

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный
исследовательский технологический университет «МИСиС»**

На правах рукописи

Дорошенко Виталий Владимирович

**Технологичность многокомпонентных алюминиево-кальциевых
сплавов при литье и обработке давлением**

05.16.01. – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

Профессор, доктор технических наук

Белов Н.А.

НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ:

Профессор, доктор технических наук

Деев В.Б.

МОСКВА 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	10
1.1 Обзор систем легирования известных алюминиевых сплавов, предназначенные для производства фасонных отливок и деформированных полуфабрикатов.....	10
1.1.1 Алюминиевые сплавы, предназначенных для производства фасонных отливок.....	13
1.1.2 Алюминиевые сплавы, предназначенные для производства деформированных полуфабрикатов.....	30
1.2 Обзор перспективных систем легирования коррозионностойких алюминиевых сплавов, предназначенных для производства фасонных отливок и деформированных полуфабрикатов.....	42
1.2.1 Сплавы на основе алюминий-кальциевой эвтектики.....	44
1.2.2 Сплавы системы Al-Zr-Sc, упрочняемые наночастицами фазы L1 ₂	45
1.2.3 Сплавы системы Al-Ca-Sc.....	47
1.3 Влияние легирующих элементов на устойчивость алюминиевых сплавов к коррозии.....	50
1.3.1 Электрохимическая и коррозионная характеристика алюминия.....	50
1.3.2 Основные локальные виды коррозии алюминиевых сплавов.....	53
1.3.3 Устойчивость известных алюминиевых сплавов к коррозии.....	60
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1.....	62
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	63
2.1 Методика расчета фазового состава сплавов.....	63
2.2 Изготовление объектов исследования.....	63
2.2.1 Изготовление литых объектов исследования.....	63
2.2.2 Деформационная обработка объектов исследования.....	70
2.2.3 Термическая обработка объектов исследования.....	70
2.3 Определение химического состава объектов исследования.....	72
2.4 Определение литейных свойств.....	72
2.5 Исследование механических свойств объектов исследования.....	75
2.5.1 Определение механических свойств объектов исследования при испытаниях на растяжение.....	75
2.5.2 Определение твердости объектов исследования.....	76

2.6 Исследование физических и коррозионных свойств объектов исследования...	76
2.6.1 Определение плотности.....	76
2.6.2 Определение удельной электрической проводимости.....	77
2.6.3 Определение температур фазовых превращений.....	78
2.6.4 Определение коррозионной стойкости.....	78
2.7 Анализ структуры объектов исследования.....	79
2.7.1 Оптическая микроскопия.....	79
2.7.2 Сканирующая электронная микроскопия.....	80
2.7.3 Просвечивающая электронная микроскопия.....	82
ГЛАВА 3. РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АЛЮМИНИЕВО-КАЛЬЦИЕВЫХ СПЛАВОВ).....	85
3.1. Фазовый состав сплавов системы Al-Ca-Sc-X (где X - Zn, Mg, Cu, Si, Fe, Ni, Mn, Zr).....	85
3.1.1 Сплавы системы Al-Ca-Sc-Fe.....	85
3.1.2 Сплавы системы Al-Ca-Sc-Si.....	88
3.1.3 Сплавы системы Al-Ca-Sc-Mg.....	90
3.1.4 Сплавы системы Al-Ca-Sc-Ni.....	92
3.1.5 Сплавы системы Al-Ca-Sc-Mn.....	96
3.1.6 Сплавы системы Al-Ca-Sc-Zn.....	98
3.1.7 Сплавы системы Al-Ca-Sc-Cu.....	99
3.1.8 Сплавы системы Al-Ca-Si-Zr-Sc.....	101
3.2 Фазовый состав сплавов системы Al-Ca-Fe-Si.....	104
3.3 Фазовый состав сплавов системы Al-Ca-Mn-Fe.....	109
3.4 Фазовый состав сплавов системы Al-Ca-Mg-Si.....	113
3.5 Фазовый состав сплавов системы Al-Ca-Zn-Mg.....	117
3.6 Фазовый состав сплавов системы Al-Ca-Mn-Fe-Si-Zr-Sc.....	121
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3.....	124
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЛИТЕЙНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО-КАЛЬЦИЕВЫХ СПЛАВОВ.....	125
4.1. Сплавы системы Al-Ca-Fe-Si.....	125
4.2 Сплавы системы Al-Ca-Mn-Fe-Si.....	129

4.2.1 Сплавы системы Al-Ca-Mn (Fe,Si)	130
4.3 Сплавы системы Al-Ca-Mg-Si.....	132
4.4 Сплавы системы Al-Ca-Zn-Mg.....	134
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4.....	138
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛИТЫХ АЛЮМИНИЕВО-КАЛЬЦИЕВЫХ СПЛАВОВ.....	139
5.1 Сплавы системы Al-Ca-Si-Sc.....	139
5.2 Сплавы системы Al-Ca-Fe-Si-Zr-Sc.....	140
5.3 Сплавы системы Al-Ca-Mn-Fe-Si-Zr-Sc.....	142
5.4 Сплавы системы Al-Ca-Mg-Si.....	143
5.5. Сплавы системы Al-Ca-Zn-Mg.....	144
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5.....	147
ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ТЕХНОЛОГИЧНОСТЬ ПРИ ОБРАБОТКЕ ДАВЛЕНИЕМ СЛИТКОВ ИЗ АЛЮМИНИЕВО-КАЛЬЦИЕВЫХ СПЛАВОВ.....	148
6.1 Сплавы системы Al-Ca-Mn-Fe-Si-Zr-Sc.....	148
6.2. Сплавы системы Al-Ca-Mg-Mn-Fe-Zr-Sc.....	150
6.3 Сплавы системы Al-Ca-Zn-Mg.....	155
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6.....	157
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....	158
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	160
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	171
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	172
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....	173
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....	174

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В настоящее время сплавы на основе алюминия широко применяются в качестве конструкционных материалов. С одной стороны, они демонстрируют уникальное сочетание важных эксплуатационных характеристик (прочности, пластичности, коррозионной стойкости и т. д.) с низкой плотностью в сравнении со сталью и медными сплавами. С другой стороны, алюминий – один из наиболее распространенных в природе элементов, занимает по содержанию в земной коре третье место (до 8 %). За последние годы происходило активное наращивание темпов его производства (более 60 млн. т/год) и потребления (около 90 млн. т/год), и теперь алюминий уверенно занимает первое место по этим показателям среди всех цветных металлов.

Известно, что сплавы эвтектических составов обладают наилучшими литейными свойствами. Наиболее распространенными из них являются силумины. Однако их физико-механические и некоторые эксплуатационные характеристики в настоящее время часто не удовлетворяют требованиям техники, а резервы их улучшения исчерпаны. Из-за низкой пластичности силуминовых детали, изготовленные из них, не выдерживают даже незначительные ударные нагрузки. Из этих сплавов сложно получить комбинированные детали – частично литые, частично деформированные.

Достижение улучшенного сочетания физико-механических и эксплуатационных свойств возможно в сплавах со структурой композита, состоящего из пластичной матрицы и равномерно распределенных в ней дисперсных твердых частиц. При этом объемная доля этих частиц должна быть более ~10 %. Для создания таких сплавов в условиях классических технологических процессов необходимо рассматривать эвтектические системы типа «естественный композит», например, на основе эвтектик Al – Ni и Al – Ce. В работах, проводимых в НИТУ «МИСиС», показаны примеры таких сплавов на основе многокомпонентных систем —Al–Ni–Zr, Al–Ce–Ni, Al–Ce–Cu. Полученные результаты демонстрируют превосходство разрабатываемых сплавов перед промышленными аналогами. Например, сплавы на основе эвтектики Al – Ni могут служить базой для создания высокопрочных алюминиевых сплавов, а сплавы на базе системы Al – Ce имеют высокие литейные свойства. Однако применение их для массового или серийного производства затрудняется дороговизной используемых компонентов, в частности никеля и церия. Поэтому поиск других эвтектикообразующих компонентов в настоящее время актуален.

Исследования последних лет, приведенные в НИТУ «МИСиС», показали, что перспективным легирующим эвтектикообразующим компонентом является кальций и именно сплавы на основе системы Al–Ca представляются в наибольшей степени подходящими для разработки на их основе эвтектических композитов. Согласно опубликованным данным, доля интерметаллидных Ca-содержащих фаз в них может превышать 30 об. % , а их размер – составлять менее 1 мкм. Таким образом, в работах показана принципиальная возможность использования кальция для создания новых алюминиевых сплавов. Однако для практического применения алюминиево-кальциевых сплавов необходимо изучение их технологичности при литье и деформационно-термической обработке в рамках серийного производства.

Цель работы

Научное обоснование возможности использования многокомпонентных алюминиево-кальциевых сплавов для получения фасонных отливок и деформированных полуфабрикатов на серийном оборудовании.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение строения фазовых диаграмм многокомпонентных систем Al–Ca–(Fe, Si, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Sc, Zr) в области алюминиевого угла и обоснование составов модельных сплавов;
- изучение структуры и основных физико-механических свойств многокомпонентных алюминиево-кальциевых сплавов в литом состоянии и после деформационно-термической обработки;
- оценка технологичности модельных сплавов в процессе плавки и литья и ее связь с параметрами кристаллизации;
- оценка технологичности модельных сплавов при обработке давлением и ее связи со структурой и фазовым составом;
- оценка способности сплавов к упрочнению за счет формирования в их структуре Zr- и Sc-содержащих наночастиц фазы L1₂ без использования закалки;
- оценка возможности получения высокопрочных сплавов нового поколения на основе системы Al–Zn–Mg–Ca с использованием традиционных технологий литья и обработки давлением;
- выбор составов многокомпонентных алюминиево-кальциевых сплавов для получения фасонных отливок и деформированных полуфабрикатов на серийном оборудовании.

Научная новизна

Построены с использованием экспериментальных и расчетных методов фрагменты фазовых диаграмм многокомпонентных систем Al–Ca–(Fe, Si, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Sc, Zr) в области алюминиевого угла. В большинстве систем обнаружены тройные алюминиды типа $(Al_xCa_yX_z)$, что обуславливает их достаточно сложное строение.

Спрогнозировано строение фазовой диаграммы Al–Ca–Fe–Si, согласно которому в равновесии с алюминиевым твердым раствором могут находиться три кальций-содержащих фазы, в том числе ранее неизвестное тройное соединение, состав которого отвечает формуле $Al_{10}CaFe_2$.

Обоснована на примере системы Al–Ca–Mn(Fe,Si) возможность создания высокотехнологичных литейных и деформируемых сплавов, что обусловлено сочетанием узкого интервала кристаллизации и дисперсного строения Ca-содержащей эвтектики.

Показано, что в многокомпонентных сплавах на основе кальций-содержащих эвтектик можно добиться существенно упрочнения за счет формирования в их структуре Zr- и Sc-содержащих наночастиц фазы L12 без использования закалки. Наилучшее сочетание эффекта дисперсионного упрочнения, технологичности и экономности легирования может быть достигнуто при ~0,1 % Sc и 0,2–0,25 % Zr.

Показано, что высокопрочные сплавы нового поколения на основе системы Al–Zn–Mg–Ca могут быть получены с использованием традиционных технологий литья и обработки давлением. Это обусловлено положительным влиянием кальций-содержащей эвтектики на литейные свойства и способностью фазы $(Al,Zn)_4Ca$ к сфероидизации при отжиге, что улучшает технологичность при деформационной обработке.

Практическая значимость

1. Предложены технологические режимы плавки, литья и обработки давлением новых алюминиево-кальциевых сплавов различных систем легирования применительно к серийному оборудованию.

2. Предложены режимы упрочняющего отжига многокомпонентных алюминиево-кальциевых сплавов, содержащих малые добавки циркония и скандия.

3. Предложен состав и технология получения коррозионностойкого литейного сплава системы Al–Ca–Fe–Si, содержащего более 20 об.% кальций-содержащих эвтектических частиц (патент РФ № 2660492, публ. 06.07.2018, Бюл. № 19).

4. Предложен состав и технология получения коррозионностойкого литейного алюминиевого сплава системы Al–Ca–Mn (Fe, Si, Zr, Sc) (патент РФ № 6672653, публ.16.11.2018, Бюл. № 32.).

Апробация работы

Основные материалы работы изложены и обсуждены на следующих конференциях: VIII-ая Международная научно-практическая конференция «Прогрессивные литейные технологии», 16 - 20 ноября 2015 г., Москва, НИТУ «МИСиС»; Всероссийская научно-практическая конференция «Состояние и перспективы развития литейных технологий и оборудования в цифровую эпоху», 18 мая 2016, Москва, МАМИ (ныне в составе МПУ); 6th Decennial International Conference on Solidification Processing (SP17), 25-28 July 2017, Beaumont Estate, Old Windsor, UK; Всероссийская научно-техническая конференция «Современные достижения в области металловедения, технологий литья, деформации, термической обработки и антикоррозионной защиты легких сплавов», 12 октября 2017 г., Москва, ВИАМ; третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы», 21-24 ноября 2017 г., Москва, ИМЕТ РАН; 16th International Conference on Aluminium Alloys (ICAA16), 17-21 June 2018, McGill University, Montreal, Canada; четвертый междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы», 27-30 ноября 2018 г., Москва, ИМЕТ РАН; Международная научно-техническая конференция «Инновационные технологии в литейном производстве» посвященная 150-летию факультета «Машиностроительные технологии» и кафедры «Технологии обработки материалов» МГТУ им. Н.Э. Баумана, 22-23 апреля 2019 г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Работа выполнена в рамках Соглашения № 14.578.21.0220 (уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57816X0220) о предоставлении субсидии Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» и гранта российского научного фонда (РНФ) № 14-19-00632.

Публикации

По теме исследования опубликовано 16 работ в изданиях, входящих в базы данных Web of Science (Core Collection)/Scopus и перечень ВАК,

Достоверность научных результатов

Достоверность результатов проведенного научного исследования подтверждается использованием современного программного обеспечения математического моделирования фазового состава и температур фазовых превращений Thermo-Calc и современного аналитического и испытательного оборудования (оптико-эмиссионный спектрометр марки ARL 4460, универсальная испытательная машина Zwick Z250, прибор по определению удельной электрической проводимости ВЭ-26НП, электронный сканирующий микроскоп Tescan Vega 3 SBH, универсальный твердомер Wilson Wolpert 930 M, просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM 1400).

Личный вклад автора

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Автору работы принадлежит основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов. Обсуждение и интерпретация полученных результатов, написание статей проводилась совместно с научным руководителем, научным консультантом и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из 6 глав и общих выводов. Работа изложена на 174 страницах формата А4, содержит 47 таблиц, 3 формулы, 115 рисунка. Библиографический список включает 146 наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

В условиях постоянно возрастающих требований к себестоимости производства и эксплуатационным характеристикам конструкционных материалов из сплавов на основе алюминия возможна как оптимизация химического состава существующих алюминиевых сплавов и технологических режимов производства из них конструкционных и функциональных изделий, так и разработка новых материалов, обладающих характеристиками, делающими их конкурентоспособными по сравнению с известными литейными и алюминиевыми сплавами.

1.1 Обзор систем легирования известных алюминиевых сплавов, предназначенных для производства фасонных отливок и деформированных полуфабрикатов

При производстве большинства алюминиевых сплавов используют небольшое число базовых легирующих элементов. К таковым относятся медь, магний, цинк и кремний, реже марганец, железо и никель. Основными они являются из-за того, что их процентное содержание может достигать нескольких процентов (или до 20% в случае кремния) и они определяют основные свойства и структуру сплавов. При этом, даже в небольших количествах элементы могут оказывать существенное влияние на характеристики материала. Например, содержание магния в силуминах типа АК7 и АК9 составляет до 0,5%, однако такое небольшое количество в значительной мере определяет прочностные свойства сплавов. Некоторые сплавы специального назначения содержат довольно редкие элементы (серебро) или значительно усложняющие производственный процесс (литий). В целом, при формировании промышленных сплавов можно опираться на классификацию алюминиевых сплавов по назначению легирующих элементов, представленную в таблице 1.1 и их влиянию на структуру сплавов, представленному на рисунках 1.1 и 1.2.

Таблица 1.1. Классификация алюминиевых сплавов по назначению легирующих элементов

Элементы структуры	Легирующие элементы и примеси ¹
Твердорастворное легирование (Al) и образование фаз-упрочнителей при старении	Cu, Mg, Si, Zn, Li
Образование нерастворимых (при отжиге) эвтектических фаз	Fe, Ni, Mn, Mg, Si, Cu, Be
Образование первичных кристаллов	Fe, Ni, Mn, Si, Zr, Cr, Ti
Образование дисперсоидов при отжиге	Mn, Zr, Cr, Ti, Sc, (Si, Cu)

Элементы структуры	Легирующие элементы и примеси ¹
Микродобавки, мало влияющие на фазовый состав	Be, Cd, Sr, Na, Ti, B
¹ Один и тот же элемент может быть классифицирован по-разному в зависимости от его количества и состава сплава	

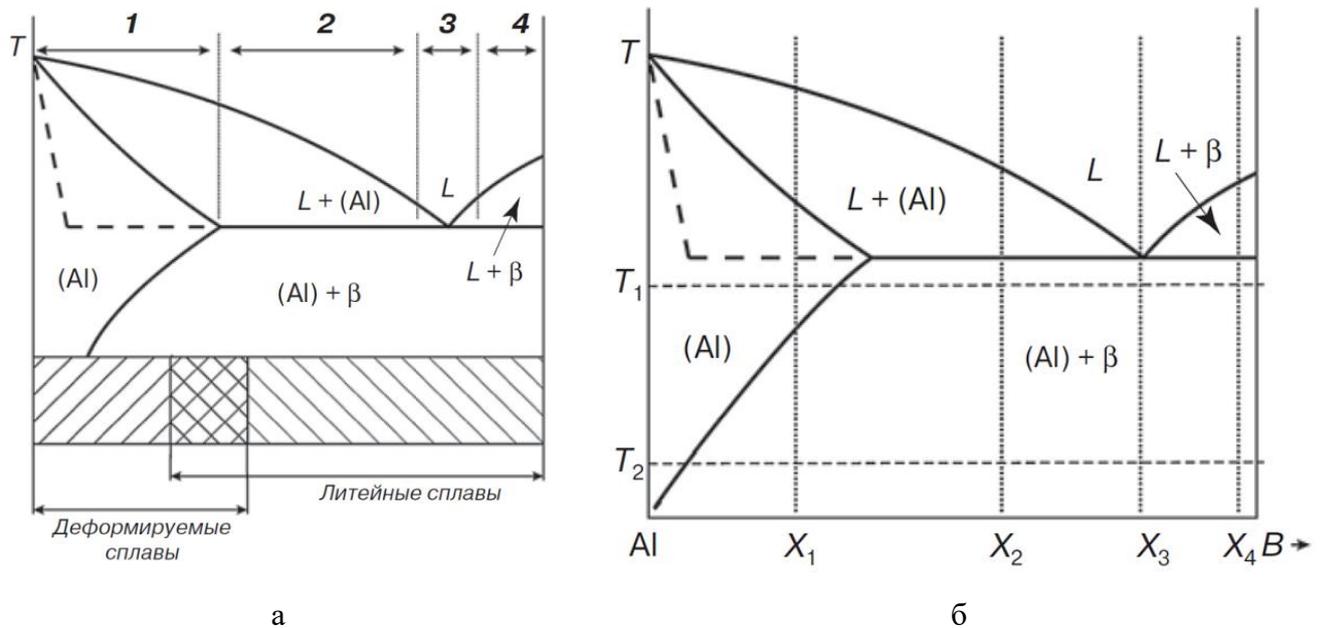
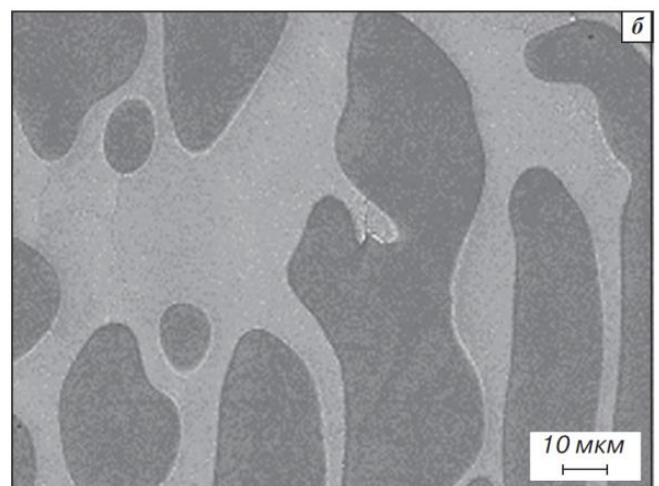
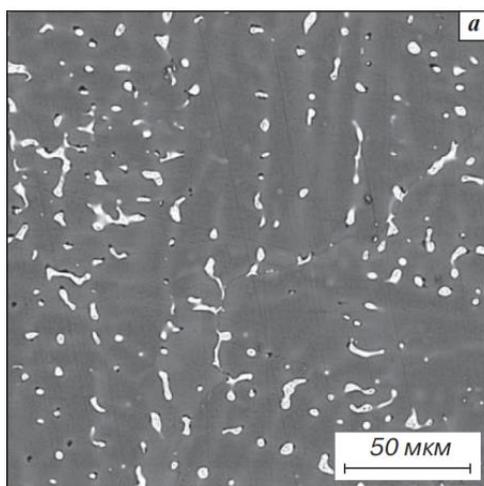


Рисунок 1.1. Схема диаграммы состояния Al – B эвтектического типа (B — легирующий компонент):

a — области составов промышленных алюминиевых сплавов и их классификация по четырем группам;

b — фигуративные прямые типичных сплавов и температуры их термообработки.



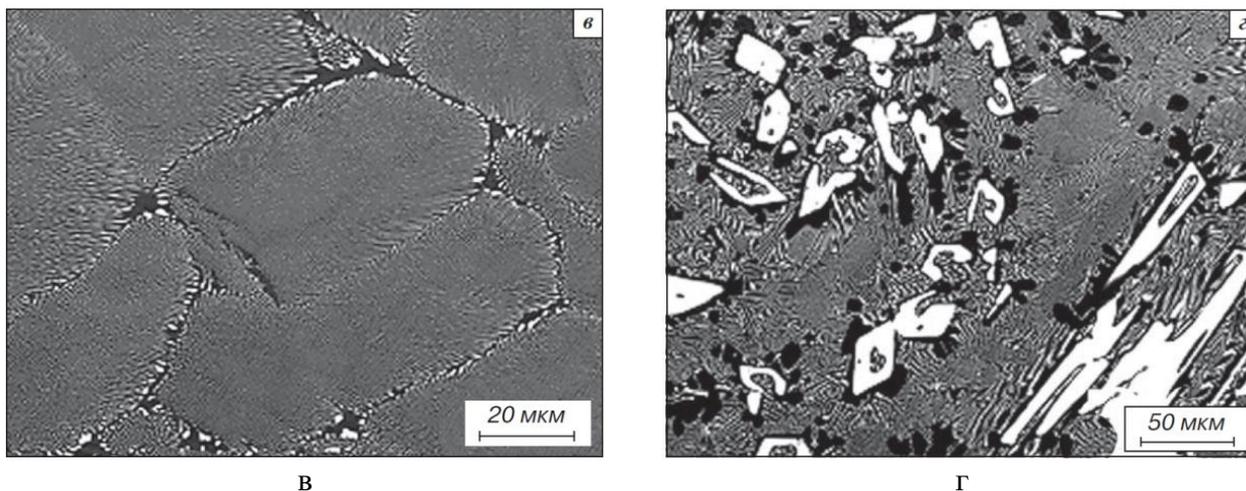


Рисунок 1.2. Типичные микроструктуры двойных алюминиевых сплавов в литом состоянии (СЭМ), указанных на рисунке 1.1 (б):

a — X1; b — X2; $в$ — X3; z — X4.

