

# НЕРАВНОВЕСНЫЕ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ АЛЮМИНИЙ-КРЕМНИЙ

М.Р. Садуақас<sup>1</sup>, А.С. Дегтярева<sup>2,3</sup>, Е.Г. Аубакиров<sup>3</sup>, Ф.Р. Султанов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. ал-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, ул. Сатпаева, 22А, Алматы, Казахстан

Дата поступления:

5 Ноября 2019

Принято на печать:

28 Января 2020

Доступно онлайн:

16 Марта 2020

УДК: 669.017.3:536.421.4

## АННОТАЦИЯ

Эвтектическая кристаллизация рассматривается с позиций распада жидкого химического соединения, пересыщенного по отношению к обоим компонентам. Исследованы микроструктура и фазовый состав близэвтектических сплавов после литья и кристаллизации. Предложена схема эвтектической кристаллизации с осциллирующим характером выделения неравновесных интерметаллидных фаз разной стехиометрии, которые не отмечены на диаграмме состояния системы Al-Si.

**Ключевые слова:** диаграммы эвтектического типа, кристаллизация, система алюминий-кремний, неравновесные химические (интерметаллидные) соединения.

## Введение

Сплавы алюминия с кремнием (силумины), содержащие от 4 до 22% Si, составляют значительную часть продукции литейного производства на основе цветных металлов. Это связано с их высокой жидкотекучестью, трещиностойкостью, жаропрочностью и другими технологическими свойствами практически важными для всех существующих способов литья и условий эксплуатации [1, 2].

Концентрация эвтектики в сплаве и закономерности эвтектической кристаллизации, как завершающий этап получения отливок, оказывают значительное влияние на их конечную микроструктуру, дефекты литья, механические и эксплуатационные свойства. Несмотря на большое количество научных исследований [3, 4, 5] и практических разработок в этом направлении, многие вопросы строения диаграммы состояния системы Al-Si и тип образующихся структур остаются дискуссионными.

Кремний вводится в алюминиевые сплавы для их упрочнения и повышения жидкотекучести, которая у алюминия чрезвычайно низкая. В алюминий-кремниевых сплавах кремний [2] находится в алюминиевом твердом растворе ( $\alpha$ -Al) и входит в практически чистом виде в состав эвтектики (Al) + (Si), которая определяет многие свойства сплавов данной системы (в частности, литейные). По этой причине общую концентрацию Si следует подразделить на две части: первая (<1,65%) – Si в алюми-

ниевой матрице (либо в твердом растворе), вторая (11,2% и более) – Si в фазах кристаллизационного происхождения, в основном в форме первичных кристаллов (Si).

Авторы Ляо и Чжан [3] исследовали эвтектическую кристаллизацию в близэвтектических сплавах Al – Si модифицированных бором и стронцием, и пришли к выводу, в немодифицированном сплаве наблюдается двойная эвтектическая структура (грубая и мелкая эвтектика). Грубая эвтектика образуется при температуре выше равновесной температуры эвтектической реакции (577 °С). Грубые эвтектические зерна зарождаются из первичных частицах кремния, мелкая эвтектика растет по механизму совместного роста с кристаллами кремния в виде мелких хлопьев.

Эвтектические и близэвтектические сплавы Al – Si широко используются в литейной промышленности благодаря превосходной стойкости к истиранию и коррозии, низкому коэффициенту теплового расширения и высокому соотношению прочности и массы [6,7]. Эти свойства привели к применению сплавов Al – Si в автомобильной промышленности [3, 4], особенно для блоков цилиндров, головок цилиндров, поршней и клапанных подъемников. В литературе опубликован ряд технических статей о микроструктуре и свойствах при растяжении почти эвтектических сплавов Al – Si с эвтектической модификацией и измельчением зерна и без нее [8]. Механические свойства почти эвтектических и эвтекти-

\*Ответственный автор

E-mail: saduakas.meruert@mail.ru (М. Садуақас).

