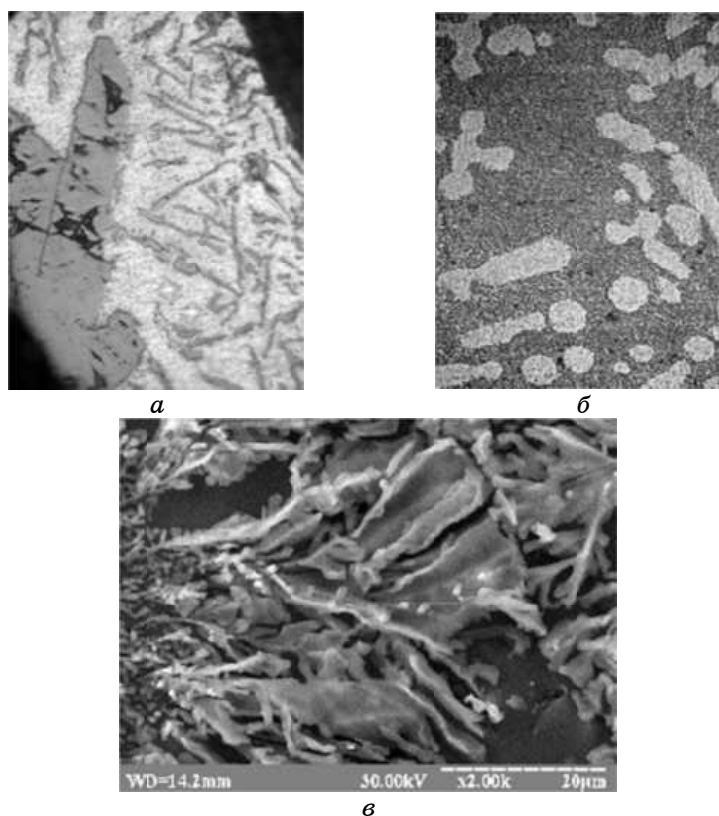


Рис. 6. Микроструктура сплава Al–18%Si после охлаждения со скоростью 20 К/мин: *a* — исходное состояние, $\times 400$; *б* — $\times 400$; *в* — $\times 2000$ — после обработки импульсным электрическим током.

трическим током по определенному режиму способствует концентрическому переохлаждению и уменьшает интервал кристаллизации сплава. Это способствует измельчению структурных составляющих на два порядка, что равносильно увеличению скорости охлаждения от 20 К/мин до 3600°С/мин (почти в 200 раз).

3. Создание циклов изменения частоты импульсов при обработке расплавов силуминов качественно изменяет процесс формирования структуры и позволяет при низкой скорости охлаждения 20 К/мин на относительно массивных образцах получать структуру, основным структурным элементом которой является плоский дендрит кремния, чьи размеры имеют нанометровый порядок. Широкий спектр уменьшения линейных размеров структурных составляющих в 200–3000 раз позволяет использовать обработку расплава, как в традиционных технологиях производства алюминий-кремниевых сплавов, так и в процессах получения наноматериалов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Петров, А. Г. Пригунова, С. В. Пригунов, Д. Н. Ключник, *Металлофиз. новейшие технол.*, **31**, № 8: 1161 (2009).
2. С. С. Петров, А. Г. Пригунова, С. В. Пригунов, *Науковий та інформац. журнал МТОМ*, № 4: 43 (2006).
3. С. С. Петров, А. Г. Пригунова, С. В. Пригунов, *Науковий та інформац. журнал МТОМ*, № 4: 26 (2007).