

УДК 621.746.628

ВЛИЯНИЕ РЗЭ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИЛУМИНА ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА

©2023 г. И.А. Петров, Д.В. Бережной

ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт
(национальный исследовательский университет)», Москва
E-mail: petrovia2@mai.ru

Поступила в редакцию 8 декабря 2022 г.

После доработки 25 апреля 2023 г. принята к публикации 30 мая 2023 г.

Рассмотрены теории и механизмы, объясняющие процессы модифицирования первичного кремния в заэвтектических силуминах. Проведены исследования процессов кристаллизации силумина заэвтектического типа, обработанного редкоземельными элементами (РЗЭ): иттрием, иттербием, самарием, эрбием, лантаном и неодимом. Получены значения температур фазовых превращений и параметры, учитывающие выделение твердой фазы в интервале температур кристаллизации. Показаны различия в параметрах кристаллизации и характере выделения твердой фазы у сплавов, модифицированных иттрием, иттербием, самарием, эрбием, церием и неодимом. Сделан вывод о необходимости проведения дальнейших исследований по уточнению механизма модифицирования использованными РЗМ первичного кремния в заэвтектических силуминах.

Ключевые слова: заэвтектический силумин; редкоземельные элементы (РЗЭ); модифицирование; первичный кремний; процесс кристаллизации.

Заэвтектические силумины широко используются в различных областях промышленности (аэрокосмической и автомобильной). Они обладают отличными свойствами, такими как хорошая теплопроводность, низкие плотность и коэффициент линейного расширения, повышенные жаропрочность и твердость, высокая износостойкость и коррозионная стойкость, хорошие литейные свойства. В результате заэвтектические силумины — реальная альтернатива традиционному чугуну, так как их производство обеспечивает возможность применения энергосберегающих технологий, что способствует решению экологических задач снижения расхода топлива и уменьшения выбросов вредных веществ в атмосферу. Заэвтектические силумины используются для производства поршней, блока двигателя, головки блока цилиндра и других изделий.

Важную роль для повышения эксплуатационных свойств заэвтектических силуминов играет измельчение их структуры. В первую очередь это относится к кристаллам первичного кремния, форма и величина которых оказывают существенное влияние на теплопро-

водность заэвтектических силуминов. Для сплавов, имеющих сложный фазовый состав, необходимый результат достигается микролегированием, модифицированием или комплексным модифицированием, при котором разные элементы воздействуют на разные структурные составляющие сплава [1].

Фазовый состав, структурные составляющие и характер кристаллизации любого промышленного литейного алюминиевого сплава — важнейшие показатели, которые определяют не только его эксплуатационные, но и технологические свойства [2]. При кристаллизации сплава формируется его внутренняя структура, являющаяся одним из определяющих факторов эксплуатационных свойств [3]. От особенностей процесса кристаллизации в большой степени зависит уровень основных литейных и технологических свойств сплава (жидкотекучесть, склонность к образованию горячих трещин и др.). Поэтому очень важно изучить комплекс параметров кристаллизационного процесса, научиться управлять их ходом и таким образом получать отливки с высокими механическими свойствами.

Процесс кристаллизации — сложный физико-химический процесс, скорость протекания которого существенно зависит от таких технологических факторов, как физические характеристики сплава, условия охлаждения отливки, температура заливки и виды обработки расплава, например модифицирование [4], которому посвящена данная статья.

Теоретическое обоснование. Для объяснения процесса модифицирования первичных кристаллов кремния используются «зародышевая» и адсорбционная теории.

Модифицирующий эффект наиболее распространенного модификатора заэвтектических силуминов — фосфора согласно существующим воззрениям связан с зародышевым действием частиц фосфида алюминия AlP, образующихся в сплавах Al-Si при введении фосфора. Считается, что в этом случае при кристаллизации зародыши кремния зарождаются на частицах AlP ввиду их кристаллографического подобия (решетка AlP — ГЦК, $a = 0,545$ нм, а решетка кремния — ГЦК, $a = 0,543$ нм) [5]. Доказательством справедливости «зародышевой» теории модифицирования фосфором служат обнаруживаемые в отдельных кристаллах первичного кремния включения, показанные на фиг. 1, которые по данным рентгеноспектрального микроанализа являются фосфидом алюминия.

В то же время объяснение модифицирующего влияния на первичный кремний некоторых элементов, таких как сера, селен, бериллий и ряд редкоземельных элементов (РЗЭ), с позиции чисто зародышевой теории нельзя назвать достаточным.

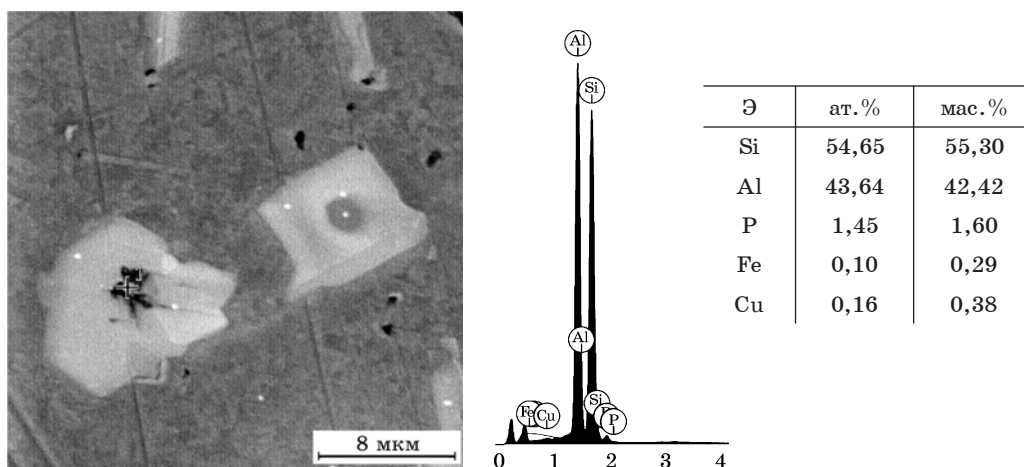
Развитие получили представления об ограничении роста кристаллов кремния вслед-

ствие скопления у поверхности растущего кристалла оттесняемых атомов алюминия, затрудняющих рост кристалла, т.е. препятствующих присоединению атомов кремния. Такие выводы в качестве альтернативы чисто зародышевой теории модифицирования заэвтектических силуминов приведены в работе [6] по исследованию добавок.