Сплавы типа твердых растворов (к ним относится основная доля деформируемых сплавов, а также литейные на базе систем Al – Cu и Al – Mg), характеризуются составом X1 на рисунках 1.1 и 1.2. Доэвтектические сплавы (большинство силуминов, например типа АК7, а также некоторые деформируемые сплавы, в частности АК4-1 и 8111) характеризуются составом X2 на рисунках 1.1 и 1.2. Эвтектические сплавы (силумины типа АК12 и АК12М2), в которых эвтектика является основной структурной составляющей, характеризуются составом X3 на рисунках 1.1 и 1.2. Заэвтектические сплавы (поршневые силумины типа АК18) с первичными кристаллами избыточных фаз, характеризуются составом X4 на рисунках 1.1 и 1.2.

Такое разделение можно считать условным потому, что оно в большей степени относится к двойным сплавам или к тем, в которых добавки элементов не превышают доли процента. Поэтому, как правило, сплавы разделяют на 2 основные группы: литейные и деформируемые [1-8]. Литейные сплавы, область составов которых схематично изображена на рисунке 1.1 а, предназначены для получения фасонных отливок. Для этого они должны иметь хорошие показатели литейных свойств: высокая жидкотекучесть и малая склонность к образованию рассеянных усадочных пустот и кристаллизационных трещин. Из деформируемых сплавов методом полунепрерывного литья получают круглые и плоские слитки, которые подвергают горячей и холодной обработке давлением (прокатке, прессованию, штамповке, ковке и др.), получая различные полуфабрикаты (плиты, листы, прутки, трубы и др.). Область составов большинства промышленных деформируемых сплавов распространяется от алюминия до точки a на рисунке 1.1 а.

1.1.1 Обзор систем легирования известных алюминиевых сплавов, предназначенных для производства фасонных отливок

Основную группу литейных алюминиевых сплавов составляют сплавы на базе системы Al-Si (силумины). Это в значительной мере обосновано тем, что они имеют высокую технологичность при многих видах литья [6-10]. Важным преимуществом их широкого распространения в промышленности является дешевизна производства. Но с развитием современной техники, требования к деталям для нее становятся более жесткими. Это влечет за собой необходимость улучшения технических показателей алюминий-кремниевых сплавов. В связи с этим и в настоящее время силумины являются объектом научных исследований. В данном разделе будут рассмотрены доэвтектические и эвтектические силумины, на долю которых приходится большая часть литейных сплавов, а также высокопрочные сплавы, легированные медью и коррозионностойкие сплавы, легированные магнием.

1.1.1.1 Обзор сплавов системы легирования Al – Si – Fe

Диаграмма состояния системы Al – Si – Fe представляет особую важность для силуминов, так как даже в сплавах с пониженным содержанием примесей, например, в АК12оч [1], железо содержится в количествах, превышающих его максимальную растворимость в алюминиевом твердом растворе. Более подробно область диаграммы состояния Al – Si – Fe вблизи алюминия рассмотрена в работах [11, 12]. В этих работах подробно показаны изображения изотерм поверхностей ликвидуса, солидуса, сольвуса, а также промежуточные реакции. Дальнейшее изучение этой системы не внесло значительных изменений в строение алюминиевого угла. Из опубликованных данных видно, что в равновесии с (Al) находятся фазы (Si), Al_3Fe , Al_8Fe_2Si и Al_5FeSi , которые участвуют в реакциях, приведенных в таблице 1.2. Фазовая диаграмма Al – Si – Fe в области алюминия, а также проекции поверхностей ликвидуса и солидуса приведены на рисунке 1.3. Значения растворимости железа и кремния в (Al) при различных температурах приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.2. Нонвариантные реакции в тройных сплавах системы Al-Si-Fe.

Реакция	Точка на рисунке 1.3а	Содержание элементов в фазах, %				T, °C
		L		(Al)		
		Fe	Si	Fe	Si	
$L \rightarrow (Al) + Al_5FeSi + (Si)$	E	0.7	12.0	0.01	1.6	575
$L + Al_3Fe \rightarrow (Al) + Al_8Fe_2Si$	P1	2.0	4.0	0.05	0.6	629
$L + Al_8Fe_2Si \rightarrow (Al) + Al_5FeSi$	P2	1.7	6.5	0.04	1.1	611

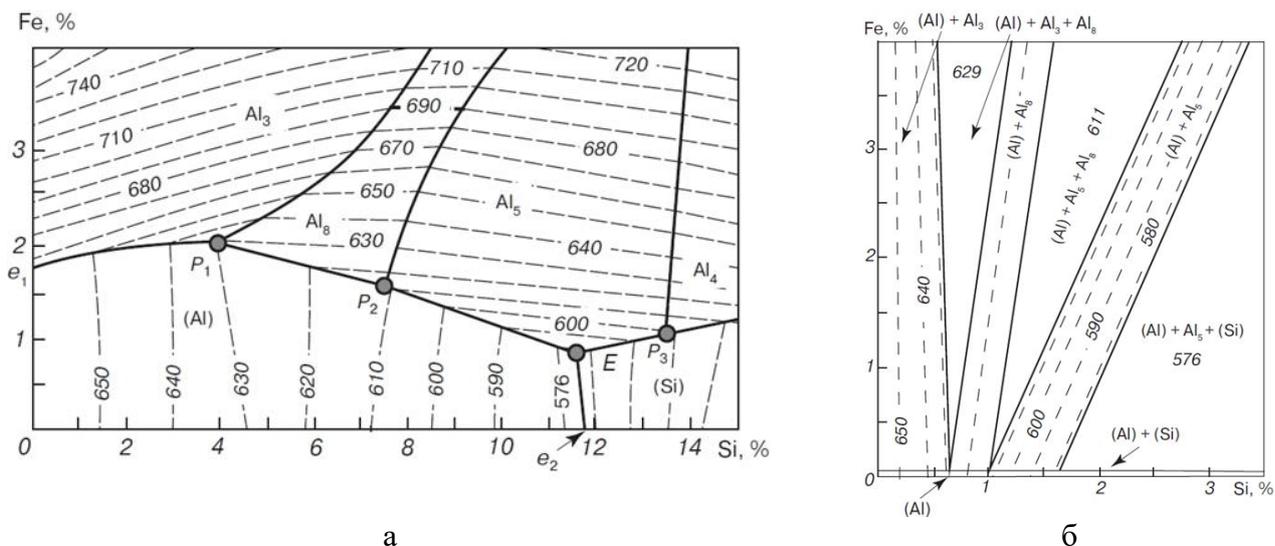


Рисунок 1.3. Фрагменты диаграммы состояния системы Al – Si – Fe:

a — поверхность ликвидус; *б* — поверхность солидус.

Расшифровка обозначений фаз: Al₃ — Al₃Fe; Al₅ — Al₅FeSi; Al₈ — Al₈Fe₂Si; Al₄ — Al₄FeSi₂

Таблица 1.3. Растворимость железа и кремния в алюминиевом твердом растворе в системе Al-Si-Fe.

T, °C	Фазовый состав сплава					
	(Al) + Al ₃ Fe + Al ₈ Fe ₂ Si		(Al) + Al ₈ Fe ₂ Si + Al ₅ FeSi		(Al) + Al ₅ FeSi + (Si)	
	Fe, %	Si, %	Fe, %	Si, %	Fe, %	Si, %
629	0,052	0,64	-	-	-	-
611	-	-	0,040	0,82	-	-
600	0,033	0,40	0,033	0,82	-	-
578	-	-	-	-	0,010	1,65
550	0,016	0,20	0,016	0,42	0,008	1,30
500	0,009	0,11	0,008	0,22	0,005	0,80
450	0,004	0,06	0,004	0,11	0,003	0,44

T, °C	Фазовый состав сплава					
	(Al) + Al ₃ Fe + Al ₈ Fe ₂ Si		(Al) + Al ₈ Fe ₂ Si + Al ₅ FeSi		(Al) + Al ₅ FeSi + (Si)	
	Fe, %	Si, %	Fe, %	Si, %	Fe, %	Si, %
400	0,002	0,03	0,002	0,06	0,002	0,30

По данным из таблицы 1.3, растворимости железа в твердом кремниевом растворе, и кремния в фазе Al₃Fe настолько малы, что ими можно пренебречь. Тройное соединение Al₈Fe₂Si (31,6 % Fe, 7,8 % Si), которое также могут обозначать как Al₁₂Fe₃Si₂ (30,7 % Fe, 10,2 % Si), Al_{7,4}Fe₂Si, α (AlFeSi) или c (AlFeSi), имеет следующие характеристики: содержит в своем составе 30–33 % Fe, 6–12 % Si, «обладает гексагональной решеткой (пространственная группа *P63/mmc*) с параметрами $a = 1,23–1,24$ нм, $c = 2,62–2,63$ нм» и плотностью — 3,58 г/см³ [9, 10]. Фаза Al₅FeSi (25,6 % Fe, 12,8 % Si), или чаще обозначаемая β , существует в области гомогенности 25–30 % Fe, 12–15 % Si. Данная фаза имеет моноклинную решетку с параметрами $a = b = 0,612$ нм, $c = 4,148–4,150$ нм, $\beta = 91^\circ$. Плотность фазы 3,3–3,6 г/см³, твердость по Виккерсу — 5,8 ГПа. Соединение Al₄FeSi₂ (25,4 % Fe, 25,5 % Si), обозначаемое также Al₃FeSi₃, δ (AlFeSi) или t (AlFeSi), имеет более узкую область гомогенности, чем фазы α (AlFeSi) и β (AlFeSi). Эта фаза «имеет тетрагональную решетку типа PdGa₅ с параметрами $a = 0,607–0,63$ нм, $c = 0,941–0,953$ нм». Плотность фазы 3,3–3,36 г/см³, микротвердость при 20 °C — 10,97 ГПа. Соединение Al₄FeSi₂ не находится в равновесии с (Al), но оно может присутствовать в заэвтектических силуминах после неравновесной кристаллизации.

Из-за того, что система Al – Si – Fe служит базой для многих силуминов, в частности двойных, то во многих работах представлены неравновесные варианты этой системы. Это позволяет более подробно описать реальный фазовый состав. В работе [13] показано распределение областей в литом состоянии, где видно, что значительную часть концентрационного поля занимают четырех- и пятифазные. Можно сделать вывод, что фазовый состав далек от равновесия. В работах [7, 8] показано, что с увеличением скорости охлаждения (v_c) области первичной кристаллизации фаз Al₃Fe, Al₈Fe₂Si и Al₅FeSi сдвигаются в сторону меньшей концентрации кремния. Вследствие этого уменьшается вероятность формирования фазы Al₃Fe с повышением v_c даже в сплавах, содержащих 2–3 % Fe [14].

1.1.1.2 Обзор сплавов системы легирования Al – Si – Mg

Термически упрочняемые силумины типа АК7ч базируются на системе Al – Si – Mg. Также эту систему используют для анализа многокомпонентных систем с содержанием Si и Mg. В алюминиевом угле данной системы, представленном на рисунке 1.4, в равновесии с (Al) находятся фазы Mg₂Si, Al₈Mg₅ и (Si) [11, 12]. Квазибинарный разрез между (Al) и Mg₂Si отвечает отношению концентраций Mg:Si = 1,73. Квазибинарный разрез (соотношение концентраций Mg:Si = 1,73) делит диаграмму на две простые системы эвтектического типа: Al – Mg – Mg₂Si и Al – Si – Mg₂Si. Нонвариантные и моновариантные реакции, происходящие в тройных сплавах, приведены в таблице 1.4.

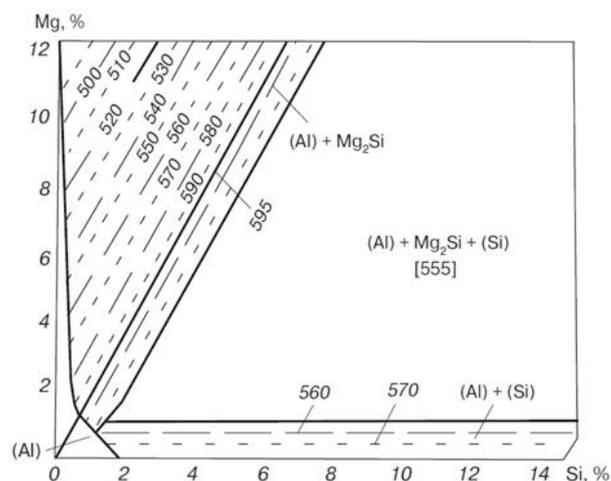
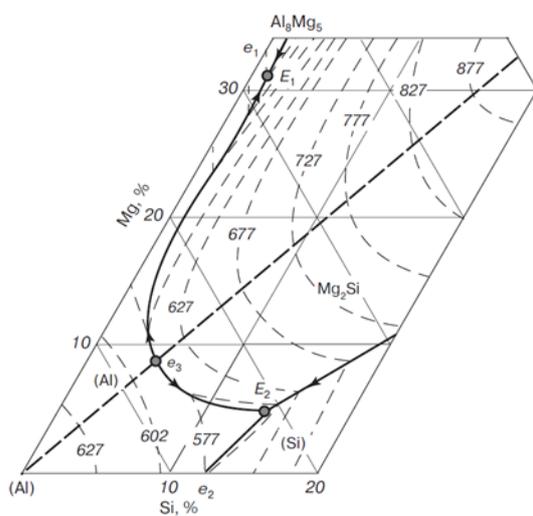
С увеличением содержания кремния растворимость фазы Mg₂Si в (Al) снижается и резко падает при избытке магния в сравнении со стехиометрическим соотношением Mg:Si. Совместная растворимость Mg и Si в (Al) приведена в таблице 1.5.

Соединение Mg₂Si (63,2 % Mg, 36,8 % Si) «обладает кубической решеткой (*Fm3m*, 12 атомов в элементарной ячейке) с параметром $a = 0,635\text{--}0,640$ нм». Его температура плавления — 1087 °С, плотность — 1,88 г/см³, твердость по Виккерсу — 4,5 ГПа [11, 12]. Микротвердость Mg₂Si при 25 °С — 5,36 ГПа, а одночасовая микротвердость при 300 °С — 1,77 ГПа, что показывает низкую жаропрочность этой фазы. Модификации фазы Mg₂Si (β' и β'') служат эффективными фазами-упрочнителями во многих термически упрочняемых алюминиевых сплавах, в том числе и в силуминах.

Таблица 1.4. Нонвариантные реакции в тройных сплавах системы Al-Si-Mg.

Реакция	Точка на рисунке 1.4 (а)	Т, °С	Состав жидкости, %	
			Mg	Si
$L \rightarrow (Al) + Mg_2Si^*$	e ₃	595	8,15	7,75
$L \rightarrow (Al) + (Si) + Mg_2Si$	E ₂	555	4,96	12,95
$L \rightarrow (Al) + Mg_2Si + Al_8Mg_5$	E ₁	449	32,20	0,37

*Квазибинарный разрез



а б
Рисунок 1.4. Фрагменты диаграммы состояния системы Al – Si – Mg:

а – поверхность ликвидус;

б – поверхность солидус.

Таблица 1.5. Совместная растворимость магния и кремния в алюминиевом твердом растворе в системе Al – Si – Mg.

T, °C	Фазовый состав сплава					
	(Al) + Mg ₂ Si + Al ₈ Mg ₅		(Al) + Mg ₂ Si		(Al) + (Si) + Mg ₂ Si	
	Mg, %	Si, %	Mg, %	Si, %	Mg, %	Si, %
595	–	–	1,17	0,68	–	–
577	–	–	1,10	0,63	–	–
552	–	–	1,00	0,57	0,83	1,06
527	–	–	0,83	0,47	0,60	0,80
502	–	–	0,70	0,40	0,50	0,65
452	15,3	0,10	0,48	0,27	0,30	0,45
402	11,0	<0,01	0,33	0,19	0,22	0,30
302	5,0	<0,01	0,19	0,11	0,10	0,15

В реальных условиях (при неравновесной кристаллизации) происходит изменение фазовых границ [7, 8]. Так, со стороны системы Al – Si включения фазы Mg₂Si в литом состоянии можно обнаружить при концентрации магния около 0,2%, что связано с протеканием неравновесной эвтектической реакции $L \rightarrow (Al) + (Si) + Mg_2Si$. Таким образом, безмедистые силумины из работы [1] подвергают полной термической обработке по режиму Т6. Это позволяет получить максимальный упрочняющий эффект. Сплавы, содержащие более 0,8 % магния, можно упрочнять и без закалки, т.к. в состав (Al) при кристаллизации обычно входит не менее 0,3–0,4 % Mg.

1.1.1.3 Обзор сплавов системы легирования Al – Si – Fe – Mg

Четверная система Al – Si – Fe – Mg является базовой для многих промышленных сплавов, в частности безмедистых силуминов типа АК7ч [1, 9, 10]. В первую очередь это связано с тем, что в рассматриваемой системе есть соединение $\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$, из-за чего корректно анализировать фазовый состав таких сплавов по тройным диаграммам состояния невозможно. Соединение $\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$, или его еще обозначают π (10,9 % Fe, 14,1 % Mg, 32,9 % Si), имеет гексагональную решетку (пространственная группа $P6_2m$, 18 атомов в элементарной ячейке) с параметрами $a = 0,663$ нм, $c = 0,794$ нм. Его физические характеристики: плотность - $2,82$ г/см³, микротвердость при комнатной температуре — $5,85$ ГПа [11]. Кроме соединения π , в равновесии с алюминиевым твердым раствором могут находиться фазы Al_3Fe , Al_8Mg_5 , Mg_2Si , $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}$, Al_5FeSi и (Si), что отражено на рис. 1.5 (а).

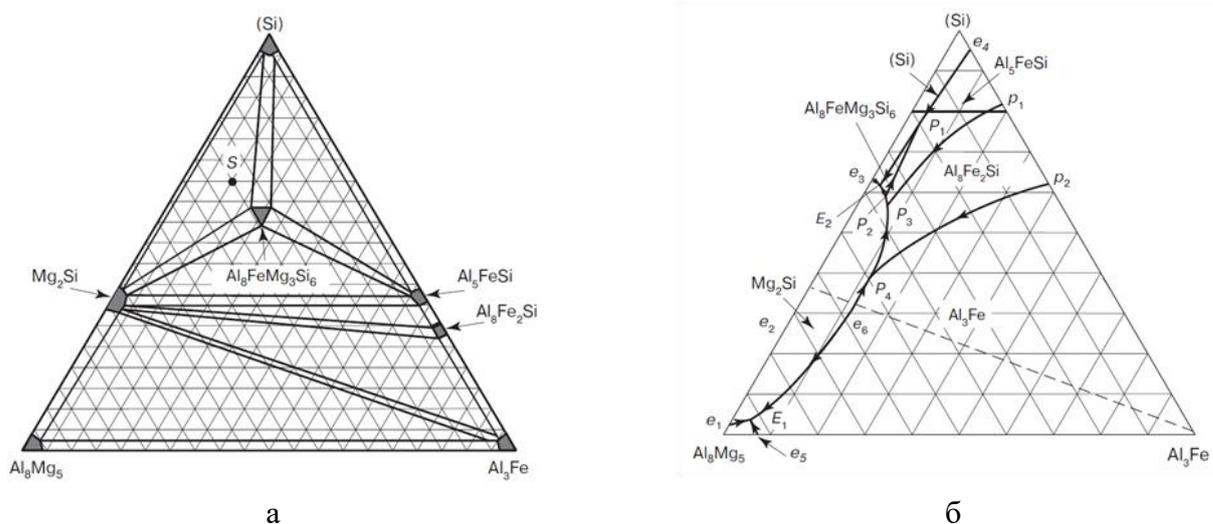


Рисунок 1.5. Диаграмма состояния системы Al – Si – Fe – Mg:

а - распределение фазовых областей в твердом состоянии;

б - политермическая диаграмма.

Политермическая диаграмма Al – Si – Fe – Mg, представленная на рисунке 1.5 (б) имеет сложное строение, что связано с протеканием эвтектических и перитектических реакций, приведенных в таблице 1.6 [11, 12]. Из-за наличия в системе Al – Si – Mg квазибинарного разреза (Al) – Mg_2Si , представленного на рисунке 1.4, в четверной системе можно выделить квазитройное сечение Al – Mg_2Si – Al_3Fe , которое делит, представленную на рисунке 1.5 (б) диаграмму Al – Si – Fe – Mg на две части: Al – Mg_2Si – Al_3Fe – Si и (Al) – Mg_2Si – Al_3Fe – Al_8Mg_5 . Составы всех силуминов располагаются в первой части.

Таблица 1.6 Нонвариантные реакции в алюминиевом угле системы Al – Si – Fe – Mg.

Реакция	Точка на рисунке 1.5 (б)	T, °C	Состав жидкости, %		
			Fe	Mg	Si
$L \rightarrow (Al) + Al_3Fe + Mg_2Si^*$	e_6	>587	~1,00	~10,0 0	~7,00
$L + Al_3Fe \rightarrow (Al) + Mg_2Si + Al_8Fe_2Si$	P_4	586	1,35	7,25	7,05
$L + Al_8Fe_2Si \rightarrow (Al) + Mg_2Si + Al_5FeSi$	P_3	576	0,82	6,45	9,50
$L + Al_5FeSi + Mg_2Si \rightarrow (Al) + Al_8FeMg_3Si_6$	P_2	568	0,55	6,00	11,40
$L + Al_5FeSi \rightarrow (Al) + (Si) + Al_8FeMg_3Si_6$	P_1	567	0,52	2,90	12,15
$L \rightarrow (Al) + (Si) + Mg_2Si + Al_8FeMg_3Si_6$	E_2	554	0,15	4,90	12,90
$L \rightarrow (Al) + Al_3Fe + Al_8Mg_5 + Mg_2Si$	E_1	448	0,11	33,30	0,35
* В квазитройном сечении.					

Из политермической диаграммы (рисунок 1.5 (б)) видно, что область первичной кристаллизации фазы π мала и не соответствует области существования этого соединения в твердом состоянии. Все другие фазы этой системы находятся в равновесии с фазой Mg_2Si , как показано на рисунке 1.5 (а), а фаза Mg_2Si присутствует во многих сплавах в твердом состоянии.

В неравновесных условиях большинство перитектических реакций не завершается и в сплавах присутствует большее число фаз, чем должно быть по равновесной диаграмме. Например, в структуре силуминов типа АК7ч могут одновременно присутствовать фазы Al_5FeSi , Mg_2Si и $Al_8FeMg_3Si_6$, что противоречит равновесному распределению фаз в твердом состоянии. Из-за малой диффузии железа в (Al) неравновесность фазового состава может сохраниться и после термообработки. Стоит отметить, что изменение концентрации кремния в пределах области состава безмедистых силуминов незначительно отражается на положении фазовых границ.

Из-за малой растворимости железа в (Al) для анализа продуктов старения следует использовать значения растворимости по данным тройной системы Al – Si – Mg, приведенные в таблице 1.5. При этом необходимо опираться не на состав сплава, а на состав твердого раствора, который сформировался при термической обработке (Т6 или Т1).