ческих литейных сплавов Al-Si зависят не только от химического состава, но, что более важно, от таких микроструктурных особенностей, как морфология дендритного  $\alpha$ -Al и других интерметаллидов, присутствующих в микроструктуре. Морфология и размер эвтектического Si, а также фазы осаждения при термообработке также оказывают важное влияние на механические свойства. Объединенные эффекты таких структур несколько сложны.

Теоретической основой работы является концепция, разработанная М.В. Гевелингом [9] и развитая авторами работы [10], согласно которой эвтектика представляет собой жидкое химическое соединение, пересыщенное по отношению к обоим компонентам. При фазовом переходе «жидкость (расплав)  $\rightarrow$  твердое тело (отливка)» это соединение распадается с последовательным выделением целого набора метастабильных фаз, обогащенных одним из компонентов эвтектики.

В качестве объектов исследования использованы эвтектический и близэвтектические сплавы системы алюминий-кремний [11]. Системы эвтектического типа являются оптимальным объектом для изучения процессов, происходящих при кристаллизации, поскольку имеют наиболее протяженную температурную область существования жидкой фазы. Из-за высоких скоростей кристаллизации чистых эвтектик более удобным объектом исследования собственно фазового перехода «расплав  $\rightarrow$  твердое тело» являются сплавы до- и заэвтектического составов, где он развивается в температурном интервале и в течение большего промежутка времени.

В работе исследуются перспективы разработки новых технологий получения литейных сплавов с прогнозируемыми свойствами, основанные на

управлении процессами фазо- и структурообразования при эвтектической кристаллизации в области жидкого и твердожидкого состояния.

Новизна работы заключается в том, что металлические расплавы эвтектических систем представляют собой жидкие химические соединения, которые при охлаждении и последующей кристаллизации распадаются с последовательным выделением промежуточных метастабильных фаз доэвтектического и заэвтектического состава.

## Экспериментальная часть

Объектами исследования являются сплавы эвтектического (12 мас.%) и заэвтектического (18, 21, 25, 29 и 33 мас.%) кремния. В качестве основных компонентов использовались алюминий марки А99 и кремний марки Кр00, который вводился в алюминиевый расплав методом «колокольчика». Плавка шихты велась при температуре 840 °С. Время выдержки расплава после полного растворения кремния составляло 15 мин. В течение выдержки расплав непрерывно перемешивался для получения более однородного состава по объему литейной формы. Далее производилась отливка в толстостенные (толщина 40 мм) чугунные разъемные изложницы диаметром 15 и высотой 30 мм. Флюсом служила смесь из равных пропорций хлоридов натрия и калия.

Для изучения микроструктуры полученных сплавов использовался металлографический микроскоп марки «Neophot-21». Необходимый контраст достигался травлением 0,5%-ным раствором плавиковой кислоты, в соответствии с рекомендациями [12]. Структурно-фазовый анализ проводился с помощью программы «ВидеоТест-Металл»