Другая теория модифицирования, изложенная в работах Г.В. Самсонова и М.Б. Алтмана [7], основана на модели конфигурационной локализации. Согласно этой гипотезе при введении в расплав модифицирующей добавки образуются группы атомов кремния с высокой статистической массой sp^3 -конфигураций как результата передачи нелокализованной части валентных электронов атомам модификатора (акцептора). Этот электронный обмен приводит к возникновению электронного упорядочения типа сиботаксических группировок, что рассматривается как первая стадия образования зародышей кристаллов.

Гипотеза, предложенная в работе [8], развивает представления о существовании в жидкости (расплаве) кластеров кремния Si_k с ковалентным типом связи и о влиянии модифицирующих добавок на количество подобных кластеров, которые выполняют функции центров при кристаллизации кремния. Образование кластеров Si_k при введении модифицирующих добавок можно связать с преимущественным взаимодействием атомов модифицирующей добавки и алюминия, вследствие чего кремний из раствора вытесняется и увеличивается доля кремния в состоянии Si_k .

В последнее время также общепризнаны следующие адсорбционные механизмы моди-



Фиг. 1. Микроструктура и элементный состав сплава Al-17%Si, модифицированного фосфором

фицирования кремния: TPPE (twin plane re-entrant edge — механизм «отравления» [9]) и ИТ (impurity-induced twinning [10]).

С учетом рассмотренных теорий можно сделать вывод, что механизмы модифицирования первичных кристаллов кремния сводятся, по-видимому, к затруднениям роста первичных кристаллов кремния из-за адсорбции атомов модификатора на гранях растущих кристаллов, а также к увеличению числа центров кристаллизации. Исходя из практического опыта и рассмотренных механизмов модифицирования, наиболее эффективным модификатором, измельчающим кристаллы первичного кремния, является фосфор.

В настоящее время применение РЗЭ в различных отраслях промышленности расширилось. В металлургической промышленности РЗЭ добавляют в сплавы на основе алюминия, магния и железа в небольших количествах в виде лигатуры или мишметалла в основном для улучшения механических характеристик сплавов. Известны многие исследования влияния РЗЭ на морфологию и размер первичного кремния в заэвтектических силуминах: Ce [11], Y [12], Nd [13], Er [14], Yb [15], Sm [16], La [17], Sc [18] и др. Помимо измельчения основных структурных составляющих заэвтектического силумина (первичный кремний и эвтектика (α +Si)), отмечено положительное влияние РЗЭ на морфологию Fe-содержащей фазы (из-за подавления образования игольчатой структуры) [19]. Механизм воздействия РЗЭ, несмотря на их модифицирующее влияние на первичный кремний, отличается от механизма при модифицировании фосфором. Так, при модифицировании РЗЭ не наблюдается образования дополнительных центров кристаллизации (зародышей) [20], что характерно при введении фосфора.

В целом механизм модифицирования первичных кристаллов кремния при использовании РЗЭ изучен недостаточно. В то же время можно предположить, что модифицирующее действие РЗЭ обусловлено такими факторами, как:

1) адсорбция модификатора на растущем кристалле (соответственно с ограничением его роста по механизму «отравления» TPPE или ИТ);

2) понижение температуры зародышеобразования кремниевой фазы и изменение как энергии межфазного взаимодействия на гра-

нице раздела твердой и жидкой фаз, так и поверхностной энергии твердого кремния [21, 22];

3) увеличение числа центров кристаллизации в результате образования дополнительных кластеров кремния Si_k .

Вероятно, существуют и другие факторы, которые имеют важное значение для модифицирования первичного кремния. Несомненно то, что вопрос изучения влияния эффекта модифицирования разными РЗЭ (Y, Yb, La, Nd, Sm и Er) на процесс кристаллизации заэвтектического силумина задача актуальная.

Анализ литературы [11—17] и данные собственных исследований послужили основанием для определения и обоснования диапазонов содержаний РЗЭ, соответствующих их необходимому влиянию на структуру и свойства разных заэвтектических силуминов с целью модифицирования первичных кристаллов кремния.

В настоящей работе проведены исследования влияния на процесс кристаллизации силумина заэвтектического типа следующих количеств¹ одиночных добавок РЗЭ, %: Y — 0,2; Yb — 0,5; La — 0,4; Nd — 0,35; Er — 0,5; Sm — 0,6. Получены значения температур фазовых превращений и параметры, учитывающие выделения твердой фазы в интервале кристаллизации.