1.1.1.4 Обзор сплавов системы легирования Al-Cu-Mn

Сплавы данной группы являются термически упрочняемыми. Среди них, к группе литейных сплавов можно отнести сплавы двойной системы Al-Cu (AM5 и AM4,5Кд) и пятикомпонентной системы Al-Cu-Mg-Ni-Fe (широкий спектр сплавов в США).

Оптимальная концентрация элементов в случае сплавов на основе AM5 выбрана 5 % Cu и до 1 % второго легирующего элемента, чаще всего марганца. При таких концентрациях сплавы имеют самые высокие прочностные характеристики. Наиболее прочным среди всех литейных алюминиевых сплавов является сплав AM4,5Кд (максимальный предел прочности на разрыв составляет 490 МПа). Высокая прочность в данных сплавах достигается благодаря эффекту дисперсионного твердения при распаде (Al) в процессе старения за счет зон Гинье-Престона, когерентных θ' и частично когерентных дисперсных выделений θ'' (Al₂Cu)-фазы. Добавки дополнительных тугоплавких металлов, например, Mn, Ti, Cr, способствуют дополнительному упрочнению. В частности, марганец выделяется из (Al) в виде дисперсоидов Al₂₀Cu₃Mn₂, которые благоприятно влияют на прочность при повышенных температурах.

Сплавы данной группы можно отнести к структурной группе X1 на рисунке 1.1 (б). В них основной структурной составляющей является алюминиевый твердый раствор, который первично кристаллизуется из жидкости и содержит около 5 % Cu и десятые доли % малых добавок. Согласно расчетам в Thermo-Calc объемная и массовая доли фаз эвтектического происхождения сравнительно невелика, что обеспечивает высокие показатели пластичности. При этом полный и эффективный интервал кристаллизации шире, чем у силуминов (100 °C и более) и поэтому их литейные свойства оказываются ниже, что ограничивает их использование при литье в постоянные металлические формы.

Основой для анализа может служить фазовая диаграмма Al-Cu, но, поскольку часто в составе сплавов присутствует марганец, то оценку стоит производить по сечениям тройной диаграммы Al-Cu-Mn.

1.1.1.4.1 Обзор сплавов системы легирования Al-Cu

Медь - основной легирующий элемент сплавов 2xxx серии. При повышенных температурах увеличивается прочность за счет формирования соединений с Fe, Mn и другими элементами. На диаграмме состояния в области, богатой алюминием (рисунок 1.6), эвтектическая концентрация меди может достигать 33%. Фаза Al₂Cu имеет тетрагональную решетку (параметры: $a=0,6066$ нм, $c=0,4874$ нм), а плотность составляет 4,34 г/см³ [11].

Частицы фазы Al_2Cu равномерно распределены и имеют округлую форму, при этом, прочность сплава более зависима от среднего расстояния между частицами [15-17]. Предельная растворимость меди в алюминии равна 5,7%.

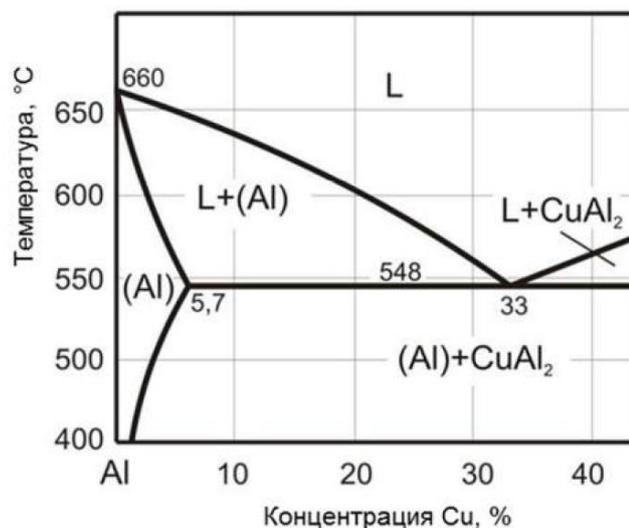


Рисунок 1.6. Диаграмма состояния Al-Cu.

Для алюминиевых сплавов медь является своего рода модификатором, незначительно измельчая зерно. Кроме растворного упрочнения медь способствует дисперсионному твердению после термообработки. Это происходит из-за уменьшения растворимости меди в (Al) при снижении температуры. По сравнению со сплавами системы Al-Mg, сплавы системы Al-Cu демонстрируют более высокие механические свойства при повышенных температурах.

1.1.1.4.2 Обзор сплавов системы легирования Al-Cu-Mn

Поскольку жаропрочные сплавы содержат в своем составе марганец, то необходимо рассматривать тройную диаграмму состояния Al-Cu-Mn для более точного анализа фазовых составов таких сплавов. Равновесная диаграмма состояния системы Al-Cu-Mn в области концентраций со стороны алюминия показана на рисунке 1.7 (проекции ликвидуса и солидуса) [11, 18].

При равновесных условиях в равновесии с (Al) находятся 3 фазовых соединения: Al_2Cu (с гексагональной решеткой), Al_6Mn (с ромбической решеткой) и $Al_{20}Cu_2Mn_3$ (с орторомбической решеткой) [11, 8, 19]. Медь и марганец имеют очень малую растворимость в двойных соединениях с алюминием (до 0,1 % Cu в Al_6Mn и Mn в Al_2Cu соответственно). Нонвариантные реакции этой системы в области богатой алюминием приведены в таблице 1.7.

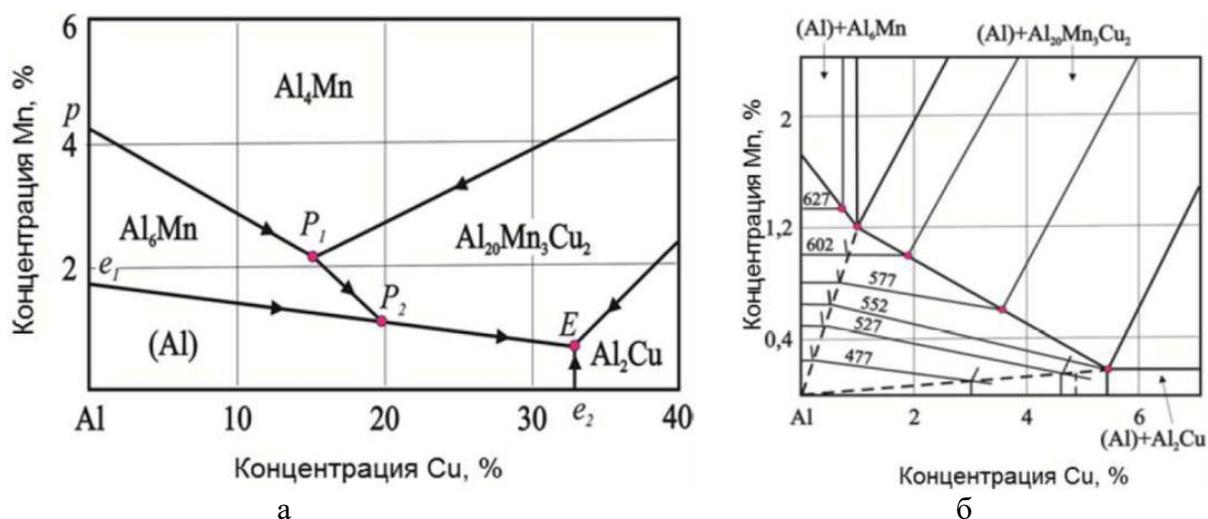


Рисунок 1.7. Диаграмма состояния Al-Cu-Mn:

а – проекция поверхности ликвидус;

б - проекция поверхности солидус.

Таблица 1.7. Нонвариантные реакции в тройных сплавах системы Al-Cu-Mn.

Реакция	Точка на рисунке 1.7	Т, °С	Состав жидкости, %	
			Cu	Mn
$L + Al_4Mn \rightarrow Al_6Mn + Al_{12}CuMn_2$	P_1	625,0	15.6	2.1
$L + Al_6Mn \rightarrow (Al) + Al_{12}CuMn_2$	P_2	616,0	14.8	0.9
$L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Al_{12}CuMn_2$	E	547,5	32.5	0.6

«Фазовое соединение $Al_{20}Cu_2Mn_3$ имеет орторомбическую кристаллическую решетку (параметры $a=2,411$ нм, $b=1,251$ нм, $c=7,71$ нм)». Плотность фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$ составляет $3,59$ г/см³ [1,7-8]. Состав фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$ (15,3 % меди и 19,8 % марганца) имеет широкую область гомогенности с интервалами концентраций от 12,8 до 19 % по меди и от 19,8 до 24 % по марганцу. В указанных пределах концентраций могут существовать два стехиометрических соединения составов фаз: $Al_{20}Cu_2Mn_3$ (15,3% меди, 19,8% марганца) и $Al_{12}CuMn_2$ (12,8% меди, 22,1% марганца).

Растворимость марганца в соединении Al_2Cu очень мала (до 0,1%), а в соединении Al_6Mn растворяется около 0,2% меди. Значения взаимной растворимости меди и марганца в (Al) при различных температурах приведены в таблице 1.8.

Таблица 1.8. Совместная растворимость меди и марганца в твердом алюминии при различных температурах.

T, °C	Фазовый состав сплава			
	(Al) + Al ₆ Mn + Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃		(Al) + Al ₂ Cu + Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃	
	Cu, %	Mn, %	Cu, %	Mn, %
623,5	1,40	1,17	-	-
616	1,30	1,00	-	-
610	1,30	1,00	-	-
600	1,10	0,90	-	-
550	0,85	0,60	-	-
547,5	-	-	5,50	0,20
525	0,95	0,44	4,95	0,20
500	0,65	0,40	4,05	0,20
450	0,50	0,20	2,55	0,15
400	0,10	0,10	1,50	0,10

Прослеживается зависимость механических характеристик сплавов от температуры. Марганец способствует улучшению механических свойств деформированных полуфабрикатов благодаря модифицирующему эффекту, однако существенного улучшения добиться не удастся. При этом, марганец обладает особенностью сосредотачиваться по границам зерен, излом сплавов системы Al-Cu-Mn носит преимущественно межкристаллитный характер.

Добавка марганца повышает стойкость сплава к коррозии, однако необходимо учитывать режим термической обработки [20]. Марганец ускоряет упрочнение при старении сплавов с медью и стабилизирует промежуточную фазу Al₂Cu. Упрочнение сплава и ускорение процесса старения происходит за счет формирования тройного интерметаллида, который образуется при взаимодействии Mn с избытком Cu. Это возможно при большей концентрации меди, чем ее растворимость в твердом растворе.

1.1.1.5 Обзор сплавов системы легирования Al-Mg

Сплавы на базе системы Al-Mg (магналии) по структуре относятся к группе деформируемых сплавов (сплав X₁ на рис 1.1). Исключение составляют менее распространенные литейные сплавы с добавкой кремния, в которых относительно много

эвтектики (их следует отнести ко второй группе типа X_2). Составы некоторых промышленных марок приведены в таблице 1.9.

Магналии отличаются высокой коррозионной стойкостью, пластичностью и вязкостью, а также хорошей свариваемостью. Являются термически не упрочняемыми сплавами, однако при концентрации магния на уровне 10-12 % за счет растворного упрочнения прочностные характеристики (σ_B) после закалки достигают уровня в 350-400 МПа. В то же время предел текучести у магналиев невысок: даже в наиболее прочном сплаве АМг10 он не превышает 200 МПа [8].

Таблица 1.9. Состав некоторых литейных сплавов на основе системы Al—Mg.

Марка сплава ¹	Массовая доля легирующих элементов и примесей, %						
	Mg	Mn	Si	Fe ²	Сu	Zn	Другие
АМг5К	4,5-5,5	0,1-0,4	0,8-1,3	3-0,5;К-0,4;Д-1,5	0,1	0,2	-
АМг5Мц	4,8-6,3	0,4-1	0,3	3-0,3;К-0,4;Д-0,5	0,3	-	-
АМгбл	6...7	0,1	0,2	3,К-0,2	0,15	0,1	Zr, Ti, Be
АМгблч	6-1	0,1	0,05	3, К-0,05	0,05	0,05	Zr, Ti, Be
АМг10	9,5-10,5	0,1	0,2	3,КЛ~0,2	0,15	0,1	Zr, Ti, Be
АМг10ч	9,5-10,5	0,1	0,05	3,КЛ-0,05	0,05	0,005	Zr, Ti, Be
АМг11	10,5-13		0,8-1,3	3-0,5;К-1;Д-1,2	-	0,1	Ti, Be
АА515.0	2,5-4,0	0,4,0,6	0Д..1	1,3	0,2	0,1	-
АА535.0	6,2-7,5	0,1-0,25	0,15	0,15	0,05	0,1	Ti
АА520.0	9,5-10,6	0,15	0,25	0,3	0,25	-	-

¹ГОСТ 1583-93

²З – при литье в песчаные формы, К - при литье в кокиль, Д - при литье под давлением.

Магналии очень чувствительны к концентрациям примесей (особенно железа), которые возрастают с повышением концентрации магния. Так, некоторые отливки ответственного назначения допускают примеси железа (наряду с кремнием) могут содержать не более 0,05 % Fe, как указано в таблице 1.9. Это связано с вредным влиянием Fe-содержащих фаз не только на механические свойства, но и на коррозионную стойкость. Добавка марганца может частично нейтрализовать отрицательное влияние железа.

Оптимальными механическими и коррозионными свойствами обладают сплавы АМгблч и АМг10ч с минимальной допустимой концентрацией примесей железа и кремния и малыми добавками Zr, Ti и Be, которые не оказывают ощутимого влияния на фазовый состав. Для анализа таких высокочистых литейных магналиев достаточно двойной диаграммы Al-Mg.

Такие литейные характеристики, как горячеломкость и жидкотекучесть, у магналиев выше, чем у сплавов системы Al-Cu. А благодаря относительно невысокой склонности к образованию горячих трещин они хорошо свариваются аргонно-дуговой сваркой. Однако широкий интервал кристаллизации, способствующий образованию рассеянной пористости, и склонность к окислению при плавке затрудняют получение качественных герметичных отливок, свободных от неметаллических (оксидных) включений.

В сплаве АМгбл содержится 6-7 % Mg, а концентрации малых добавок (Zr, Ti, Be) и примесей (в том числе Fe и Si) не превышают 0,2 %. Для анализа влияния следует рассматривать диаграммы Al—Mg—Si и Al—Fe—Mg—Si. В литом состоянии магний распределяется между (Al) и эвтектическими прожилками фазы Al_8Mg_5 в зависимости скорости охлаждения. Из-за присутствия примесей Fe и Si более вероятно, что образуются фазы Al_3Fe и Mg_2Si (а при ускоренном затвердевании возможно образование фазы Al_8Fe_2Si). Они обычно имеют вид тонких иголок (Al_3Fe) или прожилок (Mg_2Si и Al_8Fe_2Si) и располагаются по границам дендритных ячеек вместе с частицами основной фазы Al_8Mg_5 . Нагрев под закалку для растворения последней в (Al) обычно проводят ниже неравновесного солидуса (430-440 °C). Механические свойства сплава АМгбл значительно повышаются после термообработки (закалка).

Модификация сплава АМгбл с еще более жестким ограничением примесей (допуск по Fe и Si 0,05 %) обозначается АМгблч. Этот магналий в закаленном состоянии имеет однофазную структуру и является наиболее коррозионностойким среди всех литейных алюминиевых сплавов.

В литом состоянии сплавы типа АМгбл предназначены для деталей, несущих средние статические и небольшие ударные нагрузки. Эти магналии нашли применение в пищевой промышленности.

Более прочный сплав АМг10 отличается от предыдущих более высокой концентрацией магния (около 10 %). Он содержит те же малые добавки (Zr, Ti, Be) и такое же строгое ограничение по примесям. В его литой структуре содержится большее количество прожилок фазы Al_8Mg_5 в отличие от сплава АМгбл, которые отрицательно влияют как на механические, так и на коррозионные свойства. В связи с этим сплав АМг10 используется только в термообработанном состоянии по режиму T4.

Зависимость массовой доли твердых фаз от температуры при неравновесной кристаллизации сплава АМг10, рассчитанная по программе Thermo-Calc, объясняет наличие неравновесной эвтектики в этом сплаве в литом состоянии, как показано на рисунке 1.8.

Рассчитанные значения объемных долей фазы в этом сплаве для состояния Т4, показывают, что при обычном содержании примесей Fe и Si количество образуемых ими фаз (эвтектического происхождения) не превышает в сумме 0,7 % об. С другой стороны, максимальное значение Q_v (т.е. при полном распаде (А1)) вторичных выделений фазы Al_3Mg_2 , которые неизбежно должны образоваться со временем, составляет более 20 % об.

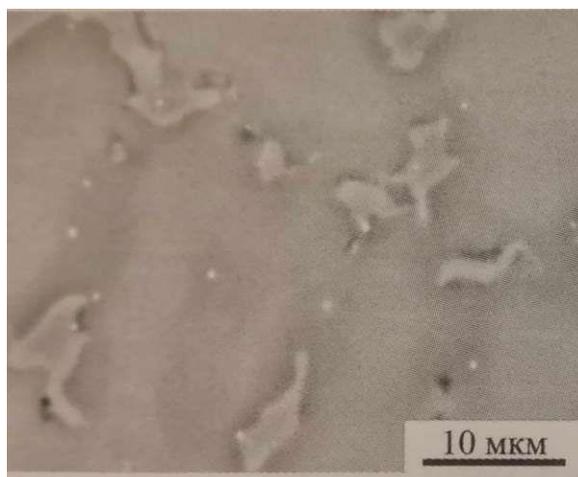


Рисунок 1.8. Фотография микроструктуры сплава АМг10 в литом состоянии.

Сплав АМг10ч, аналогично сплаву АМгблч, является модификацией базового сплава АМг10, отличаясь от него жестким ограничением по примесям железа и кремния (0,05 %), что улучшает коррозионную стойкость и усталостные характеристики. Кроме наиболее высокой среди магналиев прочности ($\sigma_b > 350$ МПа), сплавы с высоким содержанием магния АМг10 и АМг10ч имеют и более высокие литейные свойства по сравнению со сплавом АМгбл [12].

Сплавы АМг10 и АМг10ч рекомендуются для применения в силовых деталях, работающих в небольшом диапазоне температур (0 ± 60 °С) в различных климатических условиях, включая воздействие морской воды (вместо бронз, латуней, нержавеющей сталей и деформируемых алюминиевых сплавов) [25].

В сплаве АМг11 содержится максимальное количество магния (до 13 %) среди всех стандартных алюминиевых сплавов (как литейных, так и деформируемых). Добавке кремния до 1 % позволяет получить на этом сплаве более высокий показатель жидкотекучести, чем у сплава АМг10. При этом его интервал кристаллизации остается весьма широким. Из этого сплава получают фасонные отливки различными методами литья. В то же время высокая концентрация примесей железа (до 1 %) и, соответственно, большая объемная доля Fe- и Si-содержащих фаз, способствует снижению механических свойств, даже в состоянии Т4. В структуре сплава АМг11 обычно присутствуют иглообразные включения фазы Al_3Fe , а также скелетообразные частицы фазы Mg_2Si .

Расчетные значения объемных долей фазы в сплаве АМг11 для состояния Т4 показывают, что количество фаз Al_3Fe и Mg_2Si намного превышает соответствующие значения для сплава АМг10 (5 % против 0,7 % соответственно). Количество вторичных выделений фазы Al_3Mg_2 в этом сплаве также больше, поскольку он содержит больше магния (26 % против 23 %).

1.1.1.6 Обзор сплавов системы легирования Al-Mg-Mn

Диаграмма состояния системы Al—Mg—Mn позволяет более точно проанализировать фазовый состав множества магналиев, легированных марганцем, в случае высокой чистоты по примесям Fe и Si. В алюминиевом углу системы Al-Mg-Mn, как показано на рисунке 1.9, в равновесии с алюминиевым твердым раствором находятся фазы Al_6Mn , Al_8Mg_5 и тройное соединение $Al_{10}(MgMn)_3$ (13,7 % Mg, 13,5 % Mn) или $Al_{10}Mg_2Mn$ (12,8-13,03 % Mg, 14,72-14,8 % Mn) [14]. Тройное соединение образуется по перитектическим реакциям:



При 437 °С, по-видимому, происходит эвтектическое превращение [11]:

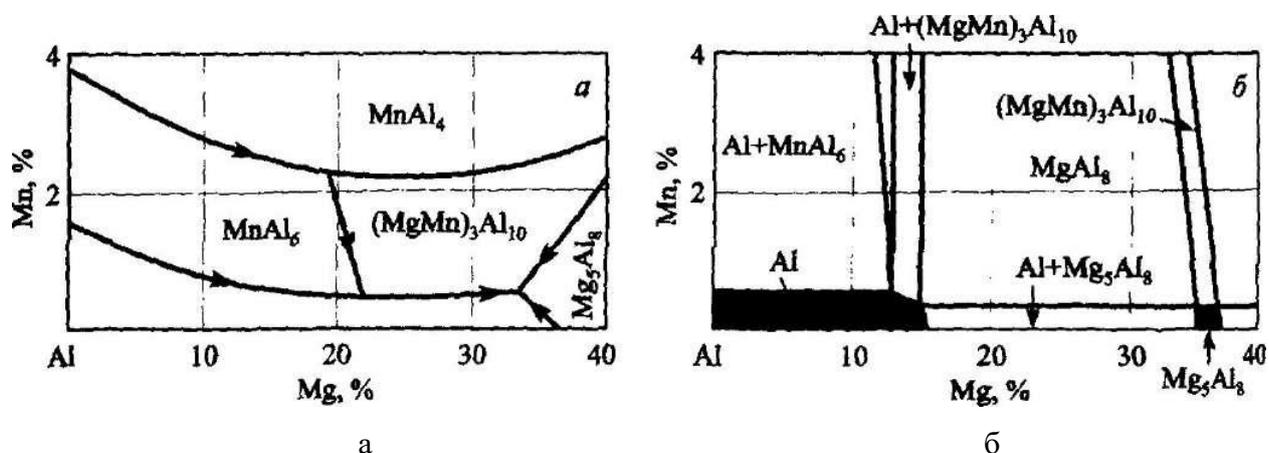


Рисунок 1.9. Диаграмма состояния Al-Mg-Mn:

а - проекция поверхности ликвидус; б - распределение фазовых областей в твердом состоянии.

Фаза $Al_{10}(MgMn)_3$ (или $Al_{18}Mg_3Mn_2$) имеет кубическую решетку типа $Al_{18}Cr_2Mg_3$ или $Al_{12}Mn$ (пространственная группа Fdm , 184 атома на элементарную ячейку) с параметром $a = 1,453$ нм [21]. По тройной диаграмме видно, что магний и марганец взаимно снижают растворимость друг друга в алюминии. Так, уже при 2 % магния и температуре 597 °С максимальная растворимость марганца

составляет 0,8 % (вместо 0,96 % в двойной системе), а растворимость магния падает до 14 % против 17,4 % в двойной системе. Растворимость магния в Al_6Mn и марганца в Al_8Mg_5 очень мала [11].