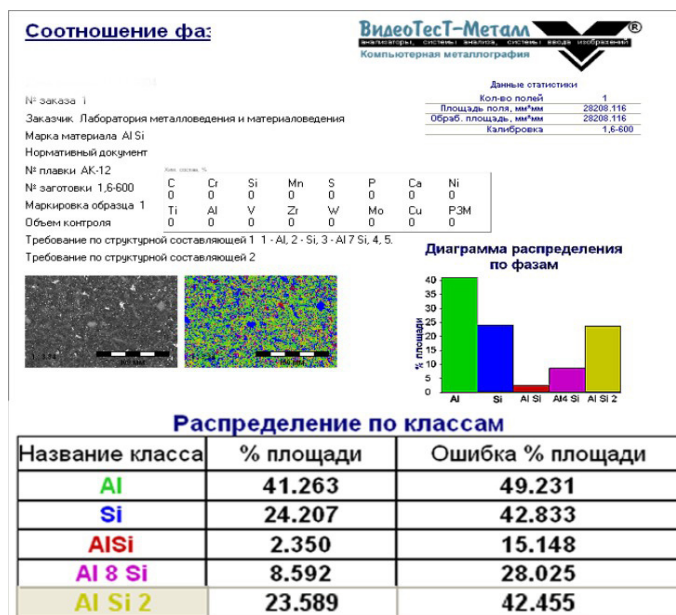


Рис. 1. Бланк-отчет структурно-фазового анализа сплавов Al-Si по программе «ВидеоТест-Металл».

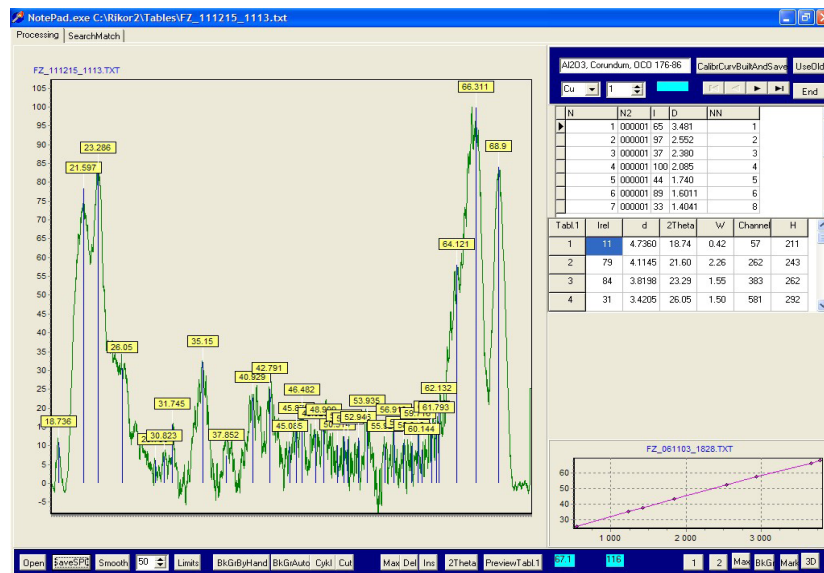


Рис. 2. Типичный вид дифрактограммы эвтектики Al - Si (фазовый состав).

(рисунки 1, 2) по методике «Соотношение фаз», предназначенной для определения фаз в многофазных материалах [13]. Общее количество замеров для каждого из исследованных образцов достигало пяти и более.

## Результаты и их обсуждение

Установлено, что при кристаллизации во всех сплавах регистрируются фазы (химические соединения), не отмеченные на диаграмме состояния [11] и в научно-технической литературе по силуминам не описанные [14-16]. Кристаллы 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. Результаты определения фазового состава приведены в таблице 1. Отсутствие неравновесных фаз при исследовании стандартными методами рентгеноструктурного анализа может означать, что их количество меньше, чем чувствительность методов, а время «жизни» не превышает периода съемки рентгеновского спектра.

В трех из исследованных сплавов с 12, 18 и 21 мас.% кремния обнаружена фаза AlSi с эквиатомным соотношением компонентов. В системах с непрерывным рядом жидких и твердых растворов данная концентрация соответствует инверсии основного компонента сплава [A(B) или B(A)] и характеризуется экстремальным изменением физико-механических свойств. Установлено также, что в структуре опытных сплавов присутствуют фазы, как эвтектического, так до- и заэвтектического составов, например, Al<sub>10</sub>Si и Al<sub>11</sub>Si, Al<sub>9</sub>Si<sub>5</sub>, Al<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> и др. (таблица 1). Даже в самом богатом кремнием сплаве (33 мас.%) обнаружена доэвтектическая Al<sub>14</sub>Si составляющая.