Для исследования выбран заэвтектический силумин Al-17%Si с содержанием до 0,3% Fe. В структуре данного сплава присутствуют следующие фазы: первичные кристаллы кремния, эвтектика (α +Si), Fe-содержащая фаза (Al_5FeSi) и α -Al (матрица) [2]. Анализ фазового состава позволяет полагать, что кристаллизация происходит в несколько стадий: первая — зарождение кристаллов первичного кремния и их рост; вторая — образование вокруг кристаллов первичного кремния зон жидкости, сильно обедненных кремнием, что создает условия для зарождения так называемых псевдопервичных кристаллов (дендритов) α -Al [23]; третья — кристаллизация эвтектики по реакции $L \rightarrow \alpha + Si$. Так как исследуемый сплав содержит примесь железа, при кристаллизации возможно образование как двойной эвтектики (α +Si), так и эвтектик более сложного состава с содержанием железа по реакции $L \rightarrow \alpha +$

¹Здесь и далее в статье содержание элементов во всех особо не оговоренных случаях в мас.%.

**Химический состав исследуемых силуминов
до (немодиф.) и после обработки расплава модифицирующим элементом**

Э, %	Базовый состав, %		Примеси, %							
	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	P	РЗЭ (фактич.)
Немодиф.	Осн.	17,00	0,290	0,001	0,0033	0,0007	0,0083	0,0081	<0,002	—
0,01 P	»	17,04	0,317	0,506	0,0036	0,0008	0,0089	0,025	0,0078	—
0,2 Y	»	17,13	0,246	0,001	0,0035	0,0012	0,0097	0,023	<0,002	0,21
0,35 Nd	»	17,19	0,505	0,006	0,0057	0,0005	0,012	0,018	<0,002	0,33
0,5 Er	»	17,06	0,293	0,002	0,0052	0,0010	0,015	0,056	<0,002	0,53
0,5 Yb	»	17,17	0,231	0,001	0,0034	0,0013	0,015	0,0036	<0,002	0,51
0,6 Sm	»	17,07	0,216	0,005	0,0026	0,0014	0,0068	0,028	<0,002	0,58
0,4 La	»	17,08	0,239	0,001	0,0028	0,0007	0,0085	0,0035	<0,002	0,44

+ Si + Al₅FeSi. Температуры кристаллизации указанных эвтектик близки [24].

Материалы и методика эксперимента. Объектом исследования служили опытные составы силуминов заэвтектического типа Al-17%Si, обработанные РЗЭ. Составы опытных сплавов приведены в табл. 1.

Экспериментальные плавки проведены в муфельной электрической печи сопротивления с предварительной дегазацией расплава с помощью продувки инертным газом (аргоном). Модифицирующие РЗЭ вводили в сплав в виде лигатур состава: Al-10% Y, Al-5% Yb, Al-3,5% La, Al-10% Nd, Al-6% Er и Al-2% Sm. Их помещали на дно тигля при температуре расплава 750±5 °С. Традиционно фосфор вводился в расплав с помощью фосфорсодержащей лигатуры (Cu-P) при температуре 800±5 °С. После полного растворения лигатур расплав перемешивали и выстаивали в течение 15 мин. Затем разливали образцы для исследований в песчано-глинистую форму при температуре 710±5 °С.

Химический (элементный) состав опытных сплавов изучали с использованием искрового оптико-эмиссионного спектрометра Q4 TASMAN-170. Фактическое содержание РЗЭ определяли с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ICAP 6300.

Из экспериментальных методов изучения процесса кристаллизации сплавов широкое распространение получил метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), поэтому термический анализ процесса кри-

сталлизации исследуемых сплавов выполнен на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC404 F3 Pegasus. Образцы перед испытанием в течение 24 ч выдерживали при комнатной температуре. Анализируемый образец и платиновый эталон помещали с термопарами (Pt-Rh) в тигельки из платины и устанавливали в нагревательную камеру установки. Испытания проводили в инертной среде аргона, при этом создавались одинаковые условия нагрева и охлаждения эталона и образца.

При анализе образцов исследуемых сплавов на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC404 F3 Pegasus с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus® Software для каждого образца получен массив данных, который использовался для построения функции выделения твердой фазы $f_s(t)$ в интервале температур кристаллизации.

Процесс кристаллизации характеризуется как температурными параметрами, так и тепловым эффектом, при этом тепловой эффект пропорционален площади пика фазового перехода на термоаналитической кривой. Для определения термического пика, вычисления его площади и соответствующей ему теплоты превращения разработана программа в среде программирования Delphi. Для расчета площади пика (по данным, полученным с помощью ДСК Netzsch DSC404 F3 Pegasus) в программе необходимо задать границы температур термического пика. После этого проводится расчет отношения

Таблица 2

Температурные параметры, °С, процесса кристаллизации исследуемых силуминов базового состава Al-17% Si до (немодиф.) и после обработки расплава модифицирующими элементами