Сплав $AMg5Mn$ является аналогом деформируемого сплава $AMg6$ и может содержать до 1 % Mn . Из этого сплава получают фасонные отливки различными способами литья (в землю, кокиль, под давлением). Его использование чаще всего в литом состоянии связано с тем, что марганец, входя при неравновесной кристаллизации в состав (Al) , приводит к дисперсионному твердению. Распределение магния здесь происходит аналогично сплаву $AMg6$: между (Al) и эвтектическими прожилками фазы Al_8Mg_5 . Наличие примесей железа и кремния способствует образованию фаз $Al_{15}(Fe,Mn)_2Si_3$ и Mg_2Si . Другие фазы в литой структуре практически не обнаруживаются. Основное применение сплав $AMg5Mn$ заключается в изготовлении деталей арматуры трубопроводов пресной воды, масляных и топливных систем, судовых механизмов и оборудования при рабочей температуре до 100 °C [26].

Марганец в небольших количествах (0,2-0,6 %) присутствует также в составе сплава $AMg7$. Из данного сплава получают отливки методом литья под давлением с неплохими механическими ($\sigma_b > 250$ МПа, $\delta > 5$ %) и литейными свойствами. Этот сплав может также содержать кремний (0,5-1 %) в качестве дополнительного легирующего элемента 0,5-1 %, который в основном связывается в соединение Mg_2Si , что улучшает литейные свойства, но снижает пластичность из-за своей хрупкости. Примесь железа связывается в скелетообразные включения фазы $Al_{15}(Fe,Mn)_2Si_3$. Отливки сплава $AMg7$ не подвергают термической обработке.

Добавка кремния до 1,7 % способствует улучшению литейных свойств некоторых сплавов системы $Al-Mg$ за счет образования двойной эвтектики $(Al) + Mg_2Si$, улучшающей структуру магналиев в твердо-жидком состоянии. Однако кристаллы Mg_2Si эвтектического происхождения отличаются повышенной хрупкостью и заметно снижают такие механические свойства, как пластичность и вязкость разрушения [11]. Для анализа фазового состава этих сплавов требуется рассмотрение, как минимум, тройной диаграммы $Al-Mg-Si$. А из-за присутствия большого содержания примеси железа в составе для более корректного анализа необходимо использовать сечения четверной диаграммы $Al-Fe-Mg-Si$. Следует также отметить, что в магналиях растворимость кремния в (Al) очень мала во всем температурном диапазоне.

Mg_2Si является основной избыточной фазой в сплаве $AMg5K1$, который характеризуется наименьшей склонностью к образованию горячих трещин среди магналиев. Это связано с тем, что в нем отсутствует легкоплавкая эвтектика, в которой содержится фаза Al_8Mg_5 , а значит интервал кристаллизации (и вероятно, эффективный) уже, чем в других $Al-Mg$ сплавах. Таким образом, магний распределяется между (Al) и фазой Mg_2Si . Последняя имеет разветвленную скелетную морфологию («китайский шрифт») и, являясь наиболее хрупкой среди избыточных фаз, обуславливает низкие механические свойства ($\sigma_b \sim 150$ МПа, $\delta \sim 1$ %). Поскольку сплав $AMg5K$ содержит добавку марганца, примесь железа полностью связана в фазу $Al_{15}(Fe,Mn)_2Si_3$, которая часто обнаруживается в составе

колоний тройной эвтектики (Al) + Mg₂Si + Al₁₅(Fe,Mn)₂Si₃. Для сплава АМг5К не проводится упрочняющая термическая обработка, т.к. в этом случае не происходит большого выделения избыточных фаз. В то же время, высокотемпературный нагрев (500 °С и выше) положительно сказывается на формоизменении (фрагментация и сфероидизация) фазы Mg₂Si, что влечет за собой повышение механических свойств. Количество вторичных выделений фазы Al₈Mg₅ в сплаве АМг5К невелико. Это обусловлено сравнительно невысоким содержанием магния в этом сплаве, а также связыванием значительной его части в двойное соединение Mg₂Si.

Из сплава АМг5К изготавливают детали для судостроения, несущие средние нагрузки и работающие в коррозионной среде (морская вода или слабощелочные растворы) при температурах до 200 °С, т.е. выше предельных температур других магниевых сплавов.

Как было отмечено ранее, коррозионная стойкость литейных магниевых сплавов высока. После закалки снижается скорость общей коррозии на воздухе, в пресной и морской воде. При концентрациях магния до 6 % не проявляется склонность к коррозии под напряжением и межкристаллитной коррозии. Однако, если отливки подвергать нагреву до 70...100 °С и выше, то происходит распад (Al) с образованием множества выделений β'- и β-фаз (Al₈Mg₅) вдоль границ зерен, что вызывает развитие межкристаллитной коррозии. Для ее предотвращения требуется проведение специальной термообработки. Таким образом, рекомендуется ограничивать рабочие температуры отливок из Al-Mg сплавов до 100 °С.

Магниевые сплавы применяются в судостроении и других отраслях для получения деталей, способных «работать во влажной атмосфере, в пресной и морской воде», в сварных конструкциях, например, гребные винты и внутренние корпусные детали. Из Al-Mg сплавов делают ответственные детали газовой аппаратуры (взамен медных сплавов) средней конфигурации (крышки, корпуса, кронштейны и т.д.), а также изделия, где предъявляются повышенные требования к коррозионной стойкости и пластичности, например, в пищевой промышленности (смесители, станины машин, просеивающие агрегаты, трубопроводы). Механические свойства некоторых марочных литейных магниевых сплавов приведены в таблице 1.10.

Таблица 1.10. Типичные механические свойства литейных сплавов на основе системы Al-Mg [3].

Сплав	Состояние ¹	σ _в , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %	σ ₋₁ , МПа
АМг5К	З, Л	170	100	3	45
АМг5Мц	З, Л	210	120	4	-
АМг6л	З, Л	200	120	4	40
АМг10	З, Т4	375	200	22	60

¹З – литье в землю, Л – без термообработки, Т4 - закалка

1.1.2 Обзор систем легирования известных алюминиевых сплавов, предназначенных для производства деформированных полуфабрикатов.

1.1.2.1 Обзор сплавов систем легирования Al-Cu-X.

Среди промышленных деформируемых сплавов наиболее высокими характеристиками жаропрочности обладают сплавы на базе двойной системы Al-Cu: типа 1201, Д16, АК4-1 [11, 15, 19, 27, 28, 24]. Эти сплавы относятся к группе деформируемых термически упрочняемых сплавов, главным легирующим компонентом которых является медь. Максимальная рабочая температура отливок из данных сплавов равна 250 °С, кратковременно 300 °С, и улучшить этот уровень в рамках традиционных технологий легирования не представляется возможным. Деформируемые алюминиевые сплавы с основным легирующим компонентом - медью, демонстрируют стабильность механических свойств в широком диапазоне температур. Концентрация меди в этих сплавах составляет 5-7% (т.е. может быть выше ее максимальной растворимости в (Al)), что приводит к образованию максимального количества вторичных выделений фазы Al_2Cu при старении. Кроме меди почти все эти сплавы содержат марганец в количестве до 1%.

Медь распределяется между (Al) и другими фазами кристаллического происхождения в зависимости от состава сплава. Распределение легирующих элементов между алюминиевой матрицей и избыточными фазами в сплавах на базе системы Al-Cu приведено в таблице 1.11. Выбор оптимальной концентрации меди – непростая задача, требующая анализа соответствующих многокомпонентных диаграмм состояния.

Фрагмент тройной диаграммы состояния Al-Cu-Mg со стороны алюминия приведен на рисунке 1.10. В настоящий момент данная диаграмма хорошо изучена [11, 29-31]. Согласно этой диаграмме состояния происходит несколько неинвариантных и инвариантных реакций с участием алюминиевого твердого раствора, которые приведены в таблицах 1.12 и 1.13 [18].

В равновесном состоянии с (Al) находятся двойные фазы Al_2Cu и Al_8Mg_5 и тройные фазы Al_2CuMg (S) и Al_6CuMg_4 (T). Значения предельной растворимости меди и магния в алюминиевом твердом растворе в вершинах трехфазных (Al)+ Al_2Cu + Al_2CuMg , (Al)+ Al_2CuMg + Al_6CuMg_4 и (Al)+ Al_8Mg_5 + Al_6CuMg_4 при различных температурах приведены в таблице 1.14 [29].

Таблица 1.11. Распределение легирующих элементов между алюминиевой матрицей и избыточными фазами в сплавах на основе системы Al-Cu.

Фазы	Легирующий элемент					
	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Ni
Алюминиевая матрица						
(Al)	+	+	+	-	+	-
Вторичные выделения						
Al ₂ Cu	+	-	-	-	-	-
Al ₂ CuMg	+	+	-	-	-	-
Mg ₂ Si	-	+	-	-	+	-
Al ₆ Cu ₂ Mg ₈ Si ₅	+	+	-	-	+	-
(Si)	-	-	-	-	+	-
Al ₂₀ Cu ₃ Mn ₂	+	-	+	-	-	-
Al ₁₅ Mn ₂ Si ₃	+	-	-	-	+	-
Al ₆ Mn	-	-	+	-	-	-
Al ₃ Zr	-	-	+-	-	-	-
Al ₇ Cr	-	-	-	-	-	-
Al ₃ Ti	-	-	-	-	-	-
Фазы кристаллизационного происхождения						
Al ₂ Cu	+	-	-	-	-	-
Al ₂ CuMg	+	+	-	-	-	-
(Si)	-	-	-	-	-	-
Al ₅ FeSi	+	+	-	-	-	-
Al ₈ Fe ₂ Si	+	+	-	-	-	-
Al ₁₅ (Fe,Mn) ₂ Si ₃	+	+	+	-	-	-
Al ₆ (Fe,Mn,Cu)						
Al ₉ FeNi	-	+	-	-	-	-
Al ₇ Cu ₂ Fe	+	-	-	+	-	-
Al ₇ Cu ₄ Ni	-	-	-	+	-	-
Al ₃ (Ni,Cu) ₂	-	-	-	+	-	-
Mg ₂ Si	+	-	-	-	+	-
Al ₆ Cu ₂ Mg ₈ Si ₅	+	-	-	+	+	-

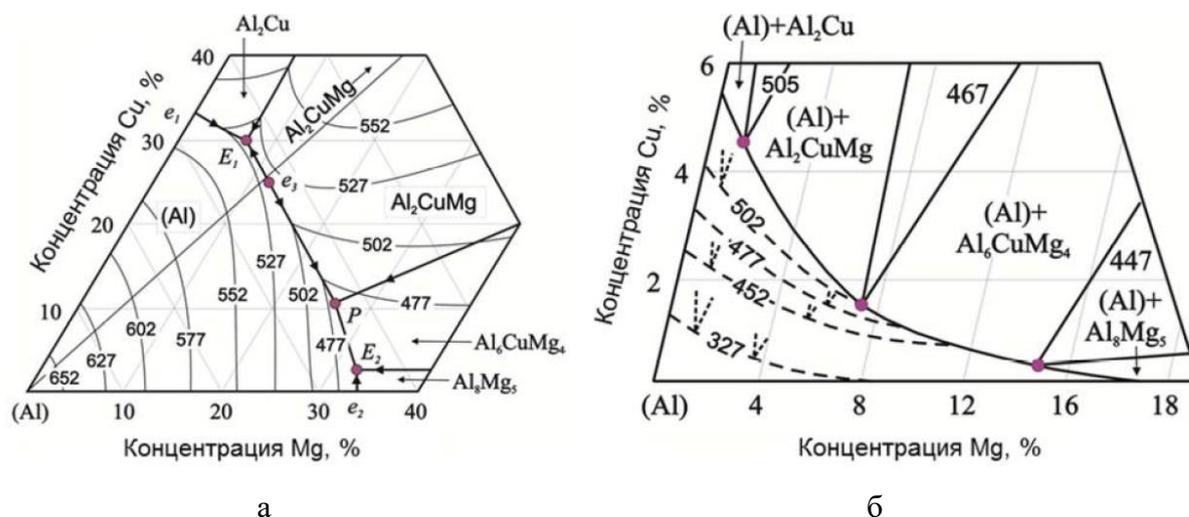


Рисунок 1.10. Диаграмма состояния Al-Cu-Mg:

а - проекция поверхности ликвидус; б - проекция поверхности солидус.

Таблица 1.12. Нонвариантные реакции в системе Al-Cu-Mg с участием (Al).

Реакция	Точка на рисунке 1.11	Т, °С	Состав жидкости, %	
			Cu	Mg
$L \rightarrow (Al)+Al_2Cu+Al_2CuMg (S)$	E_1	507	30,0	6,0
$L \rightarrow (Al)+Al_2CuMg^1$	E_3	518	24,5	10,1
$L+Al_2CuMg \rightarrow (Al)+Al_6CuMg_4 (T)$	P	467	10,0	26,0
$L \rightarrow (Al)+Al_8Mg_5+Al_6CuMg_4$	E_2	449	2,7	32,0

¹квазибинарная реакция

Таблица 1.13. Моновариантные реакции в системе Al-Cu-Mg с участием алюминиевого твердого раствора.

Реакция	Линия на рисунке 1.11	Температура, °С
$L \rightarrow (Al)+Al_2Cu$	e_1-E_1	548–507
$L \rightarrow (Al)+Al_2CuMg$	e_3-E_1 и e_3-E_1	518–507 и 518–467
$L \rightarrow (Al)+Al_6CuMg_4$	E_1-E_3	467–449
$L \rightarrow (Al)+Al_8Mg_5$	E_1-E_3	450–449

Фазовое соединение Al_2CuMg (46% меди, 17% магния) характеризуется узкой областью гомогенности. Это соединение имеет орторомбическую решетку (параметры $a=0,401$ нм,

$b=0,925$ нм, $c=0,715$ нм). Расчетная плотность фазы равна $3,55$ г/см³, микротвердость при комнатной температуре - $4,44$ ГПа, а 1-часовая микротвердость при температуре равной 300 °C составляет $2,22$ Гпа [11, 32].

Таблица 1.14. Совместная растворимость меди и магния в (Al).

T, °C	Фазовый состав сплава					
	(Al)+Al ₂ Cu+Al ₂ CuMg		(Al)+Al ₂ CuMg+Al ₆ CuMg ₄		(Al)+Al ₈ Mg ₅ +Al ₆ CuMg ₄	
	Cu, %	Mg, %	Cu, %	Mg, %	Cu, %	Mg, %
450	2,0–2,6	0,6–1,1	0,3–0,35	8,5	0,3	10,5
400	1,4–1,8	0,4–0,8	0,2–0,3	7,4	0,2	9,2–9,5
350	0,9	0,5	0,1	6,2	0,1	7,6
300	0,6	0,2	0,1	5,0	0,1	5,6

Фазовое соединение Al₆CuMg₄ (22-27% меди, 27,5-30% магния) имеет дефектную объемноцентрированную кубическую решетку (параметры $a=1,428-1,431$ нм). Расчетная плотность фазы равна $2,69$ г/см³ [11, 32]. Это соединение обычно обозначается как фаза Т. Два других тройных соединения этой системы, а именно AlCuMg и Al₅Cu₆Mg₂, не находятся в равновесии с алюминиевым твердым раствором.

Метастабильные модификации фаз Al₂Cu (θ' и θ'') и Al₂CuMg (S') способствуют твердорастворному упрочнению при распаде пересыщенного (Al), в том числе при естественном старении. На основе этой системы создаются жаропрочные деформируемые сплавы, типа Д16, упрочняемые после термической обработки по режимам Т4 и Т6. Эти сплавы сочетают высокую статическую прочность при комнатной и повышенной (до $150-175$ °C) температурах, высокие показатели усталостной прочности и вязкости разрушения. Недостатком дюралюминов является их низкая коррозионная стойкость, поэтому изделия требуют тщательной коррозионной защиты. Для этого алюминиевые части самолета покрывают специальными грунтовками (обычно жёлтого или зелёного цветов) и, при необходимости, окрашиваются. При закалке сплавов на основе системы Al-Cu-Mg следует тщательно соблюдать температурный режим, т.к. из-за узкого интервала температуры под закалку может произойти перегрев (пережог) или недогрев (неполное растворение меди в твердом алюминиевом растворе). И, если недогрев еще возможно устранить, то дефект после пережога неустраним. Явление пережога связано с тем, что для растворения избыточных фаз необходима температура, близкая к температуре солидуса сплава. Если происходит нагрев выше температуры солидуса, то по границам зерен появляются тонкие прослойки жидкости, которые

при закалке, в результате неравновесной кристаллизации, превращаются в тонкие эвтектические прослойки, содержащие достаточно хрупкие интерметаллиды, снижающие механические свойства сплава. Обоснование перегрева и недогрева на примере сплавов типа сплавов типа Д16 вытекает из политермических разрезов системы Al-Cu-Mg, которые приведены на рисунке 1.11.

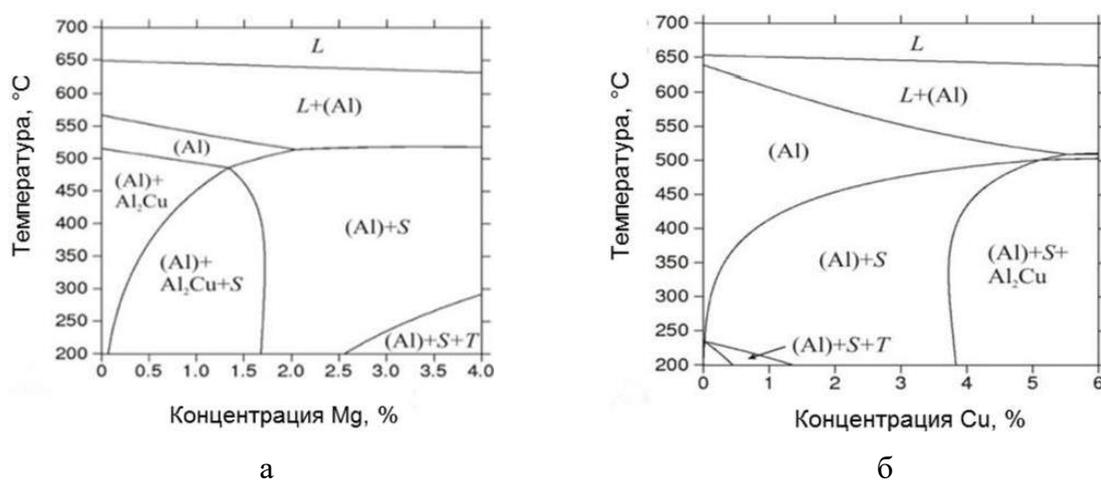


Рисунок 1.11. Политермические разрезы сплавов системы Al-Cu-Mg:

а) Al-4,3% Cu-Mg; б) Al-1,5% Mg-Cu.

Полная характеристика фазового состава приведена в таблицах 1.15 и 1.16. Количественная оценка фазового состава деформируемых алюминиевых сплавов типа Д16 показывает, что суммарная доля железистых фаз в закаленном состоянии составляет примерно 1,5% объемн. (при содержании железа равного 0,2%).

Таблица 1.15. Фазовый состав сплава Д16ч при 500 °С.

Фаза	Q _M ¹	Q _V ²	Массовая доля химических элементов, %					
			Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
(Al)	96,72	97,60	94,39	3,88	1,55	0,12	0,002	0,05
Al ₁₅ (FeMn) ₃ Si ₂	0,71	0,54	62,46	0,93	0,00	17,19	12,010	7,39
Al ₇ Cu ₂ Fe	0,76	0,48	50,80	34,18	0,00	0,00	15,020	0,00
Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃	1,82	1,38	64,90	15,28	0,00	19,82	0,000	0,00
Сплав	100,00	100,00	ост.	4,30	1,50	0,60	0,200	0,10

¹массовая доля фазы, масс.%, ²объемная доля фазы, об.%

Таблица 1.16. Фазовый состав алюминиевой матрицы сплава Д16ч при 200 °С.

Фаза	QM ¹	QV ²	Массовая доля химических элементов, %					
			Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
(Al)	91,03	92,96	99,81	0,10	0,08	<0,01	<0,010	<0,01
Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃	0,59	0,45	64,90	15,28	0,00	19,82	0,000	0,00
Al ₂ Cu	0,08	0,05	46,01	53,98	0,00	0,00	0,000	<0,01
Al ₁₅ (FeMn) ₃ Si ₂	0,02	0,01	62,94	0,03	0,00	17,59	12,440	6,99
Mg ₂ Si	0,13	0,20	0,00	0,00	63,38	0,00	0,000	36,62
Al ₂ CuMg	8,15	6,33	76,79	0,00	0,00	0,00	6,450	0,00
(Al) _s ³	100,00	100,00	94,39	3,88	1,55	0,12	0,002	0,05

¹массовая доля фазы, масс.%, ²объемная доля фазы, об.%, ³пересыщенный (Al) после закалки с 460 °С

Другими известными сплавами данной системы являются алюминиевые сплавы типа Д1 и Д19. В составе сплава Д1 присутствует магний до 0,8%, поэтому в его структуре количество фазы Al₂CuMg будет меньшим, чем в сплаве Д16. А наличие добавки кремния делает его более близким к сплавам типа АК8. В сплаве Д19 более высокая концентрация магния, поэтому в его структуре будет полное (или весьма малое количество) отсутствие фазы Al₂Cu.

Из сравнения свойств полуфабрикатов из сплавов Д1, Д16, Д19, полученных разными методами (таблица 1.17) видно, что прессованные полуфабрикаты прочнее катаных.

Таблица 1.17. Типичные механические свойства классических дуралюминов.

Сплав	Тип полуфабриката	σ _в , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %	σ ₋₁ , МПа
Д1	Листы	400	240	20	–
	Прессованные прутки	480	320	14	125
Д16	Листы, плиты	440	330	18	–
	Прессованные прутки	530	400	11	140
Д19	Листы	425	310	18	–

Другими известными деформируемыми сплавами являются сплавы на основе системы Al-Cu-Mg-Mn-Si. Типичным представителем сплавов этой группы являются сплавы типа АК8 (АА 2214). Фазовый состав для сплавов этой системы приведен в таблице 1.18. Сплавы данной системы характеризуются достаточно сложным фазовым составом. Он может меняться в

пределах марки, что показано на изотермических разрезах системы Al-Cu-Mg-Mn-Si (рисунок 1.12).

Таблица 1.18. Фазовый состав сплава АК8 при 500 °С.

Фаза	QM ¹	QV ²	Массовая доля химических элементов, %					
			Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
(Al)	95,84	96,89	94,69	4,22	0,52	0,06	0,002	0,51
Al ₂ Cu	0,62	0,39	47,65	51,71	0,00	0,00	0,000	0,64
Al ₁₅ (FeMn) ₃ Si ₂	3,54	2,73	60,87	3,79	0,00	20,90	5,640	8,80
Сплав	100,00	100,00	ост.	4,50	0,50	0,80	0,200	0,80

¹ массовая доля фазы, масс.%, ² объемная доля фазы, об.%

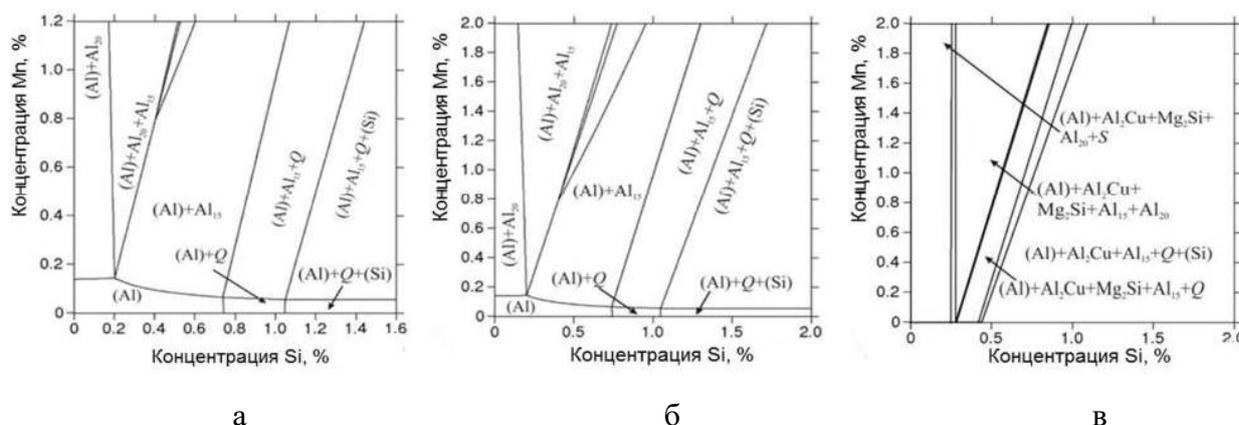


Рисунок 1.12 - Изотермические разрезы диаграммы состояния системы Al-Cu-Mg-Mn-Si

а) Al-4,5% Cu-0,5% Mg-Mn-Si, 510 °С;

б) Al-4,5% Cu-0,5% Mg-Mn-Si, 520 °С;

в) Al-4,5% Cu-0,5% Mg-Mn-Si, 200 °С.