Образование фаз, обогащенных алюминием и кремнием, хорошо согласуется с теоретически предсказанным авторами [10] осциллирующим характером эвтектической кристаллизации.

Схема последовательного (осциллирующего) характера выделения фаз в системе алюминий-кремний приведена на рисунке 3. Штриховыми линиями отмечены отдельные стадии кристаллизации и некоторые из обнаруженных (Al<sub>14</sub>Si, Al<sub>11</sub>Si, Al<sub>10</sub>Si, Al<sub>8</sub>Si, Al<sub>7</sub>Si, Al<sub>28</sub>Si<sub>5</sub>, Al<sub>9</sub>Si<sub>2</sub>, Al<sub>4</sub>Si, Al<sub>3</sub>Si, AlSi и др.) химических соединений разного стехиометрического состава. На фрагменте диаграммы состояния Al-Si, соответствующие химические соединения расположены слева направо. Как правило, фазы, обогащенные кремнием, концентрируются вблизи его первичных кристаллов, которые и «поставляют» данный элемент для начинающегося распада эвтектики. После их выделения жидкость обогащается алюминием, что инициирует выделение богатых алюминием доэвтектических фаз. Далее процесс продолжается по той же схеме до полного завершения распада и кристаллизации металлической жидкости (расплава).

На рисунке 4 приведены разновидности микроструктуры ряда исследованных сплавов. Установлен факт сильной зависимости формы зерен первичного кремния от его содержания в сплаве: в основном они имеют вид неправильных полиэдров разной конфигурации (а, б) или прямоугольников (в). Согласно результатам, полученным по программе «ВидиоТест-Металл» (рис. 1), в непосредственной близости от кристаллов кремния могут располагаться фазы, соответствующие стехиометрическим соединениям заэвтектического – AlSi, эвтектического – Al<sub>8</sub>Si, доэвтектического – Al<sub>10</sub>Si и других составов.

По границам алюминиевых зерен обнаружены включения фаз правильной прямоугольной фор-

Таблица 1

Структурные составляющие и фазовый состав продуктов эвтектической кристаллизации алюминиево-кремниевых сплавов

Состав сплава	Структурные составляющие	Содержание кремния, ат. %*	Содержание алюминия, ат. %*
Al-12мас.%Si	AlSi <sub>3</sub>	50,0	50,0
	Al <sub>7</sub> Si <sub>3</sub>	12,5 (заэвтект.)	87,5
	Al <sub>10</sub> Si <sub>2</sub>	9,0 (доэвтект.)	91,0
Al-18мас.%Si	AlSi <sub>3</sub>	50,0	50,0
	Al <sub>8</sub> Si <sub>2</sub>	12,0 (эвтект.)	88,0
	Al <sub>28</sub> Si <sub>5</sub>	16,0 (заэвтект.)	84,0
	Al <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	17,0 (заэвтект.)	83,0
Al-21мас.%Si	AlSi <sub>3</sub>	50,0	50,0
	Al <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	40,0 (заэвтект.)	60,0
	Al <sub>11</sub> Si <sub>2</sub>	8,3 (доэвтект.)	91,7
Al-25мас.%Si	Al <sub>9</sub> Si <sub>2</sub>	18,2 (заэвтект.)	81,8
	Al <sub>8</sub> Si <sub>2</sub>	12,0 (эвтект.)	88,0
	Al <sub>24</sub> Si <sub>5</sub>	17,0 (заэвтект.)	83,0
Al-29мас.%Si	Al <sub>9</sub> Si <sub>5</sub>	35,7 (заэвтект.)	64,3
	Al <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	20,0 (заэвтект.)	80,0
	Al <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	45,0 (заэвтект.)	55,0
Al-33мас.%Si	AlSi <sub>2</sub>	67,0 (заэвтект.)	33,0
	Al <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	25,0 (заэвтект.)	80,0
	Al <sub>14</sub> Si <sub>2</sub>	6,7 (доэвтект.)	93,3