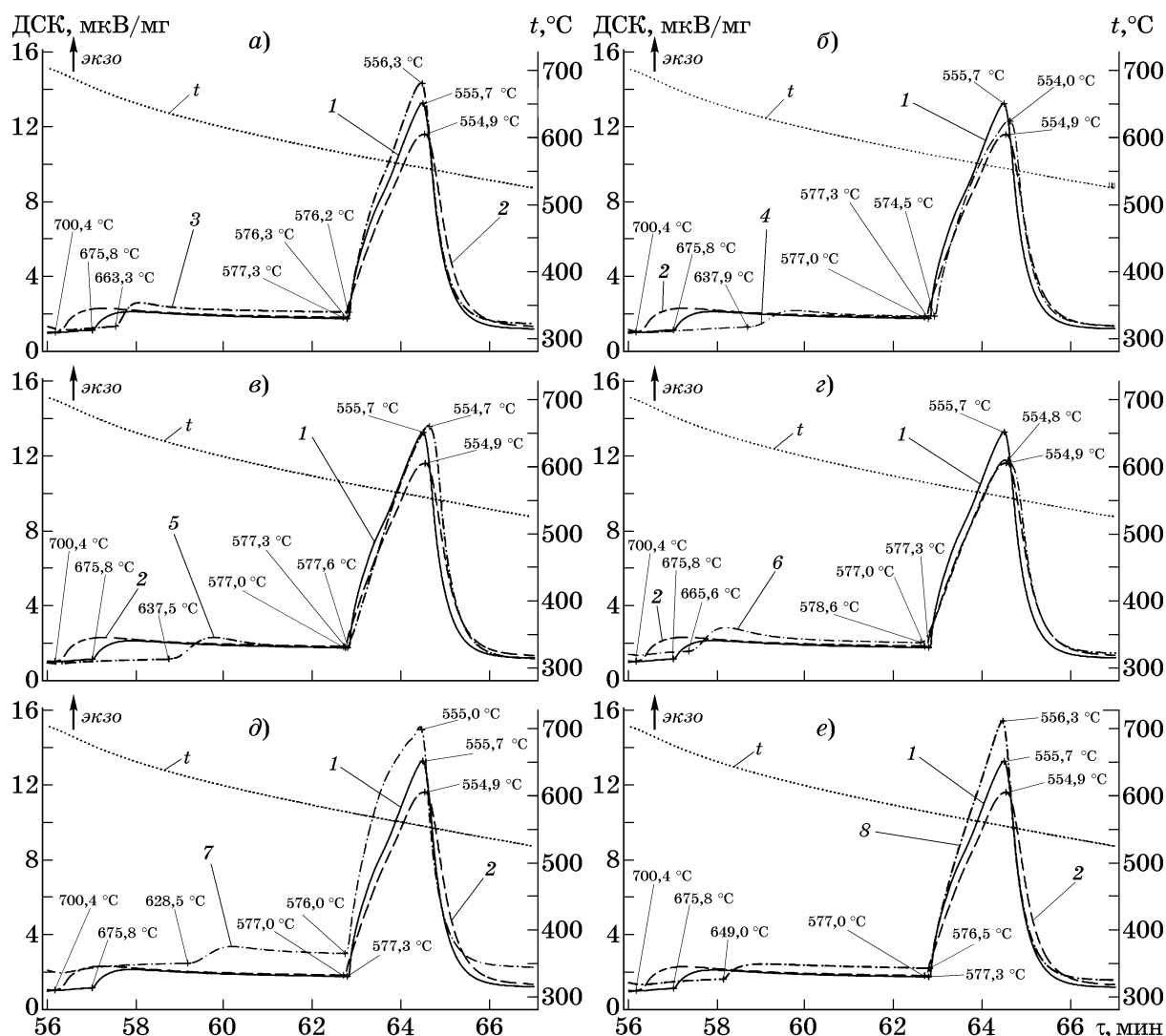
Э	$t_{\text{лиq}}^*$	$t_{\text{сол}}$	$\Delta t_{\text{кр}}$	$t_{\text{нач.кр. эвт}}$
Немодиф.	675,8	555,7	120,1	577,3
P	700,4	554,9	145,5	577,0
Y	663,3	556,3	107,0	576,2
Yb	637,9	554,0	83,9	574,5
Sm	637,5	554,7	82,8	577,6
Er	665,6	554,8	110,8	578,6
Nd	649,0	556,3	92,7	576,5
La	628,5	555,0	73,5	576,0

*Температура начала кристаллизации первичного кремния.

площади в исследуемом интервале температур t_i к площади, описанной дифференциальной кривой, при полной кристаллизации образца, т.е. до достижения температуры солидуса. В программе предусмотрен экспорт полученных данных и графиков в табличный процессор Excel.

Результаты исследований и их обсуждение. В результате исследований определены температуры ликвидуса и солидуса, а также получены зависимости выделения твердой фазы в интервале температур кристаллизации. Температурные параметры кристаллизации сплава, зафиксированные на термограммах ДСК, приведены в табл. 2.

Анализ термограмм (фиг. 2, а) показал, что обработка сплава фосфором оказывает влияние на параметры кристаллизации сплава Al-17% Si. Температура ликвидуса (тем-



Фиг. 2. Термограммы а–е исследуемого сплава Al-17% Si: 1 — исходный (немодиф.); 2–8 — модифицированный рядом элементов (соответственно: 2 — P; 3 — Y; 4 — Yb; 5 — Sm; 6 — Er; 7 — La; 8 — Nd)

пература начала кристаллизации первичного кремния) значительно повышается (на 24,5 °C), а температура солидуса незначительно понижается (на 0,8 °C) относительно аналогичных показателей для исходного сплава. В результате интервал кристаллизации исследуемого сплава с фосфором расширяется на 25,4 °C относительно исходного сплава. Температура начала кристаллизации эвтектики (α +Si) модифицированного фосфором силумина остается близкой к температуре кристаллизации эвтектики (α +Si) исходного сплава и составляет 577,0 °C.

Повышение температуры ликвидуса, очевидно, связано с выделением соединения AlP. Температура его образования выше температуры ликвидуса исследуемого сплава согласно фазовым диаграммам Al-P [25] и Al-Si-P [26]. Температура начала кристаллизации эвтектики (α +Si) остается на уровне исходного сплава.

По данным ранее проведенных исследований [27, 28] модифицирование фосфором значительно расширяет диапазон температур зарождения кристаллов первичного кремния, уменьшая минимальное переохлаждение при зарождении и увеличивая максимальную температуру зарождения, что подтверждается результатами измерения ДСК.