После старения в (Al) сплава АК8 содержатся 2 основные фазы: Al₂Cu и Q, что указано в таблице 1.19. Также в алюминиевом растворе присутствуют содержащие марганец дисперсоиды. Они формируются при проведении операции гомогенизации. Расчет фазового состава показывает наличие фазы Al₁₅Mn₃Si₂, а не Al₂₀Cu₂Mn₃, как в сплаве типа Д16. Стоит сказать, что в силуминах, близких по составу алюминиевого твердого раствора, дисперсоиды практически отсутствуют. Это объясняется тем, что растворимость переходных металлов в (Al) при высоком содержании Si низка.

Слитки после литья сплавов типа АК8 характеризуются наличием множества избыточных фаз. Эти фазы располагаются по границам дендритных ячеек. При небольших увеличениях микроструктура слитков сплавов типа АК8 похожа на микроструктуру обычных

дуралюминов. Однако детальный осмотр выявляет заметно более сложное многофазное строение. Это больше всего заметно при использовании метода СЭМ. Микроструктура слитков, прошедших процесс гомогенизации, показывает равномерно распределенные вторичные выделения, в основном соответствующие фазам Al_2Cu и Q .

Таблица 1.19. Фазовый состав алюминиевой матрицы сплава АК8 при 200 °С.

Фаза	Q_M^1	Q_V^2	Массовая доля химических элементов, %					
			Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
(Al)	91,07	93,66	99,89	0,10	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Q	1,66	1,66	21,59	20,34	31,11	0,00	0,00	26,96
Al_2Cu	7,01	4,48	46,02	53,96	0,00	0,00	0,00	0,01
(Si)	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
$Al_{15}(FeMn)_3Si_2$	0,22	0,17	60,64	1,48	0,00	27,63	0,92	9,32
$(Al)_s^3$	100,00	100,00	94,69	4,22	0,52	0,06	0,002	0,51

¹массовая доля фазы, масс.%, ²объемная доля фазы, об.%, ³пересыщенный (Al) после закалки с 460 °С

В микроструктуре деформированных полуфабрикатов сплавов типа АК8 содержатся эвтектические включения (даже при низкой концентрации примесей железа), которые выглядят в виде строчек. Примеры микроструктуры сплава АК8 в литом состоянии, после проведения операции гомогенизации и деформированного полуфабриката приведены на рисунке 1.13.

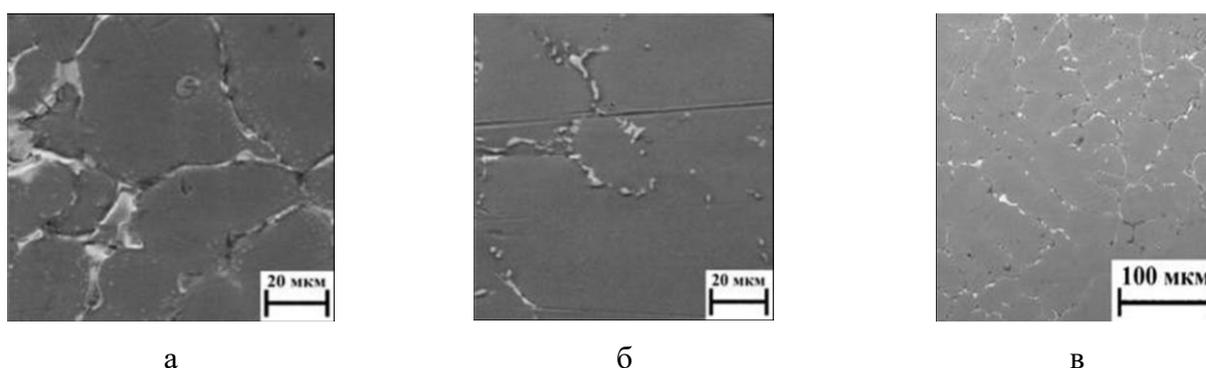


Рисунок 1.13. Типичная микроструктура сплава АК8
а) литое состояние; б) гомогенизированное состояние;
в) деформированный полуфабрикат (лист).

Система Al-Cu-Mg-Ni-Fe является еще одной распространенной системой, на основе которой создаются промышленные деформируемые. Типичным представителем сплавов этой

системы является сплава АК4-1. Специфичность этих сплавов на основе системы Al-Cu-Mg-Ni-Fe заключается в том, что добавка железа используется в качестве легирующего компонента, а не примеси, как обычно. Эта особенность объясняется тем, что в микроструктуре содержится немалое количество сравнительно глобулярных включений фазы Al_9FeNi эвтектического происхождения (примерно до 6% объемн.). Небольшое количество меди (около 2 %) обуславливает более высокую температуру солидуса, благодаря чему температура термической обработки сплава АК4-1 выше в сравнении со сплавом Д16.

Подробно фазовый состав сплава АК4-1 представлен в таблицах 1.20 и 1.21 для закаленного и состаренного состояний соответственно. После закалки с температуры равной 540 °С, в сплаве АК4-1 кроме основной фазы Al_9FeNi можно ожидать присутствие малое количества фаз Mg_2Si и Al_7Cu_2Fe . В составе алюминиевой матрицы сплава АК4-1 по расчету (при температуре равной 200 °С) явно доминирует фаза Al_2CuMg , метастабильные выделения которой и обеспечивает упрочнение. В литом состоянии на микроструктуре слитка сплава АК4-1 видны эвтектические включения фазы Al_9FeNi и небольшое количество фазы Al_2CuMg , имеющих форму прожилок. После проведения операции гомогенизации частицы фазы Al_9FeNi принимают компактную форму, вторичные дисперсоиды фазы Al_2CuMg проявляются в виде мелких точек.

Микроструктура деформированных полуфабрикатов сплавов типа АК4-1 характеризуется наличием относительно равномерным выделением глобулярных частиц фазы Al_9FeNi . Микроструктуры в литом состоянии, после проведения операции гомогенизации и деформированного полуфабриката приведены на рисунке 1.14.

Таблица 1.20. Фазовый состав сплава АК4-1 при 540 °С.

Фаза	QM ¹	QV ²	Массовая доля химических элементов, %					
			Al	Cu	Mg	Fe	Ni	Si
(Al)	93,46	94,73	95,87	2,41	1,53	0,08	0,002	0,004
Mg_2Si	0,11	0,16	0,00	0,00	63,38	0,00	0,000	36,62
Al_9FeNi	6,01	4,84	67,94	0,00	0,00	15,47	16,590	0,00
Al_7Cu_2Fe	0,42	0,27	50,80	34,18	0,00	15,02	0,000	0,00
Сплав	100,00	100,00	ост.	2,40	1,50	1,00	1,000	0,10

¹ массовая доля фазы, масс.%, ² объемная доля фазы, об.%

Таблица 1.21. Фазовый состав алюм. матрицы сплава АК4-1 при 200 °С.

Фаза	QM ¹	QV ²	Массовая доля химических элементов, %					
			Al	Cu	Mg	Fe	Ni	Si
(Al)	94,30	95,58	99,34	0,01	0,65	<0,01	<0,010	<0,01
Al ₆ Mn	0,36	0,30	73,89	4,64	0,04	21,43	0,000	0,00
Al ₉ FeNi	0,01	0,01	67,97	0,00	0,00	16,33	15,690	0,00
Mg ₂ Si	0,01	0,02	0,00	0,00	63,38	0,00	0,000	36,62
Al ₂ CuMg	5,31	4,09	38,05	44,81	17,14	0,00	0,000	0,00
(Al) _S ³	100,00	100,00	95,87	2,41	1,53	0,08	0,002	<0,01

¹массовая доля фазы, масс.%, ²объемная доля фазы, об.%, ³пересыщенный (Al) после закалки с 460 °С

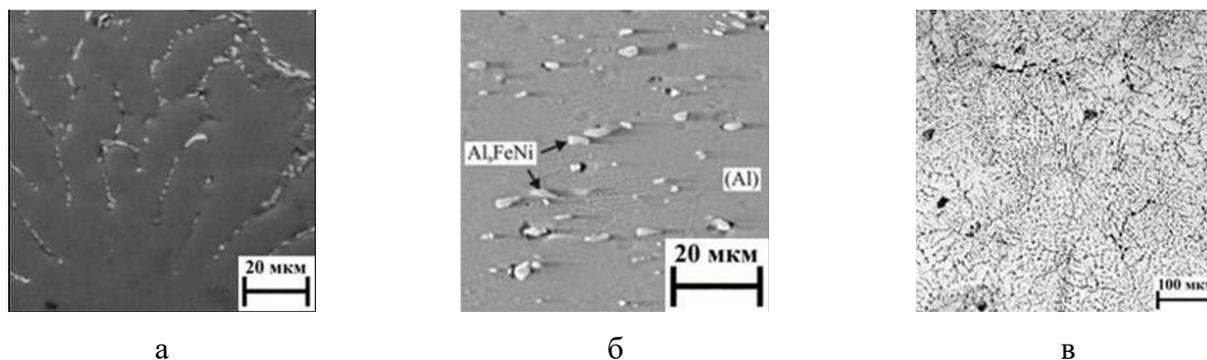


Рисунок 1.14. Микроструктура сплава АК4-1:

а – в литом состоянии; б – после гомогенизации;

в – деформированного полуфабриката.

1.1.2.2 Обзор сплавов систем легирования Al-Mg-X

Деформируемые магналии (5xxx серии по классификации) являются термически не упрочняемыми сплавами, но они прочнее сплавов 3xxx и 8xxx серии. Они содержат от 1 до 6 % Mg, а также добавки дисперсоидообразующих переходных металлов (как правило, марганца и хрома). С повышением концентрации магния прочностные характеристики магналиев растут, а наиболее прочным из них является сплав АМгб, который в среднем содержит 6 % Mg.

Из деформируемых магналиев получают различные полуфабрикаты - листы, плиты, прутки, профили, штамповки и пр. Их обширное применение объясняется хорошей коррозионной стойкостью и свариваемостью. В микроструктуре полуфабрикатов сплава АМгб могут присутствовать следующие фазы кристаллизационного происхождения: Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂,

$Al_6(Fe,Mn)$ и Mg_2Si . Видно, что основная часть марганца входит в состав Mn-содержащих дисперсоидов. Магний входит в состав (Al), а также присутствует в виде вторичных выделений фазы Al_8Mg_5 . Последние в основном располагаются по границам зерен, в случае сплошных цепочек они оказывают негативное влияние на механические и коррозионные свойства.

Фазовый состав большинства магналиев (в том числе и АМг6) при низком содержании примесей Fe и Si может быть проанализирован с использованием изотермических и политермических сечений диаграммы состояния системы Al-Mg-Mn. Из них, в частности, следует, что в сплаве АМг6 фаза $Al_8Mg_5(Al_3Mg_2)$ должна полностью раствориться в (Al) уже при 300 °С (и при более низких температурах в сплавах с меньшим содержанием магния).

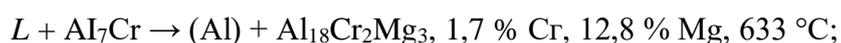
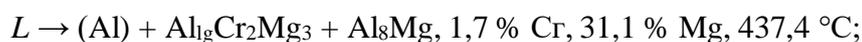
Из анализа количественных данных по фазовому составу сплава АМг6 при типичном содержании примесей Fe и Si следует, что суммарная объемная доля эвтектических включений фаз $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ и Mg_2Si после гомогенизации составляет более 3 % об. С другой стороны, в алюминиевой матрице при 200 °С количество вторичных выделений фазы Al_8Mg_5 превышает 10 % об.

Анализировать фазовый состав магналиев с добавкой хрома и марганца необходимо по сечениям диаграммы Al-Cr-Mg-Mn. Т.к. в этой системе вероятно образование трех фаз с участием этих дисперсоидообразующих элементов, то фазовый состав сплавов типа АМг4 может значительно изменяться в пределах марки. Так же как и в сплаве АМг6, в этом магналии основной избыточной фазой кристаллизационного происхождения является $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$, в которой растворено ~ 2 % Cr.

В литой микроструктуре деформируемых магналиев, кроме прожилок фазы Al_8Mg_5 , выделяются скелетообразные частицы фазы $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$. В ходе деформационной обработки эти частицы измельчаются и часто формируют строчки. Изучение тонкой структуры полуфабрикатов выявляет существенное количество дисперсоидов, с размерами до 1 мкм.

Механические свойства деформируемых магналиев находятся в зависимости от состава (содержания Mg, Mn и Cr), степени деформации, температуры отжига и других технологических факторов. В состоянии H сплав АМг6 обладает довольно высокой прочностью ($\sigma_B \sim 400$ МПа и даже выше), однако после отжига (или эксплуатационных нагревов) она падает. Прочие магналии, содержащие меньшее количество магния, по уровню механических характеристик находятся между АМг6 и АМц.

По данным [11], в системе Al-Mg-Cr в равновесии с (Al), кроме фаз Al_7Cr и Al_8Mg_5 , может находиться тройное соединение $Al_{18}Cr_2Mg_3$ (15,7 % Cr, 11,1% Mg), которое участвует в следующих реакциях:





На проекции ликвидуса в области со стороны алюминия, приведенная на рис. 1.15 (а), видно, что концентрационная граница появления первичных алюминидов с увеличением содержания магния сдвигается в сторону больших концентраций хрома. Это, по мнению авторов [8], представляется маловероятным, так как противоречит экспериментальным данным по структуре магналиев.

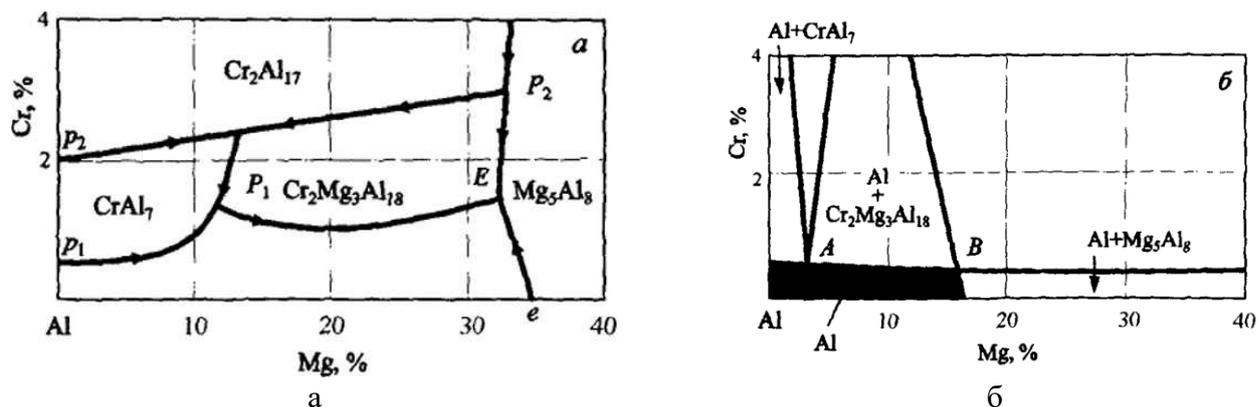


Рисунок 1.15. Диаграмма состояния Al-Cr-Mg:

а - проекция поверхности ликвидус; б - распределение фазовых областей в твердом состоянии.

«Фаза Al_8Mg_5 имеет сложную гранцентрированную кубическую решетку (пространственная группа Fd3m 1166 атомов на элементарную ячейку) с параметром $a = 2,82$ нм (со стороны алюминия) и $2,86$ нм (со стороны магния) [11]. Плотность фазы составляет $2,23$ г/см³. Твердость во Виккерсу – около $2-3,4$ ГПа (27 °С); $1,6$ ГПа (327 °С) и ~ 0 (450 °С). Микротвердость этой фазы при 20 °С равна $2,8$ ГПа, а 1-часовая микротвердость $0,65$ ГПа при 300 °С относит это соединение к нежаропрочным» [29].

«Фаза $Al_{18}Cr_2Mg_3$ имеет кубическую решетку (Fd3m, 184 атома в элементарной ячейке, $a = 1,453-1,468$ нм) с плотностью $2,87$ г/см³. При понижении температуры фазовая область (Al)+ $Al_{18}Cr_2Mg_3$ резко сужается, в частности концентрации Cr и Mg в точке А, показанной на изотермическом сечении при 447 °С на рисунке 1.15, (б), при 207 °С составляют менее $0,01$ % и 2 % соответственно.»

1.2 Обзор перспективных систем легирования коррозионностойких алюминиевых сплавов, предназначенных для производства фасонных отливок и деформированных полуфабрикатов.

Известно, что наилучшим комплексом механических и эксплуатационных свойств обладают сплавы со структурой, подобной композиционному материалу, состоящему из пластичной матрицы и равномерно распределенных в ней дисперсных твердых частиц при их объемном содержании не менее 10-30% [6, 32, 12]. Такую структуру возможно получить с использованием различных современных технологий, например, механическим легированием [33-39] или методами порошковой [40-47] и гранульной [48-50] металлургии, в том числе с использованием процессов селективного лазерного спекания [51]. Однако эти технологии очень дороги. Поэтому требуется также создавать сплавы, имеющие гетерогенную структуру, используя классические технологические процессы.

В указанных работах [8, 23, 52-65] исследованы эвтектические композиции, где основными легирующими элементами являются никель и церий (Al-Ni, Al-Fe-Ni [8, 23, 52-55], Al-Ce-Ni [8, 56-61], Al-Ce-Cu [8, 61-65]). В них обоснованы основные принципы создания эвтектических сплавов типа «естественные композиты», обладающие высокой технологичностью как при литье, так и при деформации. Эти сплавы должны удовлетворять следующим условиям:

- сравнительно невысокая эвтектическая концентрация (до 15%) легирующего элемента (ЛЭ1- эвтектикообразующий) при высоком объемном содержании интерметаллида (20-30%) в эвтектическом сплаве;
- дисперсное строение эвтектической структуры и способность эвтектических интерметаллидов фрагментировать и сфероидизироваться при сравнительно непродолжительном отжиге (порядка 3-4 часов). Округлые частицы не создают значительных препятствий для деформирования;
- желательно, чтобы эвтектикообразующие элементы (ЛЭ1) имели очень малую растворимость в алюминии для обеспечения возможности легирования твердого раствора элементами ЛЭ2 (упрочнителями алюминиевой матрицы), которые обеспечивают упрочнение при дисперсионном твердении – Cr, Ti, Mn, Sc, Zr и др.

Всем этим требованиям удовлетворяют композиции на основе системы Al-Sr. Кальций (ЛЭ1) не является дорогостоящим легирующим элементом, поскольку в большом количестве содержится в земной коре (3,6 масс. %). Он занимает третье место среди всех металлов, уступая только алюминию и железу [20]. В последние годы появилось много публикаций о легировании кальцием магниевых сплавов [66-77], но данные по исследованию алюминиевых

сплавов, легированных кальцием, весьма немногочисленны. Например, в 70-90-е годы прошлого века были исследованы сплавы системы Al–Ca–Zn и обнаружена их способность к сверхпластической деформации, а также отмечается их высокая коррозионная стойкость [11, 78-80].

Алюминий образует с кальцием систему эвтектического типа. Эвтектика (Al)+Al₄Ca, где (Al) – алюминиевый твердый раствор, образуется при 7,6 % Ca и температуре 617 °C [11, 81, 82]. Она более дисперсна по сравнению с двойной алюминиево-кремниевой эвтектикой в литом состоянии, а согласно расчетам в программе Thermo-Calc, объемная доля интерметаллида Al₄Ca в сплаве Al-7,6%Ca (около 30 масс.%) [82, 83]. Следует отметить, что в эвтектических силуминах доля фазы (Si) не превышает 10% [12]. Поэтому можно ожидать, что в сплавах на основе алюминиево-кальциевой эвтектики будут более высокие значения тех свойств, которые в многофазных системах подчиняются правилу аддитивности (например, коэффициент термического расширения, модуль упругости).

Известно, что тройные (и более сложные) эвтектики, как правило, имеют более дисперсное строение по сравнению двойными. В частности, это было экспериментально показано на примере систем Al–Ce–Ni [57, 58] и Al–Ce–Cu [62]. Можно сказать, что добавление второго эвтектикообразующего элемента (ЛЭ1) может рассматриваться как, своего рода, модифицирование структуры.

В качестве ЛЭ2 – упрочнителя алюминиевого твердого раствора, в работах [84-89] рассматривается скандий, который при использовании обычных литейных технологий позволяет добиться заметного упрочнения за счет образования вторичных выделений фазы Al₃Sc (L12) размером менее 10 нм [85, 88]. Эти наночастицы формируются в процессе распада пересыщенного (Al), который кристаллизуется при литье. Эта особенность позволяет существенно упростить термообработку отливок, т.к. операция закалки не требуется. Так как кремний существенно снижает растворимость скандия в твердом растворе на основе алюминия, то в силуминах не реализуется упрочняющий эффект, обусловленный формированием наночастиц фазы Al₃Sc, при этом авторы работ [89-91] отмечают, что легирование скандием сплавов содержащих около 7% Si оказывает модифицирующий эффект на эвтектику и увеличивает жидкотекучесть. С другой стороны, в алюминиевых сплавах на основе других эвтектик, в частности никель-содержащих, скандий позволяет получить значительное упрочнение, что отражено в работе [92]. Поскольку скандий является дорогостоящим компонентом, его можно полностью или частично заменить на цирконий, который обеспечивает сопоставимый со скандием упрочняющий эффект [93-104].

1.2.1 Обзор сплавов системы легирования Al–Ca.

В системе Al–Ca, согласно данным [11 и 78], эвтектика $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca$ кристаллизуется при 7,6% Ca и 617 °С. Расчет в программе Thermo-Calc показывает близкие значения (Рисунок 1.16. а).