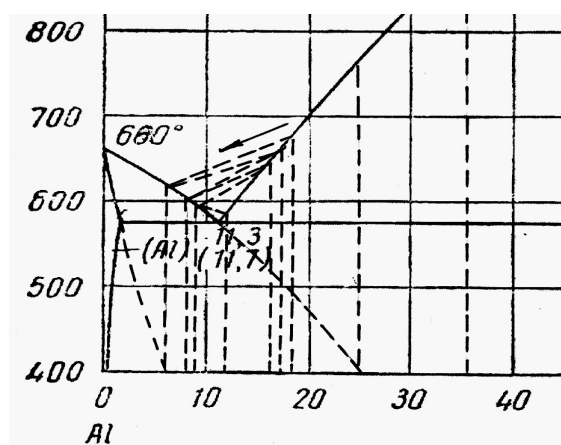
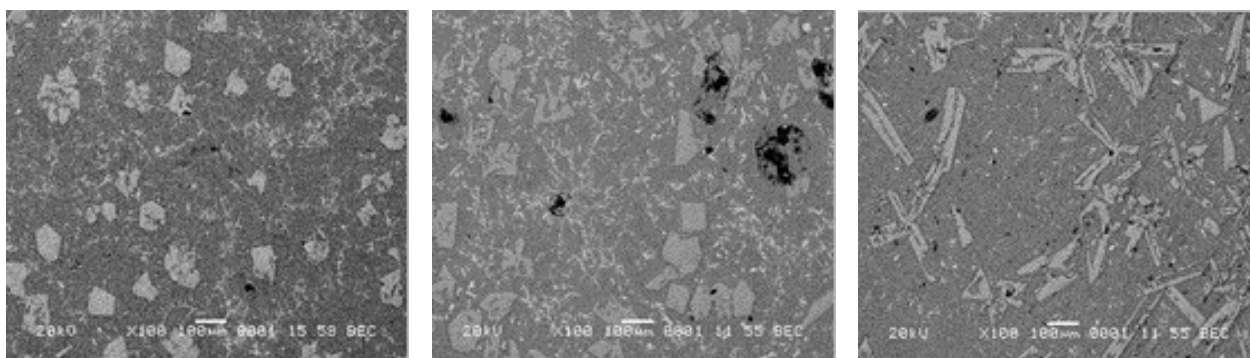


Рис. 3. Схема осциллирующего характера кристаллизации по [10].

мы состава Al<sub>7</sub>Si<sub>3</sub> и дисперсные кристаллы эвтектического состава (Al<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>). На отдельных участках исследуемого шлифа появляются полиэдрические кристаллы с размытыми границами, отвечающие стехиометрическому соединению Al<sub>28</sub>Si<sub>5</sub>. В сплаве Al-33% Si (рис. 4в) обнаружены крупные игольчато-сферолитные и кубооктаэдрические, по терминологии Ю.Т. Тарана [17], выделения кремния вытянутой формы. Кроме того, идентифицированы две мелкодисперсные фазы, отвечающие заэвтектическим составам Al<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> и AlSi<sub>2</sub>.

Существование большого количества метастабильных фаз разной стехиометрии, согласно [10, 18], указывает на более сложное строение металлических расплавов и закономерности эвтектической

кристаллизации. Такой результат вполне ожидаем, поскольку в научно-технической литературе, неоднократно отмечалось аномальное изменение структурно-чувствительных свойств металлических расплавов [19-23 и др.] в области определенных температур. Подобные эффекты, по мнению авторов [22-23], свидетельствуют о протекании в области жидкого состояния структурно-фазовых превращений разной природы. И, хотя эта точка зрения неоднократно высказывалась в научной литературе, она не стала общепринятой и остается дискуссионной до настоящего времени. Аналогичные выводы об образовании и распаде метастабильных фаз при затвердевании эвтектического силумина были сделаны в работе [24-26].