В немодифицированном сплаве отсутствуют эффективные подложки (центры) для зарождения кристаллов первичного кремния в расплаве. Рост первичных кристаллов кремния в основном происходит на кластерах кремния Si_k и на включениях других примесей [8, 28–30]. В то же время в сплаве, модифицированном фосфором, образуется и существует в расплаве выше температуры ликвидуса большое количество частиц AlP. Они могут служить эффективными подложками для зарождения кристаллов первичного кремния в расплаве. Таким образом, для зарождения первичного кристаллов кремния требуется меньшее переохлаждение.

Анализ термограмм на фиг. 2, б–е показал, что обработка сплава исследуемыми РЗЭ оказывает влияние на параметры кристаллизации сплава Al-17%Si. Модифицирование сплава Al-17%Si исследуемыми РЗЭ приводит к понижению температуры ликвидуса, но каждый исследуемый элемент влияет на температуру начала кристаллизации первичного кремния по-разному. Наиболее значительное понижение температуры ликвидуса от-

носительно исходного сплава наблюдается у сплавов, модифицированных La, Sm, Yb и Nd: соответственно на 47,3 °C (фиг. 2, д); 38,3 °C (фиг. 2, е); 37,9 °C (фиг. 2, б) и 26,8 °C (фиг. 2, е). В меньшей степени понижение температуры ликвидуса наблюдается у сплавов, модифицированных Y и Er: соответственно на 12,5 °C (фиг. 2, а) и 10,2 °C (фиг. 2, з). В то же время модифицирование сплава Al-17%Si исследуемыми РЗЭ незначительно влияет на температуру солидуса. Наибольшее понижение температуры солидуса относительно исходного сплава наблюдается у сплавов, модифицированных Yb, Sm и Er: на 1,7 °C (фиг. 2, б); 1,0 °C (фиг. 2, е) и 0,9 °C (фиг. 2, з). В итоге интервал кристаллизации всех исследуемых сплавов с РЗЭ уменьшается относительно исходного сплава (см. табл. 2).

Модифицирование Yb, La и Y способствует понижению температуры начала кристаллизации эвтектики (α +Si) соответственно на 2,8 °C (фиг. 2, б); 1,3 °C (фиг. 2, д) и 1,1 °C (фиг. 2, а) относительно исходного сплава, что приводит к переохлаждению расплава и способствует модифицированию эвтектики. В то же время Er повышает на 1,3 °C температуру начала кристаллизации эвтектики (α +Si). А при модифицировании Sm и Nd температура начала кристаллизации эвтектики (α +Si) остается близкой к температуре кристаллизации эвтектики исходного сплава.

При введении исследуемых РЗЭ понижение температуры ликвидуса (температура начала кристаллизации первичного кремния), очевидно, связано с выделением интерметаллидов. Согласно фазовым диаграммам Al-Y, Al-Yb, Al-Er, Al-Nd, Al-Sm, Al-La [24, 31] и кристаллографическим параметрам исследуемых интерметаллидов [32] температуры их образования ниже температуры ликвидуса исследуемого сплава.

Исследуемые РЗЭ способствуют снижению диапазона температур зарождения кристаллов первичного кремния, увеличивая переохлаждение при зарождении и понижая температуру зарождения первичного кремния.

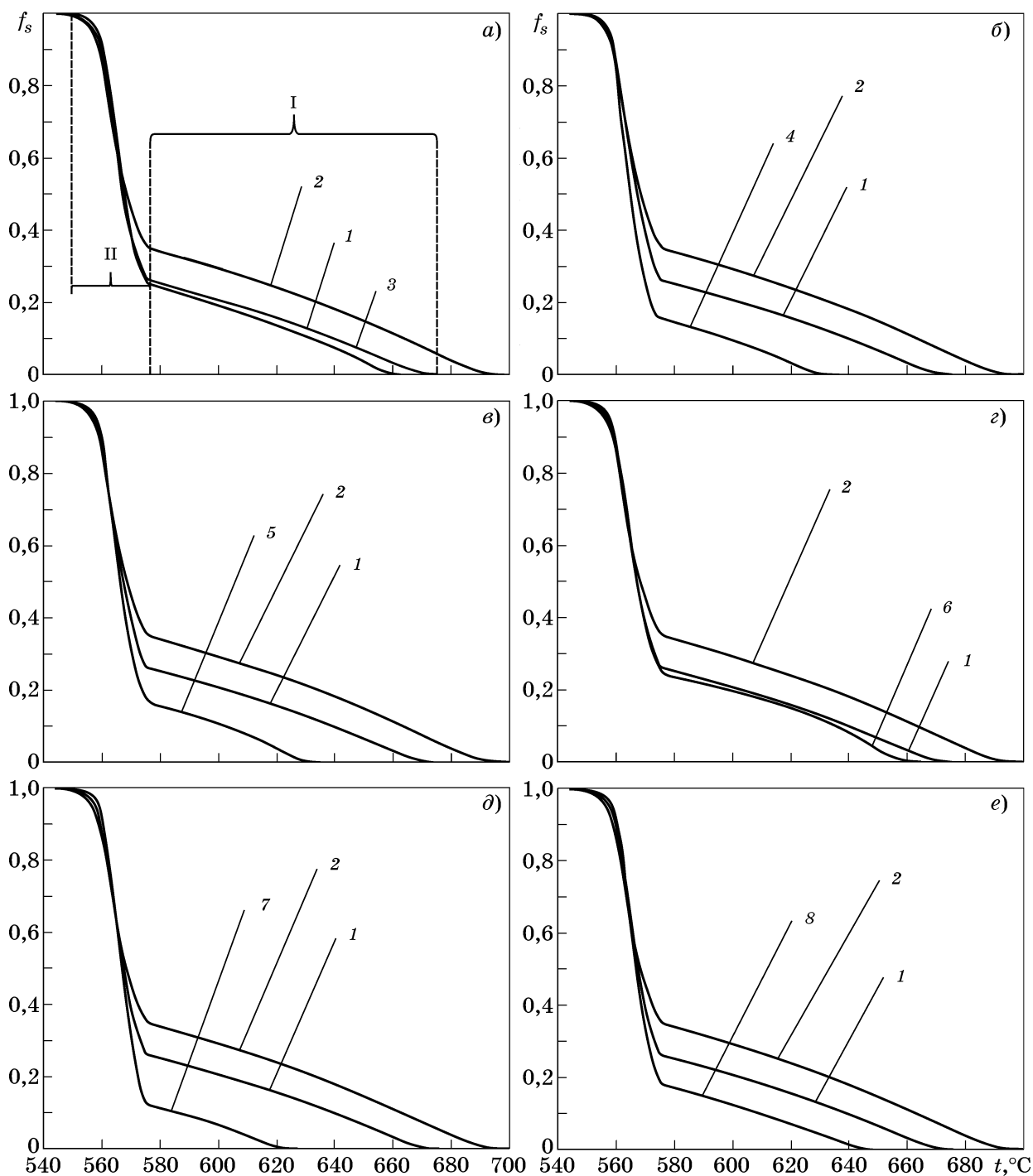
В предыдущих исследованиях авторы [22] предположили, что механизм TPPE роста первичного кремния в заэвтектическом силумине эффективно подавляется добавлением РЗЭ, а изменение энергии межфазного взаимодействия на границе раздела твердой и жидкой фаз, а также поверхностной энергии твердо-