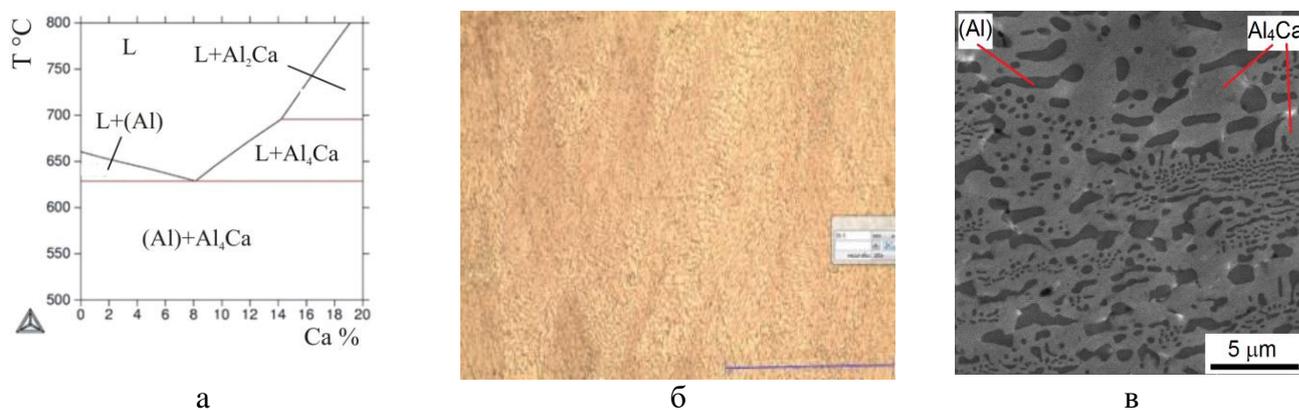


Рисунок 1.16. Характерные особенности эвтектики (Al)+Al₄Ca [85]:

- а) Участок диаграммы состояния Al–Ca в области, богатой алюминием (Thermo-Calc);
- б) Микроструктура сплава Al–7,6%Ca в литом состоянии, ОМ, x1000;
- в) морфологические детали эвтектики (Al)+Al₄Ca, СЭМ, x13000.

Структура сплава Al-7,6%Ca в литом состоянии полностью состоит из эвтектики (Al)+Al₄Ca (Рисунок 1.16. б). Эвтектика характеризуется высокой дисперсностью, поэтому рассмотреть ее детально можно только с помощью электронного микроскопа (Рисунок 1.16. в). Структура доэвтектического сплава Al-4%Ca состоит из дендритов алюминиевого твердого раствора (Al) и эвтектики (Al)+Al₄Ca (Рисунок 1.17 а). Заэвтектический сплав Al–18%Ca содержит большое количество первичных кристаллов фазы Al₄Ca (Рисунок 1.17 б).

Из-за повышенной хрупкости, которой обладают практически все интерметаллиды в алюминиевых сплавах, снижаются такие показатели характеристики, как пластичность, вязкость разрушения, сопротивление усталости и другие структурно чувствительные свойства. Поэтому необходимо придавать этим частицам глобулярную форму, но поскольку получить такую форму в литом состоянии очень трудно, применяют сфероидизирующую термообработку [105].

В процессе нагрева при температурах от 450°С до 600°С с интервалом 50°С и выдержкой на каждой ступени по 3 часа, каркас из Al₄Ca дробится на фрагменты с размерами порядка 0,5-2,5 мкм (начиная с температуры около 500°С), затем эти фрагменты округляются (550°С) и при

температуре 600°C приобретают размеры порядка 3-5 мкм. Твердость при этом закономерно снижается (от 95 НВ до 60 НВ) (Рисунок 1.17 в).

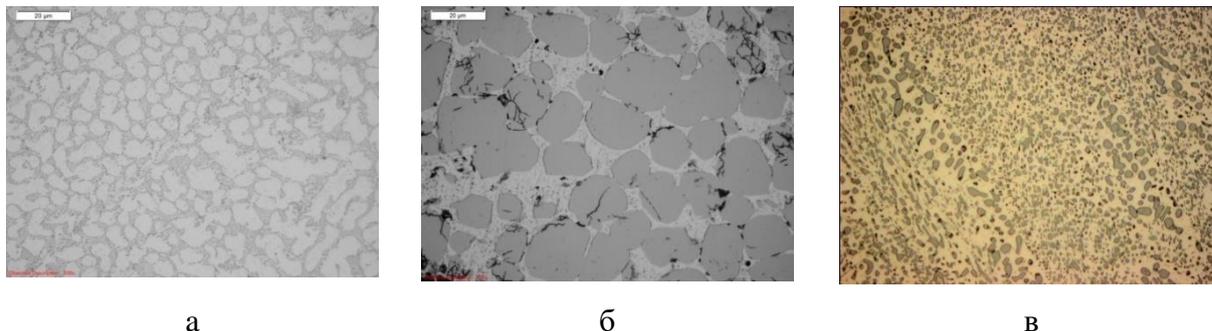


Рисунок 1.17. Характерные микроструктуры сплавов системы Al–Ca [85]:

- а) Структура доэвтектического сплава Al-4%Ca;
- б) Структура заэвтектического сплава Al-18%Ca;
- в) морфологические детали эвтектики (Al)+Al₄Ca после отжига при 600 °С.

1.2.2 Обзор сплавов системы легирования Al-Zr-Sc, упрочняемых наночастицами фазы L1₂.

Известно, что одной из самых перспективных добавок в алюминиевых сплавах является скандий, который позволяет получить упрочнение за счет образования высокодисперсных выделений фазы Al₃Sc (L1₂) при распаде алюминиевого твердого раствора, сформировавшемся при затвердевании. Оптимальный температурный диапазон составляет 300-350°C, при повышении температуры происходит укрупнение выделений, что существенно снижает эффект положительного влияния скандия [84-87].

Практическое применение получили деформируемые сплавы на базе системы Al-Mg-Sc, в которых образование выделений Al₃Sc происходит при гомогенизационном отжиге слитков [67]. Чтобы поднять допустимую температуру нагрева, необходимую для полного растворения магния скандий обычно вводят вместе цирконием, оптимальным является сочетание 0.3%Sc-0.15%Zr. В этом случае часть атомов скандия замещается цирконием, и формула выглядит как Al₃(Sc,Zr) [91, 93-95, 106].

Из-за высокой стоимости скандия промышленное использование сплавов, содержащих эту добавку, очень ограничено.

Высокодисперсные выделения L1₂ и соответствующий упрочняющий эффект могут быть получены и при введении одной только добавки циркония в количестве 0.5-0.8%, образующего выделения фазы Al₃Zr. Цирконий намного дешевле скандия и, кроме того, упрочняющий эффект может быть сохранен при нагревах до 450 °С включительно. Однако такие большие

концентрации циркония требуют высокой температуры литья (>800-850 °C), что нежелательно для сплавов, содержащих магний и цинк [107].

Как известно, при быстром затвердевании Al-Zr сплавов граница появления первичных кристаллов фазы Al_3Zr сдвигается в сторону повышения концентрации циркония по сравнению с равновесной диаграммой. Обычно это объясняется трансформацией диаграммы, при которой увеличение скорости охлаждения (V_c) сдвигает перитектическую точку (p) вправо, как это показано на рисунке 1.18. Следствием такой трансформации является образование аномально пересыщенного твердого раствора Zr в алюминии при достаточно высокой V_c . Однако для того, чтобы весь цирконий при затвердевании полностью вошел в состав (Al), одного повышения V_c недостаточно. Необходимым условием также является отсутствие в расплаве первичных кристаллов Al_3Zr перед заливкой. А для обеспечения этого условия температура приготовления сплава (и очевидно, заливки) должна быть выше ликвидуса. В противном случае кристаллы алюминида будут присутствовать в расплаве до заливки и никакое повышение V_c не устранил их. В частности, температура T_1 низка для сплава X, хотя охлаждение со скоростью V_{c1} вполне достаточно (рисунок 1.3). С другой стороны, температура заливки T_2 , подходящая для сплава X, совершенно не годится для сплава Y при любом сверхбыстром затвердевании. Для последнего подходят температуры заливки и скорости охлаждения: T_3 и V_{c2} , соответственно.

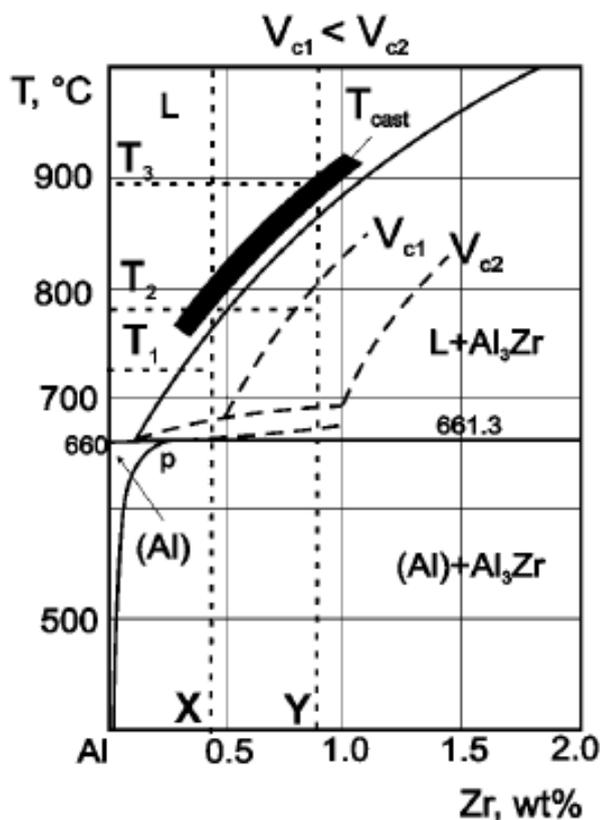


Рисунок 1.18. Диаграмма Al-Zr и ее трансформация с повышением скорости охлаждения [108].

1.2.3 Обзор сплавов системы легирования Al–Ca–Sc

Из расчета тройной диаграммы Al–Ca–Sc видно, что кальций снижает растворимость скандия в (Al) до 0,2% (Рисунок 1.19 а). Однако в условиях неравновесной кристаллизации фазовые границы сдвигаются (пунктир на Рисунке 1.19 а), поэтому для перспективных сплавов концентрация скандия может составлять до 0,3%.

Добавка скандия не влияет на литую структуру, а весь скандий входит в твердый раствор и структура эвтектики остается подобной структуре эвтектики в двойных сплавах (Рисунок 1.20 а). При нагреве фрагментация проходит так же, как и в двойных сплавах: начинается при 500 °С, после 550 °С частицы имеют округлую форму с размерами порядка 0,5-3,0 мкм, а после 600 °С их размер достигает 3-5 мкм (Рисунок 1.20 б). Оптимальный режим отжига при 500-550 °С в течение 3 часов [105]. Вторым существенным структурным изменением при отжиге является распад (Al), который пересыщен скандием. Как следует из многочисленных работ по сплавам Al–Sc [84-87], полный распад происходит при температуре около 300 °С. При этом размер вторичных выделений Al_3Sc не превышает 5 нм, поэтому они выявляются только с использованием электронной микроскопии высокого разрешения.

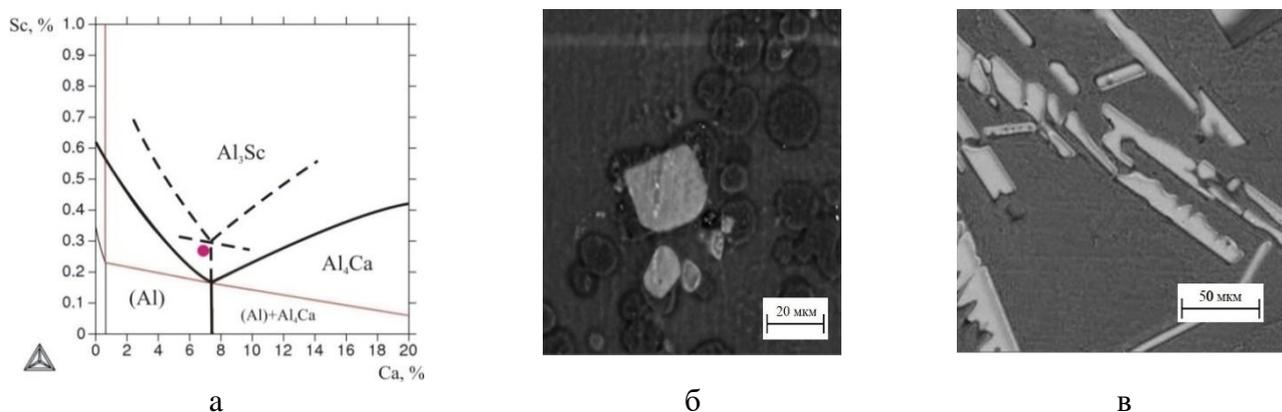


Рисунок 1.19. Характеристика первичных кристаллов в системе Al–Ca–Sc [109]:

- Участок диаграммы состояния Al–Ca–Sc в области, богатой алюминием;
- первичные кристаллы Al_3Sc в сплаве Al–7,6%Ca–1%Sc, СЭМ, $\times 2000$;
- первичные кристаллы Al_4Ca в сплаве Al–10%Ca–0,3%Sc, СЭМ, $\times 1000$.

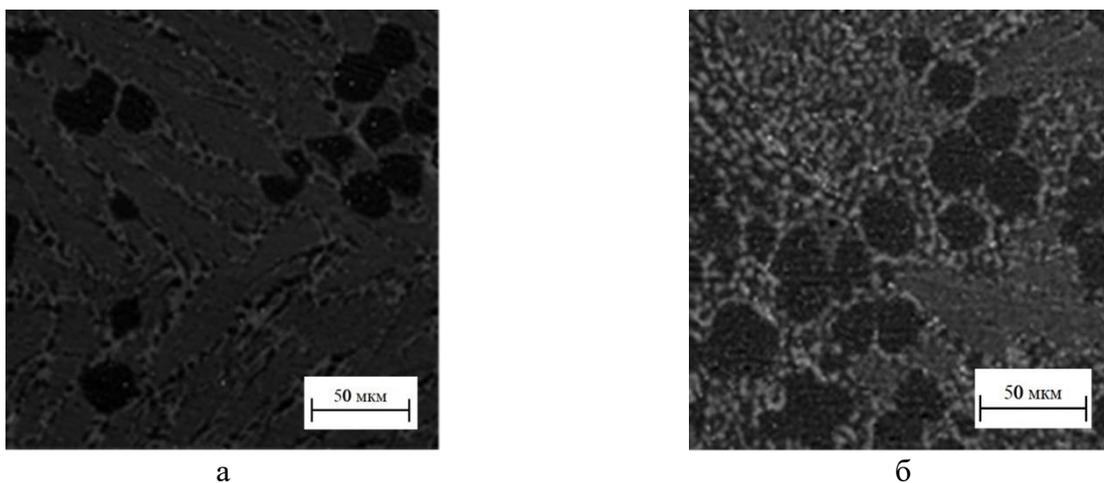


Рисунок 1.20. Микроструктура сплава Al-7,6%Ca-0,3%Sc:

а - литое состояние, СЭМ, x1000 [105];

б - после отжига при 600°C, СЭМ, x1000.

В работе [105] проведен эксперимент по изучению тонкой структуры базового модельного сплава Al-7.6Ca-0.3Sc (Рисунок 1.21) в процессе отжига в колонне просвечивающего электронного микроскопа. Нагревали фольгу от 300 до 450 °C с интервалом 50 °C и выдержкой на каждой ступени 3 часа. Изображения получали в светлом и темном поле. При температуре 300 °C происходит максимальное упрочнение. Частицы фазы LI_2 выделяются внутри (Al) и на межфазных границах (Al)/ Al_4Ca , их средний размер не превышает 5 нм, но у межфазных границ они несколько крупнее. На следующей ступени (350 °C) частицы LI_2 внутри дендритов (Al) увеличиваются в размерах, но остаются более мелкими по сравнению с частицами на межфазных границах. Нагрев при 400 °C приводит к последующему увеличению частиц фазы LI_2 , но практически исчезают частицы на межфазных поверхностях, поскольку эвтектическая фаза Al_4Ca начинает растворяться. В светлом поле когерентные частицы LI_2 можно увидеть за счет контраста (контраст «кофейного зерна»), вызванного напряжениями из-за пластической деформации частицами алюминиевой матрицы. Этот контраст становится особенно заметным при нагреве до 450 °C, когда размер частиц может достигать 50 нм (Рисунок 1.21 g-h).

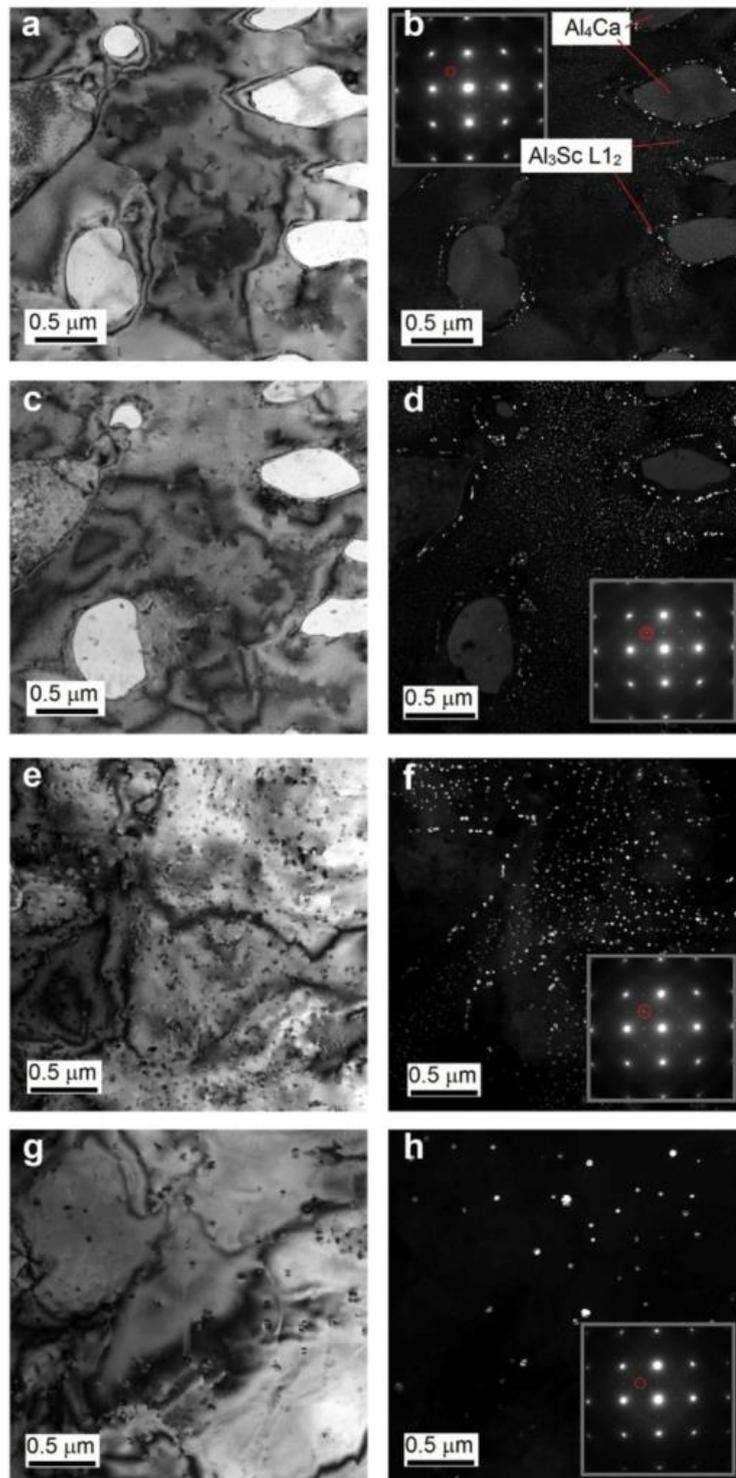


Рисунок 1.21. Структура сплава Al-7.6Ca-0.3Sc в процессе нагрева в колонне микроскопа[109]:
 а-б) при 300°C; с-д) при 350°C; е-ф) при 400°C; г-г) при 450°C.

1.3 Влияние легирующих элементов на устойчивость алюминиевых сплавов к коррозии.

1.3.1 Электрохимическая и коррозионная характеристика алюминия.

Алюминий – сильно электроотрицательный металл. Его нормальный равновесный потенциал - 1,67 В. Но он высоко стоек в воде, большинстве нейтральных и многих слабокислых растворах, а также в атмосфере вследствие большой его склонности к пассивации [110-116].

По стойкости пассивного состояния в аэрируемых растворах алюминий причисляют к наиболее пассивирующимся металлам. В ряду пассивности он, как правило, стоит после титана, тантала и ниобия, рядом с хромом.

Вода, кислород воздуха, растворенный в воде – пассиваторы алюминия. Поэтому во всех водных растворах нейтральных или слабокислых не только при доступе кислорода или окислителей, но и в их отсутствии алюминий обычно находится в пассивном состоянии (обладает способностью к самопассивации). В этих условиях его стационарный электродный потенциал более чем на 900 мВ больше нормального равновесного потенциала. Например, в 3 % водном растворе NaCl стационарный электродный потенциал алюминия (99,99 %) – 0,75 В (таблица 1.3) [110, 111].

Поверхность алюминия в пассивном состоянии покрыта защитной пленкой. На чистой металлической поверхности толщина этой пленки за 5-10 сек достигает примерно 1 нм, а на дальнейший рост существенное влияние оказывают окружающие условия: рост ускоряется при повышении температуры и влажности. К быстрому увеличению толщины пленок приводит погружение в воду.

В воде при температуре не выше 60 °С на поверхности алюминия формируется преимущественно аморфный гидроксид – $Al(OH)_3$, а также трехводный кристаллический оксид – байерит ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$). При температурах 60-80 °С и выше на металлической поверхности образуется одноводный оксид – бемит ($Al_2O_3 \cdot H_2O$).

Наиболее стабильная форма оксида – гидраргиллит, которая, так же, как и байерит, является трехводным, но имеет другую кристаллическую решетку, не образуется на поверхности алюминия при его пассивации [112, 113].

В нейтральных растворах толщина пассивной пленки изменяется в широких пределах – от 15 до 100 нм. Толщина пассивной оксидной пленки после длительного выдерживания алюминия в сухом воздухе – 15-20 нм [113].

Существует мнение [113, 117], что пассивные пленки, сформированные на поверхности алюминия, имеют низкую электронную проводимость в отличие от пассивных пленок, образующихся на поверхности железа, никеля и хрома. В связи с этим на пассивной пленке,

сформированной на алюминии, существенно заторможено протекание окислительно-восстановительных реакций. В нейтральных растворах пассивная пленка заметно тормозит не только анодную реакцию растворения алюминия, но и сопряженную катодную реакцию восстановления растворенного в электролите кислорода.

«Пороподобные» дефектные – участки с хорошей электронной проводимостью в пассивной пленке занимают очень малую долю от поверхности алюминия (от 0,1 до 0,0001). Последнее оценили, проводя осаждение меди на поверхность этого металла [117].

Пассивные пленки на алюминии амфотерны: растворяются как в сильных кислотах (неокисляющих), так и в щелочах (особенно легко).

Максимальные защитные свойства пассивных пленок на алюминии проявляются в нейтральных средах именно благодаря способности алюминия к самопассивации. В сильноокислых и особенно в щелочных средах алюминий активируется, потенциал его уходит «в минус» и он начинает активно растворяться с выделением водорода. Кривая зависимости скорости коррозии и стационарного потенциала от pH в 3 % NaCl приведена на рисунке 1.22.

Высокая способность алюминия к самопассивации делает его весьма стойким не только во многих нейтральных и слабоокислых (органические кислоты) растворах, но также в сильных окислителях (например, нитратов, хроматов и бихроматов) и в окисляющих кислотах (например, в HNO₃). В хлоридах стойкость алюминия заметно меньше, но для чистого алюминия в нейтральных растворах достаточно высока. В подкисленных растворах под воздействием хлорид-ионов пассивная пленка на алюминии (в отличие от пассивной пленки на титане, цирконии) довольно быстро разрушается.