(a) (21 мас.%Si)

(б) (25 мас.%Si)

(в) (33 мас.%Si)

Рис. 4. Основные морфологические типы микроструктуры заэвтектических силуминов разного состава.

## Заключение

Полученные в работе результаты пока косвенно подтверждают факт протекания при эвтектической реакции процессов, в результате которых образуются метастабильные интерметаллидные соединения разного химического состава.

Анализ известных диаграмм эвтектического типа показывает, что состав многих эвтектик может быть выражен достаточно простыми химическими формулами, которые соответствуют химическому соединению. Кроме того, это соединение устойчиво только в области жидкого состояния, а при охлаждении распадается с образованием неравновесных фаз. Управление процессом фазообразования при охлаждении и кристаллизации позволяет получать необходимую структуру и регулировать свойства отливок в определенном направлении.

Таким образом, открываются перспективы разработки новых технологий получения литейных сплавов с прогнозируемыми свойствами.

## Литература

- [1]. M.V. Glazoff, Alexandra V. Khvan, V.S. Zolotarevsky, N.A. Belov, Alan T. Dinsdale, *Casting Aluminum Alloys. Their Physical and Mechanical Metallurgy*, 2nd Edition, Elsevier (2018). <https://doi.org/10.1016/C2015-0-02446-7>
- [2]. V.S. Zolotarevsky, N.A. Belov, M.V. Glazoff, *Casting Aluminum Alloys*, Elsevier, Amsterdam, Tokyo, (2007) 530 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045370-5.X5001-9>
- [3]. H.C. Liao, M. Zhang, J.J. Bi, K. Ding, X. Xi and S.Q. Wu. Eutectic Solidification in Near-eutectic Al-Si Casting Alloys. *Journal of Materials Science & Technology*. Vol 26, Issue 12, [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60006-6](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60006-6).
- [4]. A.M. Mohamed, A.M. Samuel, F.H. Samuel, H.W. Doty. Influence of additives on the microstructure and tensile properties of near-eutectic Al-10.8%Si cast alloy. *Materials and Design*, Volume 30, Issue 10, P. 3943-3957. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.05.042>
- [5]. Wu Yuying, Liu Xiangfa, Bian Xiufan. Effect of boron on the microstructure of near-eutectic Al-Si alloys. Volume 58, Issue 2, P. 205-209. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.04.009>
- [6]. Lasa L, Rodrigues-Ibade JM. Wear behaviour of eutectic and hypereutectic Al-Si-Cu-Mg casting alloys tested against a composite brake pad. *Mater Sci Eng A*, 2003;363:193-2002. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00633-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00633-6)
- [7]. B. Chanda, G. Potnis, P.P. Jana, J. Das, A review on nano-/ultrafine advanced eutectic alloys, *Journal of Alloys and Compounds* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154226>
- [8]. McDonald S, Nogita K, Dahle A. Eutectic nucleation in Al-Si alloys. *Acta Mater* 2004; 52:4273-80. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.05.043>
- [9]. Гевелинг М.В. О природе эвтектики. //Известия АН СССР. Сер. физ.-хим. анализа, 1936, №9. С. 63-70.
- [10]. Пресняков А. А., Дегтярева А. С, Аубакирова Р. К., Жумартбаева Т. В. Металлические расплавы, их затвердевание и кристаллизация. – Алматы: Гылым, 1994. 208 с.
- [11]. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия. Т. I, II, 1962. 1488 с.
- [12]. Мальцев М.В., Барсукова Т.А., Борин Ф.А. Металлография цветных металлов и сплавов. М.: Металлургиздат, 1960. 372 с.
- [13]. Руководство пользователя «ВидеоТест-Металл». Санкт-Петербург: ООО Видео Тест, 2004. с. 54-62.
- [14]. Пригунова А.Г., Христенко Т.М., Романова А.В. Исследование строения жидких сплавов алюминий-кремний. // *Металлофизика*, 1983, т.5, №3. С. 37-54.
- [15]. Попель П.С., Баум В.А., Никитин Б.И. и др. Влияние структурного состояния расплава на кристаллизацию силуминов. // *Расплавы*.1987, т. I, №3. С. 31-35.