го кремния является причиной модифицирующего эффекта РЗЭ в исследуемом сплаве.

Были построены графики зависимости выделения твердой фазы от температуры в процессе кристаллизации, рассчитанные на основании данных ДСК для исследуемых сплавов (исходного сплава Al-17%Si и спла-

вов с P, Y, Yb, La, Nd, Sm, Er), которые приведены на фиг. 3.

Анализ полученных графиков показал, что характер выделения твердой фазы в интервале кристаллизации различен. Как видно на фиг. 3, а, модифицирование фосфором на этапе зарождения и роста кристаллов пер-



Фиг. 3. Функции а–е выделения твердой фазы $f_s(t)$ в интервале температур кристаллизации исследуемого сплава Al-17%Si: 1 — исходный; 2–8 — модифицированный рядом элементов (соответственно: 2 — P; 3 — Y; 4 — Yb; 5 — Sm; 6 — Er; 7 — La; 8 — Nd); I — этап зарождения и роста кристаллов первичного кремния и псевдопервичных кристаллов α -Al; II — этап кристаллизации эвтектики

вичного кремния и псевдопервичных кристаллов α -Al приводит к значительному смещению процесса выделения твердой фазы в область более высоких температур относительно исходного сплава. В исследуемом сплаве доля твердой фазы, образующейся на этапе кристаллизации эвтектики, остается в диапазоне температур исходного сплава.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что фосфор оказывает воздействие в процессе кристаллизации заэвтектического силумина на образование первичного кремния и псевдопервичных кристаллов α -Al. Образующиеся при кристаллизации частицы AlP могут служить дополнительными центрами кристаллизации первичного кремния.

Модифицирование РЗЭ (Y, Yb, La, Nd, Sm, Er) на этапе зарождения и роста кристаллов первичного кремния и псевдопервичных кристаллов α -Al смещает процесс выделения твердой фазы в область более низких температур относительно исходного сплава (см. фиг. 3). Наиболее явное изменение характера выделения твердой фазы на этапе зарождения и роста кристаллов первичного кремния и псевдопервичных кристаллов α -Al в интервале кристаллизации наблюдается у исследуемых сплавов, модифицированных Yb, La, Sm и Nd (фиг. 3, б, в, д, е), а у исследуемых сплавов, модифицированных Y и Er (фиг. 3, а, з), изменение характера выделения твердой фазы на этом же этапе незначительно.

В то же время у исследуемого сплава, модифицированного Yb, La или Y, доля твердой фазы, образующейся на этапе кристаллизации эвтектики, немного смещается в область более низких температур относительно исходного сплава. По сравнению с исходным сплавом при модифицировании неодимом и самарием характер выделения твердой фазы существенно не меняется.

Анализ графиков на фиг. 3, з показал, что при введении эрбия характер выделения твердой фазы в интервале кристаллизации иной, чем у исследуемых сплавов, модифицированных другими РЗЭ. Меняется характер выделения твердой фазы на этапе зарождения и роста кристаллов первичного кремния и псевдопервичных кристаллов α -Al; интенсивность образования твердой фазы возрастает. В дальнейшем выделение твердой фазы на этапе кристаллизации эвтектики незначительно смещается в область бо-

лее высоких температур по сравнению с исходным сплавом.

Проведенные исследования показали, что воздействие на процесс кристаллизации заэвтектического силумина всех указанных РЗЭ двойное: в первую очередь они влияют на кристаллизацию первичного кремния и псевдопервичных кристаллов α -Al, а во вторую очередь — на кристаллизацию эвтектики (α +Si). При этом характер выделения твердой фазы в интервале кристаллизации сплавов, модифицированных исследуемыми РЗЭ, различен. Наибольшее влияние на прирост доли твердой фазы в процессе зарождения и роста кристаллов первичного кремния и псевдопервичных кристаллов α -Al оказывают Yb, La и Sm, а влияние Y и Er выражено слабее. При кристаллизации возрастает переохлаждение при зарождении первичных кристаллов кремния и эффективно подавляется адсорбционный механизм TPPE роста кристаллов первичного кремния в заэвтектическом силумине при модифицировании РЗЭ. Такие РЗЭ, как Yb, La, Y и Er, оказывают воздействие на процесс кристаллизации эвтектики (α +Si). Они модифицируют эвтектический кремний путем образования двойников в процессе роста его кристаллов по механизму ИТ и TPPE [4, 10]. Наиболее выраженное влияние на характер выделения твердой фазы на этапе кристаллизации эвтектики у иттербия, а наименее выраженное у самария и неодима.