Вследствие очень отрицательного потенциала коррозия алюминия при контакте с более положительными металлами, особенно характеризующихся низким водородным перенапряжением (Pt, Cu, Fe, Ni и др.) значительно увеличивается. Поэтому же сильно понижается коррозионная стойкость алюминия с увеличением содержания в металле более электроположительных примесей. В таблице 1.22 приведена зависимость скорости коррозии ($-\Delta m/(St)$) алюминия в водном растворе, содержащем 1 % NaCl, 3 % H₂O₂ при комнатной температуре от содержания примесей. Следует отметить, что медь, в количествах, приведенных в таблице 1.3, образует твердый раствор, а железо – выделения FeAl₃ (таблица 1.3). Железо с алюминием почти не образует твердых растворов. Растворимость железа в алюминии очень мала (при 200 °C около 0,01 %), вследствие этого примесь железа более 0,01 % вызывает выделение соединения FeAl₃ (катод) в виде хрупких кристаллов, что ухудшает пластичность алюминия. При этом водородное перенапряжение больше на меди, чем на железе.

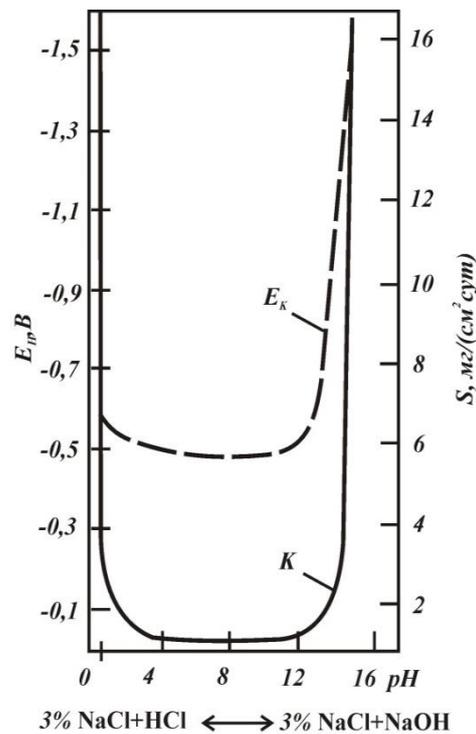


Рисунок 1.22. Зависимость скорости коррозии (K) и электродного потенциала (E_k) Al от pH в водном растворе 3 % NaCl [102].

Сравнительно высокую коррозионную стойкость чистого алюминия и некоторых сплавов в природных условиях, кроме основного защитного влияния пассивных пленок (торможение анодного процесса), связывают также с высоким перенапряжением водорода на их поверхности. Примеси тяжелых металлов (Fe, Cu) значительно понижают коррозионную стойкость алюминия как из-за нарушения сплошности пассивных пленок, так и вследствие облегчения протекания катодного процесса.

Коррозия алюминия в нейтральных растворах идет в основном за счет катодного процесса кислородной деполяризации, однако, по мере увеличения в алюминиевом сплаве более благородных присадок с низким перенапряжением водорода, доля водородной деполяризации существенно возрастает. Например, сплав Д16Т1 в 3 % водном растворе NaCl корродирует уже при соизмеримых значениях кислородной и водородной деполяризаций [113].

Таблица.1.22. Зависимость скорости коррозии алюминия от содержания примесей.

Примесь	Концентрация примеси	$-\Delta m/(St)$, г/(м ² сут)
Алюминий высокой чистоты	-	0,015
Fe	0,004	0,016
	0,014	0,018
	0,1	0,019

	0,31	0,027
	0,66	0,035
Si	0,051	0,023
	0,11	0,024
	0,19	0,025
	0,50	0,025
	0,89	0,039
Cu	0,050	0,155
	0,060	0,205
	0,20	0,306
	0,43	0,44

Особенно опасны локальные виды коррозии у изделий из алюминиевых сплавов, содержащих металлы или интерметаллиды, имеющие более положительный потенциал (катоды), чем потенциал алюминия (аноды). Анодные интерметаллиды опасны только в том случае, если они расположены непрерывной цепочкой по границам зерен алюминиевого сплава.

1.3.2 Основные локальные виды коррозии алюминиевых сплавов.

Сплавы алюминия, как правило, менее устойчивы, чем чистый алюминий, к локальным видам коррозии, таким как: питтинговая, межкристаллитная, коррозионное растрескивание, коррозионная усталость, расслаивающая, щелевая.

Питтинговая коррозия (ПК) – локальное нарушение пассивного состояния, приводящее к точечной коррозии. Колотыркин Я.М. [118] сначала на цирконии, а затем на алюминии установил критические электродные потенциалы – потенциалы питтингообразования ($E_{по}$), положительнее которых и протекает их питтинговая коррозия. Однако по потенциалу $E_{по}$ нельзя судить о склонности металлического материала к питтингообразованию (см.раздел электрохимические испытания). Форма питтингов на алюминиевых сплавах может быть различной [119].

При относительно небольшой потере металла питтинги выводят из строя металлоконструкции, делают непригодными для эксплуатации дорогостоящие сооружения. Кроме того, питтинги во многих случаях являются родоначальниками и других локальных видов коррозии [115, 119] обзор по механизму образования и развития питтингов на алюминиевых сплавах в различных электролитах приведен в [109].

Межкристаллитная коррозия (МКК) – интенсивная коррозия по границам зерен или вблизи них, когда эти участки сплава, как правило, являются анодом.

Описанию МКК, ее особенностей и механизма посвящено много работ, в том числе капитальных трудов.

Большинство исследователей [110 - 117] основополагающей причиной появления чувствительности к МКК считают неоднородный распад по границам зерен, приводящий либо к непрерывному выделению анодной фазы, как в случае сплавов Al-Mg, либо к обеднению прилегающих к границам зерен зон одним из элементов, как в случае нержавеющей стали – хромом, или дуралюминов – медью. Причиной МКК дуралюминов является выделение CuAl_2 по границам зерен из твердого раствора. При этом: раствор в приграничных зонах обедняется медью и приобретает более электроотрицательный потенциал, вследствие чего становится анодной зоной и преимущественно разрушается. Возможно, что CuAl_2 , как менее стойкое соединение, саморазрушается в первую очередь под действием собственной субмикрорелектрохимической гетерогенности.

В эту концепцию не вписываются известные случаи МКК относительно чистого алюминия. Ряд исследователей [102] это объясняют оттеснением железа к границам зерен при диффузии вакансий. Кроме того, при использовании малолегированных алюминиевых сплавов в паянных теплообменниках автомашин обнаружили их чрезвычайно высокую чувствительность к МКК. В сплавах, содержащих основные элементы в концентрациях ниже их предельной растворимости, активные распадные процессы не протекают.

Синявский В.С. с сотрудниками считают [110, 112], что применительно к алюминиевым сплавам определение «МКК», приведенное выше в соответствии с ISO 8044, не всегда отражает суть наблюдаемого коррозионного процесса. Оно применимо только к полуфабрикатам или деталям с рекристаллизованной структурой.

В литых сплавах коррозия развивается по границам дендритов; в сплавах с нерекристаллизованной структурой – по границам деформированных дендритов («волокон») или, чаще, по субграницам (рисунок 1.23).

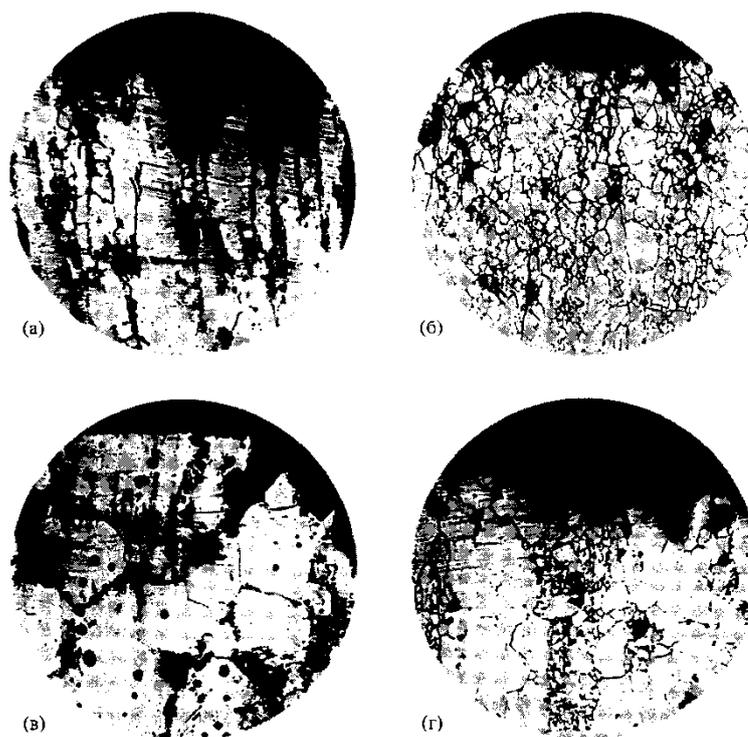


Рисунок 1.23. Различные формы коррозии по границам структурных образований сплава Д16сТ
($\times 200$) [111]:

а – по границам деформированных дендритов; б – по субграницам;
в – по границам кристаллитов; г – смешанный вид.

Скорость коррозии по границам деформированных дендритов может быть у некоторых алюминиевых сплавов на порядок выше, чем по границам рекристаллизованных зерен.

В то же время при изменении характера нерекристаллизованной структуры, т.е. при большей степени ее разупорядоченности, чувствительность к коррозии по границам деформированных дендритов может уменьшаться, приближаясь к нулю.

Границы полигонов – субзерен представляют, в отличие от границ рекристаллизованных зерен, стенки дислокаций. Чувствительность к коррозии по границам субзерен проявляется по мере развития дислокационной структуры границ.

Таким образом, было установлено следующее [110, 111] :

1) существование двух различных форм межкристаллитной коррозии алюминиевых сплавов. Первая – кристаллографическая. Она обусловлена образованием коррозионно-активных участков по высокоугловым границам рекристаллизованных зерен на определенной стадии рекристаллизации. Возможной причиной этого является локальное накопление и коагуляция вакансий. Вторая – структурно-распадная – связана с образованием коррозионно-активных зон в непосредственной близости к располагающимся по границам частицам некогерентных или частично когерентных фаз;

2) метод, уменьшающий склонность к кристаллографической МКК – необходимо повышать температуру рекристаллизации, например, путем введения элементов, тормозящих рекристаллизацию подобно цирконию и железу. Чувствительность к структурно-распадной МКК можно уменьшить, корректируя режим термообработки и добиваясь таким путем равномерного выделения частично когерентных фаз в матрице. При этом коррозионно-активные участки распределяются по объему сплава равномерно, и скорость коррозии на границах и в матрице уравнивается.

Коррозионное растрескивание (КР) – одновременное воздействие агрессивной среды и растягивающих напряжений, приводящих к образованию трещин в плоскостях, нормальных к направлению растягивающих напряжений. При этом коррозионные трещины могут распространяться не только межкристаллитно, т.е. по границам зерен, но и транскристаллитно, т.е. перерезая отдельные кристаллиты [113-115].

Коррозионная усталость (КУ) – одновременное воздействие агрессивной среды и циклических напряжений (σ_{\pm}). Более чем 150 лет назад было отмечено, что движущиеся части машин выходят из строя при таких нагрузках, которые были бы совершенно безопасны, если бы они были неподвижны. Детали машин неожиданно разрушались без видимых причин после некоторого времени эксплуатации. Этот эффект вскоре стал известен как усталость. Термин «усталостное разрушение» используется в технике для описания разрушений конструкций в результате приложения многократно повторяющихся нагрузок, в то время как однократное нагружение разрушения не производит.

Агрессивность среды сильно влияет на КУ. Например, у сплавов Д16 и В95 предел усталости при испытании в воде снижается на 30-40 %, а в 3 % NaCl – в 4-5 раз. Наличие коррозионной среды значительно понижает кривую Вёлера и изменяет ее характер: металлический материал не имеет предела усталости, т.к. кривая его коррозионной усталости все время снижается (рисунок 1.24). Такой ход кривой обусловлен тем, что, если бы переменные напряжения отсутствовали совсем, материал через какое-то время все равно разрушился бы от коррозии. В качестве условного предела коррозионной усталости (выносливости) металлического материала принимают переменные напряжения, соответствующие определенному числу циклов (чаще всего принимают $N = 10^7$).

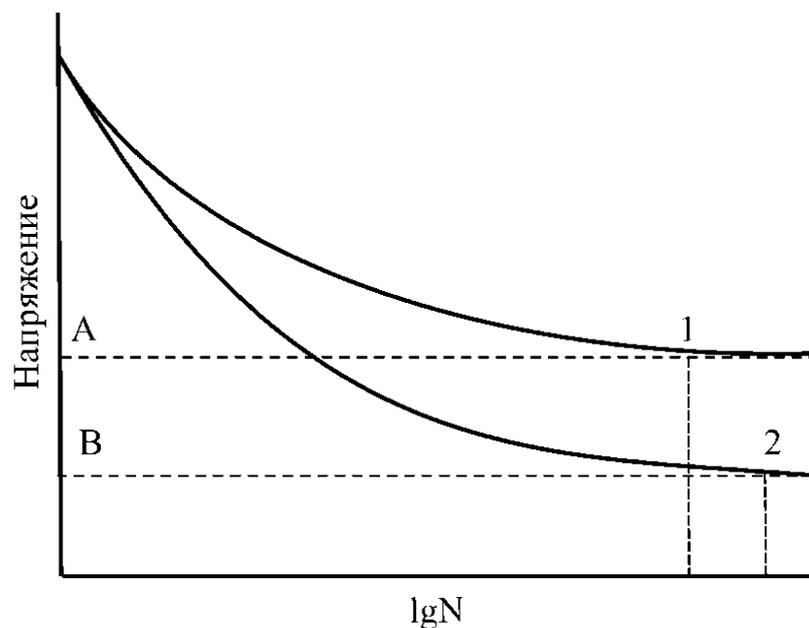


Рисунок 1.24. Кривая Вёлера:

1) Кривая усталости

2) Кривая коррозионной усталости;

A – предел усталости;

B – условный предел коррозионной усталости;

N – число циклов

Расслаивающая коррозия (РСК) – это особый вид коррозии алюминиевых сплавов под напряжением. Начинаясь с коррозионно-активных точек на поверхности, она развивается под поверхностью, главным образом параллельно вектору деформации, испытанной полуфабрикатом в ходе формообразования, и сопровождается так же направленным образованием трещин, отслаиванием отдельных частиц металла или полным разрушением изделий или конструкций (рисунок 1.25).

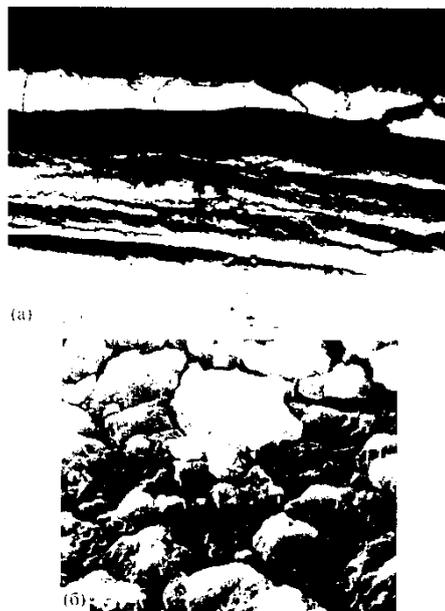


Рисунок 1.25. Общий вид образца, пораженного расслаивающей коррозией:

а – в оптическом микроскопе ($\times 50$);

б – в электронном сканирующем микроскопе ($\times 2000$)

Распространяется РСК чаще по границам зерен или деформированным границам дендритных ячеек. Ранее она может зародиться и развиваться транскристаллитно, например, в сплавах системы Al-Zn-Mg.

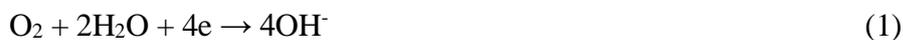
В отличие от КР, которое чаще связано с одной из характеристик структурной анизотропии – формой зерен РСК зависит также от текстуры деформации и ориентации вторых фаз.

Соответственно, причинами РСК являются определенное структурное состояние, ориентировка вторых фаз и кристаллитов твердого раствора, высокая концентрация легирующих элементов или примесей и неравномерное их распределение, наличие внутренних напряжений, а также определенное физико-химическое состояние поверхности, зависящее от природы коррозионной среды.

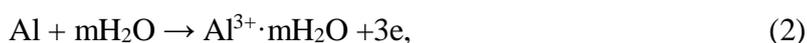
Коррозионный процесс прекращается только после полного разрушения компактного сплава.

Щелевая коррозия (ЩК) – интенсивное локальное разрушение металлических материалов в щелях и зазорах конструкций.

Через какое-то время, которое является функцией от размера щели концентрации растворенного в электролите кислорода, катодная реакция:



внутри нее прекращается из-за истощения запаса кислорода в щели. В ней будет происходить только анодная реакция:



а катодная реакция (1) будет протекать только на хорошо аэрируемой металлической поверхности – реализуется гальванический элемент. При этом в щель переносятся анионы, в том числе агрессивные хлорид-ионы, если они содержатся в электролите. В последнем случае концентрация хлоридов в щели возрастает и одновременно протекает гидролиз:



Щелевая коррозия алюминиевых сплавов может интенсивно протекать, т.к. в узких зазорах пассивное состояние алюминиевого сплава, как правило, нарушается вследствие затрудненного доступа пассиваторов в зазор из объема среды и замедленного отвода продуктов реакции из него.

Накопление катионов водорода (3) может подкислять среду в щели до $\text{pH} = 2-4$, способствуя анодной реакции растворения алюминия (2). Важной причиной резкого изменения условий протекания коррозии в щели является и отрицательный сдвиг коррозионного потенциала в ней по сравнению с открытой поверхностью того же металла. В растворе хлоридов (0,5 н NaCl) сдвиг может составлять для алюминия 270 мВ; для АМг2 – 300 мВ; для В95 – 160 мВ. В этом случае усиление коррозии в щели происходит в основном благодаря контакту с открытой поверхностью.

Скорость коррозии в щели сильно зависит от ее ширины. Сильнее всего этот вид коррозии проявляется при зазоре от 0,05 до 0,25 мм. По мере его расширения влияние внешнего контакта ослабевает. При ширине зазора приблизительно 1 мм и более макрогальванические элементы работать перестают [115].

По чувствительности к щелевой коррозии алюминиевые сплавы сильно различаются. Особенно подвержены ей алюминий и его низколегированные сплавы, чувствительные к питтингу: АД1, АМц, АМг2 и др. На высоколегированных сплавах типа Д16, В95 преимущественное растворение в зазорах практически не наблюдается. Это связано с тем, что их потенциалы коррозии и питтингообразования значительно повышены благодаря легирования медью.

Усиление коррозии в зазорах и щелях сильно зависит от условий среды. Особенно оно проявляется в атмосферных условиях или при переменном смачивании. Так, в атмосферных условиях щелевая коррозия усиливается не только вследствие изменения кинетики электродных реакций, но и потому, что в щелях дольше задерживается электролит и со временем накапливаются коррозионно-активные примеси из атмосферы. Уже по этой причине скорость

атмосферной коррозии алюминиевых сплавов в щелях может быть в 3-4, а иногда и в 10-12 раз выше, чем на открытой поверхности [113, 115].

1.3.3 Устойчивость известных алюминиевых сплавов к коррозии

Из значений стационарных потенциалов алюминия различной чистоты, твердых растворов, интерметаллидов, представленных в таблице следует, что в сплавах происходит образование ярко выраженных гальванических элементов. Скорость коррозии алюминия увеличивается, если включения в сплаве являются катодом. Например, у высокопрочных дуралюминов катодом является интерметаллид CuAl_2 , а металлическая основа – анодом (таблица 1.23). Эти сплавы являются типичными алюминиевыми сплавами с низкой коррозионной стойкостью. Наиболее часто у этих сплавов протекает межкристаллитная (МКК) или питтинговая коррозия. На потерю прочности в основном влияет МКК, на потерю герметичности алюминиевых емкостей питтинговая коррозия.

При старении сплава CuAl_2 выделяется из твердого раствора по границам зерен, а приграничные зоны обедняются медью и приобретают вследствие этого более электроотрицательный потенциал, чем основная часть сплава и интерметаллид, вследствие чего становятся анодом - растворяются.

МКК дуралюминов также связывают [113] с тем, что выделяющийся по границам зерен CuAl_2 саморазрушается под действием собственной субмикроскопической электрохимической гетерогенности.

Коррозионная стойкость магналий гораздо выше, чем у дуралюминов, так как их упрочняющая составляющая Mg_2Al_3 более электроотрицательна и, следовательно, анод по отношению к основному фону - твердому раствору магния в алюминии (таблица 1.4).

В этих случаях отдельные включения быстро растворяются из поверхностного слоя сплава, и состав этого слоя стремится к техническому алюминию – становится гомогенной. Только в том случае, если анодные включения в магналии выделены сплошной сеткой по границам зерен, то будет интенсивно протекать МКК. Последнее легко устранить гомогенизирующей обработкой, проводимой при температуре 200 – 300 °С.

Из литейных сплавов на основе алюминия наиболее распространены силумины. У силумина эвтектического состава неплохие литейные свойства и относительно небольшая скорость коррозии в атмосферных условиях, которая возрастает в морских условиях. Однако, если силумины содержат медь, железо, то скорость их коррозии значительно возрастает.

Таблица 1.23. Значения стационарных электродных потенциалов элементов (Э), твердых растворов (Т. Р.) и интерметаллических фаз (И. Ф.) алюминиевых сплавов [111].

Э./Т.Р./ И.Ф.	-φ, В в растворах		Э./Т.Р./ И.Ф.	-φ, В в растворах	
	3 % NaCl	53 г/л NaCl + 3 г/л H ₂ O ₂		3 % NaCl	53 г/л NaCl + 3 г/л H ₂ O ₂
Al 99,99 %	0,75	0,70	Al + 1,55 % Si	0,51	-
Al 99,95 %	0,52	0,63	Al + 1,52 % Ni	0,51	-
Al + 0,2-1,1 % Fe	0,51	0,61	Al + 0,8 % Cu	0,44	-
Mg (Чистый)	1,39	1,41	Al + 2 % Cu	-	0,51
Mg (Технический)	1,34	-	Al + 4 % Cu	-	0,47
Al + 0,2 % Sn	0,85	0,84	Al + 6,1 % Cu	0,41	-
Al + 1,07 % Zn	0,73	0,74	Mg ₂ Si	1,25	-
Al + 6,06 % Zn	0,78	-	Al ₂ MgSi	1,15	-
Al + 1,47 % Mg	0,55	-	Mg ₂ Al ₃	0,93-1,00	1,02
Al + 3,0 % Mg	-	0,65	MgZn ₂	0,79-0,85	0,84
Al + 5 % Mg	-	0,66	Al ₂ CuMg	0,67	0,78
Al + 5,64 % Mg	0,66	-	MnAl ₆	0,607	-
Al + 0,64 % Mn	0,51	0,61	Mn (Fe, Si)	0,52	-
Al + 0,1 % Ti	0,51	-	CuAl ₂	0,37-0,42	0,51
Al + 0,34 % Cr	0,50	-	NiAl ₃	0,21-0,49	0,30
Al + 1,0 % Mg ₂ Si	-	0,61	FeAl ₃	0,14-0,33	0,34
Al + 1,0 % Si	-	0,59	Al ₂ Mg-Li	1,151	-

Высоколегированный магналий (АМГ ≤ 10 %) является литейным высокопрочным и коррозионностойким сплавом. Однако трудность технологии литья и плавки вследствие большой окисляемости этого сплава при высокой температуре делают невозможность его применение для сложных отливок. Для ответственных деталей простой конфигурации, эксплуатирующихся в морских условиях, этот сплав в литом состоянии, несомненно, предпочтительнее силумина.