- [16]. Мазур А.В., Мазур В.И., Новохатский В.А. Вязкость расплавов алюминий – 21,5% кремния. //Металловедение и термическая обработка металлов, 1987, №9. С. 30-35.
- [17]. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов. М.: Металлургия, 1978. 312 с.
- [18]. 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.
- [19]. Zaiss W., Steeb S., Bauer G. Structure of molten Bi-Cu alloys by means of cold neutron scattering in the region of small momentum transfer. // Phys. Chem. Liq., 1976, v. 6. №3. P. 21-41.
- [20]. Bellisent-Finel M.-C., Roth M., Desze P. Small-angle neutron scattering on liquid Ag-Ge alloys. //J. Phys.F:Metall. Phys., 1979, v. 9, №6. P. 997. 1006. 190.
- [21]. Pamies A., Garcia Cordovilla and Louis E. The measurement of surface tension of Liquid aluminium by means of the maximum bubble pressure method: the effect of oxidation. // Scripta Metallurgica, 1984, v. 8, №9. P. 869-872.
- [22]. Островский О. И., Григорян В. А. О структурных превращениях в металлических расплавах. // Известия ВУЗов. Черная металлургия. 1985, №5. - С. 1-12.
- [23]. 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.
- [24]. 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.
- [25]. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1970. Т. I, II. 928 с.
- [26]. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973. 760 с.

### Nonequilibrium phases in the aluminum-silicon system

M.R. Saduakas<sup>1</sup>, A.S. Degtyareva<sup>2,3</sup>, E.G. Aubakirov<sup>3</sup>, F.R. Sultanov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, ave. Al-Farabi 71, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>The Institute of Combustion Problems, Bogenbai Batyr str., 172, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Satbayev University, 22A Satpayev Str., Almaty, Kazakhstan

### ABSTRACT

Eutectic crystallization is considered from the point of view of the decay of a liquid chemical compound, supersaturated with respect to both components. The microstructure and phase composition of near-eutectic alloys after casting and crystallization are investigated. A scheme of eutectic crystallization with an oscillating character of the separation of nonequilibrium intermetallic phases of different stoichiometry, which are not marked on the state diagram of the Al-Si system, is proposed.

*Keywords:* eutectic type diagrams, crystallization, aluminum-silicon system, nonequilibrium chemical (intermetallic) compounds.

### Алюминий-кремний жүйесіндегі тепе-тең емес фазалар

М.Р. Садуақас<sup>1</sup>, А.С. Дегтярева<sup>2,3</sup>, Е.Г. Аубакиров<sup>3</sup>, Ф.Р. Султанов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, әл-Фараби даңғ. 71, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көшесі 172, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup>Satbayev University, Сәтбаев көш., 22а, Алматы қ., Қазақстан

### АНДАТПА

Эвтектикалық кристалдану аса қаныққан екі компонентке де қатысты сұйық химиялық қосылыстың ыдырауы тұрғысынан қарастырылады. Құю мен кристалданудан кейінгі эвтектикалық қорытпалардың микроқұрылымы мен фазалық құрамы зерттелді. Al-Si жүйесінің күй диаграммасында белгіленбеген, әртүрлі стехиометрияның түрлі тепе-теңдіксіз интерметалдық фазаларын бөлудің тербелмелі сипаты бар, эвтектикалық кристалданудың сызбасы ұсынылды.

*Кілттік сөздер:* эвтектикалық типті диаграммалар, кристалдану, алюминий-кремний жүйесі, тепе-теңдік емес химиялық (интерметалдық) қосылыстар.