Экспериментальные результаты термического анализа исследуемых сплавов согласуются с полученными зависимостями выделения твердой фазы от температуры в процессе кристаллизации.

Приведенные графики зависимости выделения твердой фазы от температуры в процессе кристаллизации и температуры фазовых превращений учитывают эффект модифицирования при кристаллизации исследуемых сплавов. Использование полученных результатов позволит значительно повысить точность компьютерного моделирования для исследуемых силуминов при их модифицировании РЗЭ [4, 33].

Выводы. 1. Все исследованные элементы в разной степени оказывают влияние на процесс кристаллизации исследуемого сплава Al-17%Si. Модифицирующая обработка исследуемыми РЗЭ (Y, Yb, Sm, Er, La, Nd) приводит к значительному понижению температуры

ликвидуса. Также модифицирование некоторыми РЗЭ (Yb, La и Y) способствует понижению температуры кристаллизации эвтектики (α +Si) и в результате происходит переохлаждение, которое способствует модифицированию.

2. Модифицирующая обработка фосфором значительно повышает температуры ликвидуса, что приводит к уменьшению переохлаждения и повышению максимальной температуры зарождения кристаллов первичного кремния. В то же время фосфор не оказывает влияния на кристаллизацию эвтектики (α +Si).

3. Исследуемые РЗЭ оказывают двойное воздействие на процесс кристаллизации заэвтектического силумина: в первую очередь влияют на первичный кремний и псевдопервичные кристаллы α -Al, а во вторую очередь — на эвтектику (α +Si). Однако характер выделения твердой фазы в интервале температур кристаллизации у сплавов, модифицированных исследуемыми РЗЭ, разный.

4. Отмечено действие нескольких модифицирующих механизмов, как по отдельности, так и совместных. Наблюдаемое переохлаждение и модифицирующее действие РЗЭ могут быть связаны как с зародышевым влиянием образующихся в расплаве частиц (дополнительных кластеров кремния Si_k), так и с адсорбцией модификатора на гранях растущего кристалла и соответственно с ограничением роста кристаллов. Существуют и другие факторы (например, скорость охлаждения), которые имеют решающее значение для модифицирования кремния. Поэтому следует отметить, что модифицирующий механизм при введении РЗЭ пока не до конца определен и требует дальнейшего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shlyaptseva, A.D.* Complex structure modification and improvement of properties of aluminium casting alloys with various silicon content / A.D. Shlyaptseva, I.A. Petrov, A.P. Ryakhovsky, E.V. Medvedeva, V.V. Tcherdyntsev // *Metals*. 2021. V.11(12). P.1946.
2. *Белов, Н.А.* Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов : монография / Н.А. Белов. — М. : Изд. Дом МИСиС, 2010. 511 с.
3. *Вейник, А.И.* Теория затвердения отливки / А.И. Вейник — М. : Машгиз, 1960. 435 с.
4. *Петров, И.А.* Влияние РЗЭ на процесс кристаллизации силумина эвтектического типа / И.А. Петров, А.Д. Шляпцева // *Металлы*. 2022. №2. С.19—27. — (*Petrov, I.A.* Effect of REE on the solidification of eutectic silumin / I.A. Petrov, A.D. Shlyaptseva // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2022. P.204—210.)

5. *Никитин, К.В.* Модифицирование и комплексная обработка силуминов : учеб. пособ. / К.В. Никитин ; 2-е изд., перераб. и доп. — Самара : Изд. Самар. гос. техн. ун-та, 2016. 92 с.
6. *Ghosh, S.* [S. title] / S. Ghosh, W. Mott // *Modern Casting*. 1964. V.46. №6. P.721—732.
7. Модифицирование силуминов. — Киев : Изд. АН УССР, 1970.
8. *Строганов, Г.Б.* Сплавы алюминия с кремнием / Г.Б. Строганов, В.А. Ротенберг, Г.Б. Гершман. — М. : Metallurgy, 1977. 272 с.
9. *Day, M.G.* The microstructure and crystallography of aluminium-silicon eutectic alloys / M.G. Day, A. Hellawell // *Proceed. Royal Soc. London. Ser. A : Mathematical and Physical Sciences*. 1968. V.305. №1483. Jul. 23. P.473—491.
10. *Lu, S.Z.* The mechanism of silicon modification in aluminum-silicon alloys : Impurity induced twinning / S.Z. Lu, A. Hellawell // *Metall Mater. Trans. A*. 1987. V.18. P.1721—1733.
11. *Qinglin Li.* Effect of rare earth cerium addition on the microstructure and tensile properties of hypereutectic Al-20%Si alloy / Qinglin Li, Tiandong Xia, Yefeng Lan, Wenjun Zhao, Lu Fan, Pengfei Li // *J. Alloys Compounds*. 2013. V.562. P.25—32.
12. *Qinglin Li.* Effect of yttrium addition on the microstructures and mechanical properties of hypereutectic Al-20Si alloy / Qinglin Li, Tiandong Xia, Yefeng Lan, Wenjun Zhao, Lu Fan, Pengfei Li // *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. V.722. P.47—57.
13. *Shi, W.X.* Effect of Nd on microstructure and wear resistance of hypereutectic Al-20%Si alloy / W.X. Shi, B. Gao, G.F. Tu, S.W. Li // *J. Alloys Compounds*. 2010. V.508. P.480—485.
14. *Qinglin Li.* Effects of rare earth Er addition on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-20% Si alloy / Qinglin Li, Tiandong Xia, Yefeng Lan, Pengfei Li, Lu Fan // *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. V.588. P.97—102.
15. *Qinglin Li.* Mechanical properties and microstructural evolution of Yb-modified Al-20%Si alloy / Qinglin Li, Jinbao Li, Binqiang Li, Yuqian Zhu, Dexue Liu, Yefeng Lan, Shu Wang // *J. Mater. Eng. Performance*. 2018. V.27(7). P. 3499.
16. *Qinglin Li.* Effect of samarium (Sm) addition on the microstructure and tensile properties of Al-20%Si casting alloy / Qinglin Li, Jinbao Li, Binqiang Li, Yefeng Lan, Tiandong Xia // *Intern. J. Metalcasting*. 2018. V.12. Is.3. P.554—564.
17. *Hongkun Yi.* Morphologies of Si phase and La-rich phase in as-cast hypereutectic Al-Si-xLa alloys / Hongkun Yi, Di Zhang // *Mater. Letters*. 2003. V.57. Is.16—17. P.2523—2529.
18. *Kim, M.* Electron back scattering diffraction (EBSD) analysis of hypereutectic Al-Si alloys modified by Sr and Sc / M. Kim // *Met. Mater. Intern.* 2007. V.13. P.103—107.
19. *Петров, И.А.* Исследование влияния некоторых редкоземельных элементов на свойства силумина эвтектического типа / И.А. Петров, О.В. Телицына // *Технология легких сплавов*. 2021. №1. С.54—59.
20. *Chong Chen.* Influences of complex modification of P and RE on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-20Si alloy / Chong Chen, Zhong-Xia Liu, Bo Ren, Ming-Xing Wang, Yong-Gang Weng, Zhi-Yong Liu // *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*. 2007. V.17. Is.2. P.301—306.

21. *Chang, J.Y.* Refinement of cast microstructure of hypereutectic Al-Si alloys through the addition of rare earth metals / J.Y. Chang, I.G. Moon, C.S. Choi // *J. Mater. Sci.* 1998. V.33(20). P.5015—5023.
22. *Chang, J.Y.* Rare earth concentration in the primary Si crystal in rare earth added Al-21wt. %Si alloy / J.Y. Chang, G.H. Kim, I.G. Moon, C.S. Choi // *Scripta Materialia*. 1998. V.39 (3). P.307—314.
23. *Волочко, А.Т.* Модифицирование эвтектических и первичных частиц кремния в силуминах. Перспективы развития / А.Т. Волочко // *Литье и металлургия*. 2015. №4 С.38—45.
24. *Мондольфо, Л.Ф.* Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо ; пер с англ. — М. : Металлургия, 1979. 640 с.
25. *Song-Mao Liang.* Thermodynamic assessment of the Al-P system based on original experimental data / Song-Mao Liang, Rainer Schmid-Fetzer // *Calphad*. 2013. V.42. P.76—85.
26. *Song-Mao Liang.* Phosphorus in Al-Si cast alloys : Thermodynamic prediction of the AlP and eutectic (Si) solidification sequence validated by microstructure and nucleation undercooling data / Song-Mao Liang, Rainer Schmid-Fetzer // *Acta Materialia*. 2014. V.72. P.41—56.
27. *Xu Yijiang.* Revealing the nucleation kinetics of primary Si particles in hypereutectic Al-Si alloys under the influence of P inoculation / Xu Yijiang, Deng Yun, Casari D., Mathiesen R.H., Liu Xiangfa, Li Yanjun // *J. Mater. Sci.* 2020. V.55. Is.32. P.15621—15635.
28. *Yijiang Xu.* Growth kinetics of primary Si particles in hypereutectic Al-Si alloys under the influence of P inoculation : Experiments and modeling / Yijiang Xu, Yun Deng, D. Casari, R.H. Mathiesen, Xiangfa Liu, Yanjun Li // *J. Alloys Comp.* 2021. V.854. Art.155323.
29. *Zhang, Z.-H.* Refinement and thermal analysis of hypereutectic Al-25% Si alloy / Z.-H. Zhang, X.-F. Bian, Y. Wang, X. Liu // *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*. 2001. V.11 (3). P.374—377.
30. *Eskin, G.I.* Some control mechanisms of spatial solidification in light alloys / G.I. Eskin, D.G. Eskin // *Intern. J. Mater. Res. (Z. Metallkd)*. 2004. V.95 (8). P.682—690.
31. *Okamoto, H.* ASM Handbook. V.3 : Alloy Phase Diagrams / H. Okamoto, M.E. Schlesinger, E.M. Mueller. — [s.l.] : ASM Intern. Mater. Park. 2016. 800 p.
32. *Ozen Gursoy.* Lanthanides : a focused review of eutectic modification in hypoeutectic Al-Si alloys / Ozen Gursoy, Giulio Timelli // *J. Mater. Res. Technol.* 2020. V.9. Is.4. P.8652—8666.
33. *Петров И.А.* Исследование процессов кристаллизации литейных алюминиевых сплавов, модифицированных рубидием / И.А. Петров, А.Д. Шляпцева, В.М. Квашнин // *Металлы*. 2021. №2. С.24—30. — (*Petrov, I.A.* Solidification of rubidium-modified cast aluminum alloys / I.A. Petrov, A.D. Shlyaptseva, V.M. Kvashnin // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021. Is.3. P.272—277.)