Коррозионные свойства литейных сплавов зависят также от качества литья. Пористые отливки интенсивнее корродируют.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. Проведен анализ составов наиболее распространенных литейных сплавов. Определено, что наиболее высокими литейными свойствами среди алюминиевых сплавов обладают силумины (сплавы на основе системы Al-Si), но их механические и технологические характеристики в настоящее время часто не удовлетворяют требованиям современной техники. При этом, повышение таких характеристик сопровождается дополнительными трудностями, как минимальный интервал концентраций легирующих элементов, строгое ограничение по содержанию примесей и др. Можно заключить, что прочностные свойства силуминов не могут быть улучшены, поскольку резервы легирования алюминиевой матрицы исчерпаны. Среди альтернативных базовых систем легирования перспективной предстает система Al-Ca.

2. Проведенный разбор и анализ фазовых диаграмм, содержащих кальций, как основной легирующий элемент показал, что эвтектика (Al) + Al₄Ca имеет более тонкую структуру по сравнению с эвтектикой (Al) + (Si), что предполагает возможность достижения более высоких механических свойств по сравнению с промышленными сплавами типа А356. Эвтектика (Al) + Al₄Ca кристаллизуется при температуре 617 °С, что заметно выше, чем у силуминов (577 °С) и содержания кальция 7,6%. В 70-80-е годы прошлого века были исследованы сплавы системы Al-Ca-Zn и обнаружена их способность к сверхпластической деформации, а также отмечается их высокая коррозионная стойкость. Следует отметить, что имеющиеся данные по многокомпонентным алюминиево-кальциевым сплавам очень скудные. Из этого вытекает необходимость обоснования перспективных систем легирования, а для практического применения алюмокальциевых сплавов необходимо изучение их технологичность при литье и деформационно-термической обработке в рамках серийного производства.

3. Выявлено, что добавка скандия в силумины не оправдана, поскольку кремний значительно снижает растворимость скандия в (Al), что приводит к недостатку количества выделяющихся в процессе отжига упрочняющих наночастиц фазы Al₃Sc. В то же время показана и обоснована перспективность совместного использования кальция и скандия в алюминиевых сплавах и создания на их базе материалов, которые бы могли упрочняться без использования длительной ступенчатой термообработки. Анализ фазовой диаграммы Al-Ca-Sc выявил, что оптимальное содержание скандия в сплавах должно составлять около 0,3 %. Повышение его содержания в составе влечет за собой формирование первичных кристаллов фазы Al₃Sc, а меньшее количество не дает значительного прироста прочностных свойств. На примере ряда систем легирования установлено, что возможна частичная замена дорогостоящего скандия цирконием.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Методика расчета фазового состава сплавов

Применяемый в данной методике метод CALPHAD использует всю полученную экспериментальную информацию о фазовых равновесиях в системе, а также информацию о термодинамических процессах, получаемую после проведения термохимических и теплофизических исследований [120]. Этот набор термодинамических свойств каждой из фаз описывается определенной математической моделью, имеющей настраиваемые параметры. Эти параметры оптимизируются, используя всю информацию, включая все известные фазы. После этого происходит пересчет фазовой диаграммы и её термодинамических свойств. Принцип метода CALPHAD состоит не только в получении непротиворечивого описания фазовой диаграммы, но и в достоверном предсказании множества стабильных фаз и их термодинамических свойств в тех областях фазовой диаграммы, где отсутствует экспериментальная информация, а также метастабильных состояний путём моделирования фазовых превращений. Задача сводится к поиску наименьшего интервала кристаллизации путём изменения химического состава сплава в заданных пределах.

С помощью прикладной системы Thermo-Calc осуществлялось определение расчетов и улучшение состава сплава. Диаграммы состояния в этой программе были выстроены на основании зависимости химических потенциалов от температуры. Решалось уравнение минимума свободной энергии для всех фаз с учётом энергии смешения. В основу расчетов легли термодинамические потенциалы находящихся в базе фаз, которые можно было как включать, так и исключать из расчетов. После этого составлялись уравнения всех фаз, теперь уже представляющих смесь, а значит возникала энергия их смешения. Подобный подход имеет название метода CALPHAD.

Базы данных TTAL5 использовались для осуществления расчетов фазового состава, состава фаз, растворимости элементов в структурных составляющих.

2.2 Изготовление объектов исследования

2.2.1 Изготовление литых объектов исследования

В качестве объектов исследования в литом состоянии использовались:

- плоские слитки номинальными габаритными размерами (мм) 10x40x150 и 15x60x200, полученные заливкой в разъёмные формы (рисунок 2.1) из графита марки МПГ7;
- образцы, полученные заливкой в форму (рисунок 2.2) из графита марки МПГ7 для получения заготовок для выточки образцов по ГОСТ 1583-93;

- отдельно отлитые образцы, соответствующий требованиям ГОСТ 1583-93 (рисунок 3) , за исключением толщины (фактически 1,9 мм, 2,8 мм, 5,1 мм, 6,5 мм), полученные литьем под давлением (рисунок 2.3).



Рисунок 2.1. Фотография разъемной формы из графита марки МПГ7, предназначенной для получения слитков с номинальными размерами 15x60x180 мм.



Рисунок 2.2. Фотография разъемной формы из графита марки МПГ7, предназначенной для получения заготовок для выточки образцов по ГОСТ 1583-93.



Рисунок 2.3. Фотография пресс-формы машины литья под давлением.

Для изготовления литых образцов из алюминиево-кальциевых сплавов были использованы нижеперечисленные шихтовые материалы:

- Алюминий с содержанием примесей не более, чем для марки А5 по ГОСТ 11069-2001 [121];
- Кальций металлический по ТУ 95.768-80 [122], лигатуры на основе алюминия, содержащие кальций по ГОСТ Р 53777-2010 [123] и кальцийсодержащие лигатуры на основе алюминия собственного производства.;
- Лигатуры на основе алюминия, содержащие железо по ГОСТ Р 53777-2010 [123], и таблетированные лигатуры, содержащие железо по ТУ 0752-003-17084679-2013 [124];
- Кремний с содержанием примесей не более, чем для марки КР2 по ГОСТ 2169-69 [125], лигатуры на основе алюминия, содержащие кремний по ГОСТ Р 53777-2010 [123], сплав АК12пч по ГОСТ 1583-93 [126];
- Медь с содержанием примесей не более, чем для марки М1 по ГОСТ 859-2001 [127];
- Магний марки МГ80 по ГОСТ 804-93 [128], лигатуры на основе алюминия, содержащие магний по ГОСТ Р 53777-2010 [123];
- Цинк с содержанием примесей не более, чем для марки Ц0 по ГОСТ 3640-94 [129];
- Никель марки Н-0 по ГОСТ 849-2018 [130];
- Лигатуры на основе алюминия, содержащие марганец по ГОСТ Р 53777-2010 [123], таблетированные лигатуры, содержащие марганец по ТУ 0752-003-17084679-2013 [131];
- Лигатуры на основе алюминия, содержащие скандий по ГОСТ Р 53777-2010 [123];
- Лигатуры на основе алюминия, содержащие цирконий по ГОСТ Р 53777-2010 [123].

Приготовление расплава производилось в печи сопротивления в графитошамотных тиглях емкостью 20 кг по меди по ТУ 1590-023-00221209-2009 [132]. Температура формы непосредственно перед заливкой расплава находилась в диапазоне 25 ± 10 °С, температуры поддержания расплава в ходе проведения плавки, а также температура расплава перед заливкой в форму устанавливались по итогам моделирования в программном обеспечении Thermo-Calc в базе термодинамических данных TTAL5.

Методика изготовления лигатуры Al-Sa

Так как в соответствии с ГОСТ Р 53777-2010 максимальное содержание кальция в лигатуре Al-Sa составляет не более 10 % а некоторые модельные сплавы содержали в своем составе 10 % кальция и другие легирующие элементы, для изготовления образцов таких сплавов требовалось получить лигатуру, содержащую 15 % кальция. В соответствии с диаграммой состояния Al-Sa была выбрана необходимая температура литья (780-800 °С). Первоначально в печи сопротивления в графитошамотном тигле (ТУ 1590-023-00221209-2009)

емкостью 20 кг по меди расплавляли чистый алюминий марки А99 по ГОСТ 11069-2001 в требуемом количестве. После полного растворения алюминия вводили порциями металлический кальций (ТУ 95.768-80), завернутый в алюминиевую фольгу и интенсивно замешивали. После растворения всех кусков кальция расплав перемешивали, снимали шлак и заливали в графитовые формы, после чего, в целях определения химического состава полученной лигатуры из каждого слитка лигатуры вырезали образец. Поскольку изготовленные слитки лигатуры содержали недопустимое для контроля химического состава количество пор, вырезанные образцы переплавляли с алюминием по ГОСТ 11069-2001 марки А85 для слитков из партии №1 и марки А7 для слитков из партии №2 в соотношении 1:1, чтобы получить сплавы эвтектического состава. Содержание элементов в полученных сплавах определяли на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH. Ниже, в таблицах 2.1-2.4, представлены составы слитков переплавленных лигатур из нескольких плавок, а на рисунках 2.4 и 2.5 их структуры.

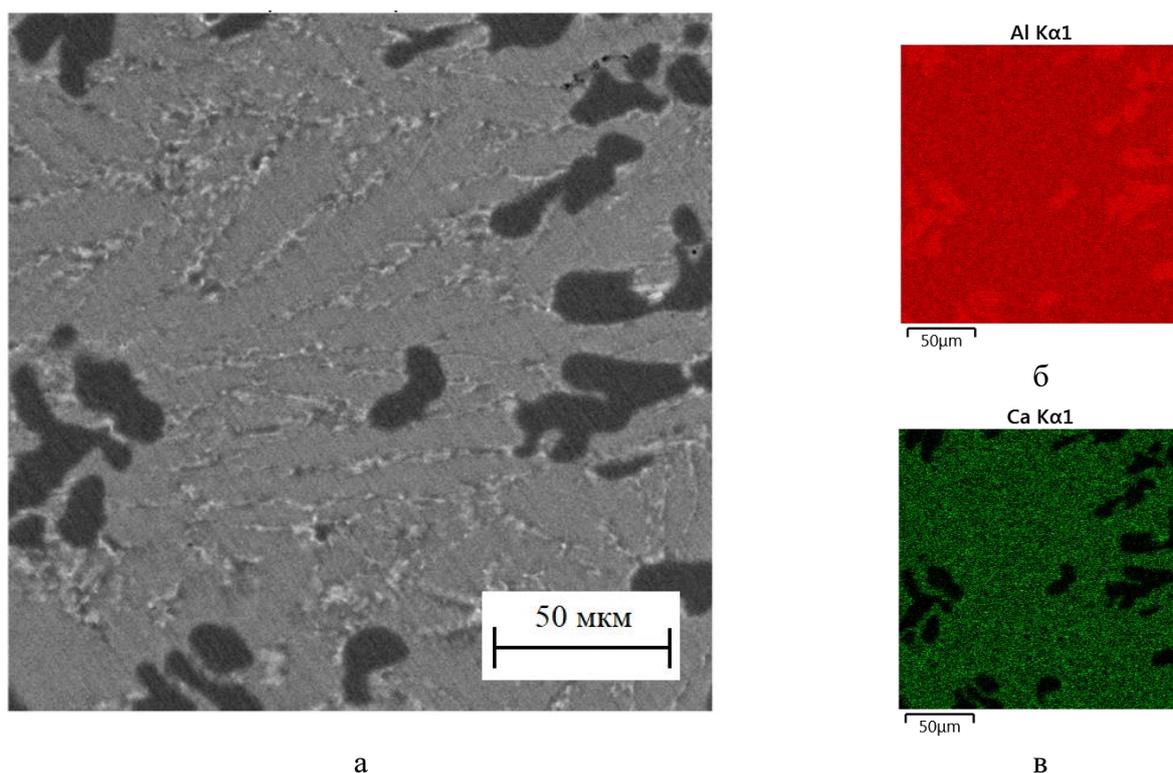


Рисунок 2.4. Фотография микроструктуры образца, изготовленном переплавом фрагмента слитка из партии №1 с алюминием марки А85 по ГОСТ 11069-2001 в соотношении 1:1:

а – общее изображение микроструктуры;

б – карта распределения Al; в - карта распределения Ca.

Таблица 2.1. Содержание химических элементов в образце, изготовленном переплавом фрагмента слитка из партии №1 с алюминием марки А85 по ГОСТ 11069-2001 в соотношении 1:1.

Элемент	Тип линии	Вес. %	Сигма Вес. %	Атом. %
Al	К серия	92,76	0,04	95,04
Ca	К серия	7,10	0,03	4,90
Si	К серия	0,00	0,02	0,00
Fe	К серия	0,13	0,02	0,07
Сумма		100,00		100,00

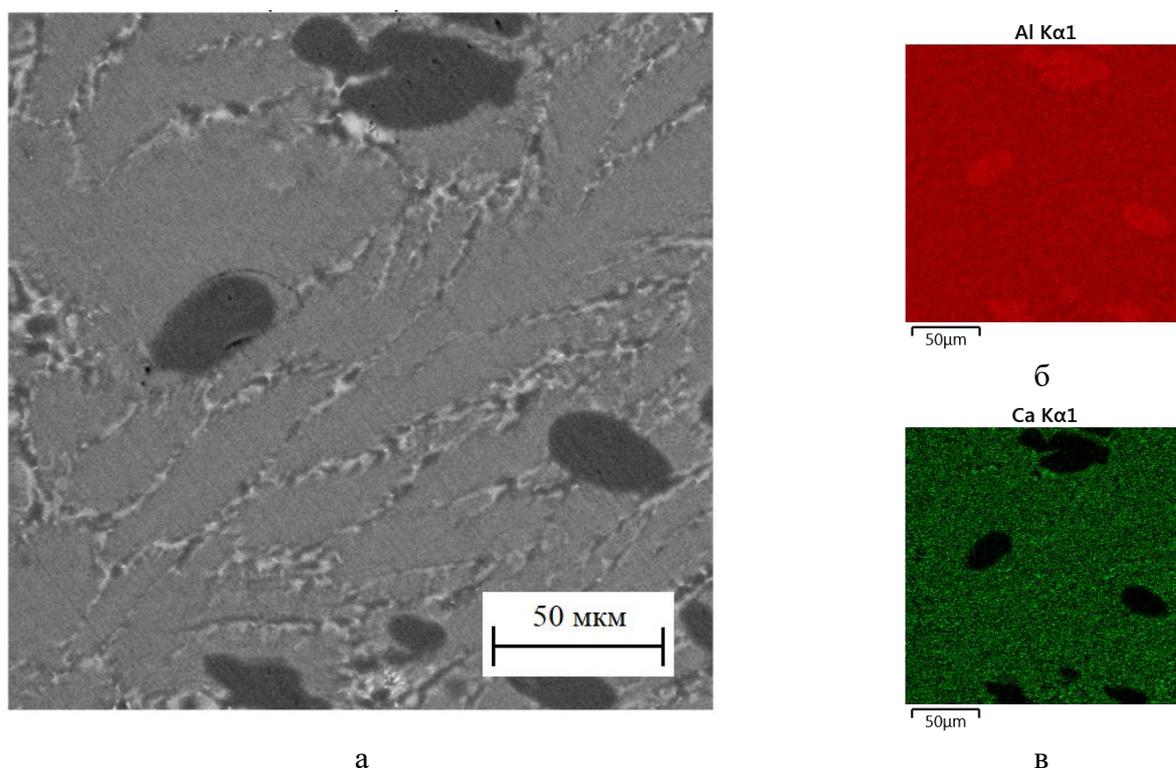


Рисунок 2.5. Фотография микроструктуры образца, изготовленном переплавом фрагмента слитка из партии №2 с алюминием марки А7 по ГОСТ 11069-2001 в соотношении 1:1:

а – общее изображение микроструктуры;

б – карта распределения Al; в - карта распределения Ca.

Таблица 2.2. Содержание химических элементов в образце, изготовленном переплавом фрагмента слитка из партии №2 с алюминием марки А7 по ГОСТ 11069-2001 в соотношении 1:1

Элемент	Тип линии	Вес. %	Сигма Вес. %	Атом. %
Al	К серия	92,44	0,04	94,81
Ca	К серия	7,43	0,03	5,13
Si	К серия	0,00	0,02	0,00

Элемент	Тип линии	Вес. %	Сигма Вес. %	Атом. %
Fe	К серия	0,13	0,02	0,07
Сумма		100,00		100,00

Таблица 2.3. Содержание химических элементов в образцах, изготовленных переплавом фрагментов слитков из партии №1 с алюминием марки А85 по ГОСТ 11069-2001 в соотношении 1:1.

№ плавки	Конфигурация слитка	№ поля зрения	Массовая доля элементов, %	
			Ca	Fe
1	цилиндр	1	7,10	0,13
		2	7,64	0,11
		3	6,32	0,12
2	плоский	1	6,69	0,10
		2	6,64	0,09
		3	6,44	0,13
	цилиндр	1	7,43	0,13
		2	7,33	0,14
		3	6,84	0,12
3	цилиндр	1	6,16	0,12
		2	6,60	0,16
		3	6,80	0,14
4	цилиндр	1	7,23	0,12
		2	7,27	0,12
		3	7,05	0,13
5	плоский	1	6,50	0,15
		2	6,46	0,16
		3	6,45	0,18
	цилиндр	1	5,77	0,11
		2	6,24	0,15
		3	7,26	0,15
		Среднее значение	6,77	0,13

Таблица 2.4. Содержание химических элементов в образцах, изготовленных переплавом фрагментов слитков из партии №2 с алюминием марки А7 по ГОСТ 11069-2001 в соотношении 1:1.

№ плавки	№ поля зрения	Массовая доля элементов, %		
		Ca	Fe	Si
1	1	7,41	0,08	0,00
	2	7,34	0,08	0,00
	3	7,42	0,06	0,03
	Среднее значение	7,39	0,07	0,01
2	1	7,04	0,09	0,47
	2	6,82	0,10	0,23
	3	6,99	0,05	0,09
	Среднее значение	6,95	0,08	0,26
3	1	7,30	0,02	0,51
	2	7,10	0,03	0,78
	3	7,22	0,07	0,62
	Среднее значение	7,21	0,04	0,64
4	1	6,90	0,01	0,05
	2	6,96	0,03	0,06
	3	6,87	0,01	0,04
	Среднее значение	6,91	0,02	0,05
5	1	7,29	0,13	3,15
	2	7,00	0,08	2,97
	3	7,17	1,34	0,10
	Среднее значение	7,15	0,52	2,07
6	1	7,58	0,07	0,31
	2	7,41	0,06	0,48
	3	7,42	0,09	0,16
	Среднее значение	7,47	0,07	0,32
7	1	7,31	0,11	3,68
	2	7,39	0,08	2,30
	3	7,50	0,18	2,09
	Среднее значение	7,4	0,12	2,69
	Среднее значение	7,21	0,13	0,86

2.2.2 Деформационная обработка объектов исследования.

Деформированные полуфабрикаты (листы) из вырезанных донных частей плоских слитков сечением 10x40 мм или 15x60 мм длиной до 100 мм получали после деформационной обработки, которая включала в себя 2 этапа: горячая прокатка (ГП) и холодная прокатка (ХП). ГП проводили для образцов как в литом состоянии, так и подвергая их предварительному отжигу в интервале температур 400-500 °С. Прокатка производилась с предварительным нагревом на прокатном стане ДУО210 (рис. 2.6а) до толщины 2 мм, или максимально возможной без разрушений. Затем листы отжигали при 400 °С в течение 1 ч для снятия напряжений и проводили ХП на лабораторных вальцах ВЭМ-3СМ (рис. 2.6б) с целью оценки технологичности при обработке давлением с высокой степенью деформации.



а



б

Рисунок 2.6. Прокатные станы для получения деформированных полуфабрикатов после горячей (а) и холодной (б) прокатки:

а - прокатный стан ДУО210; б - вальцы ВЭМ-3СМ.

2.2.3 Термическая обработка объектов исследования.

Полученные экспериментальные образцы в виде слитков и деформированных полуфабрикатов (листов) сплавов систем, легированных Zr и Sc, подвергали ступенчатой термической обработке до максимально возможного значения температуры, определяемой по результатам моделирования в программном обеспечении Thermo-Calc во избежание оплавления. Отжиг литых заготовок и деформированных полуфабрикатов в интервале

температур от 200 до 600 °С с шагом 50 °С (таблица 2.5) производили в муфельной электропечи SNOL 8,2/1100 (рисунок 2.7) с последующим охлаждением на воздухе с целью оценки влияния химического состава, деформационной и термической обработки на конечные свойства деформированных полуфабрикатов. Для сплавов, не содержащих в своем составе добавок скандия и циркония, проводили классическую упрочняющую термообработку по системе: закалка + старение. Температурные режимы подбирались индивидуально. Оценка влияния термической обработки производилась путем измерения свойств литых заготовок и деформированных полуфабрикатов после каждой ступени отжига.

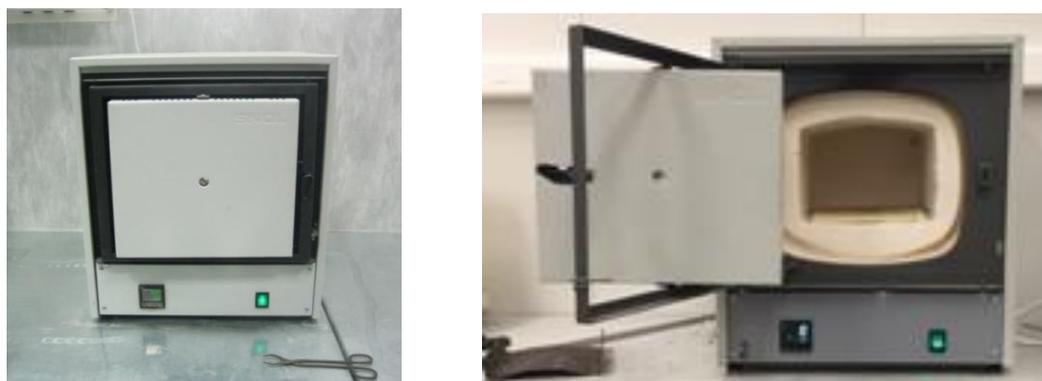


Рисунок 2.7. Муфельная электропечь SNOL 8,2/1100.

Таблица 2.5 - Режимы отжига.

Обозначение	Режим
T200	Выдержка при 200 °С в течение 3ч
T250	Выдержка при 250 °С в течение 3 часов после обработки, по режиму T200
T300	Выдержка при 300 °С в течение 3 часов после обработки, по режиму T250
T350	Выдержка при 350 °С в течение 3 часов после обработки, по режиму T300
T400	Выдержка при 400 °С в течение 3 часов после обработки, по режиму T350
T450	Выдержка при 450 °С в течение 3 часов после обработки, по режиму T400
T500	Выдержка при 500 °С в течение 3 часов после обработки, по режиму T450
T550	Выдержка при 550 °С в течение 3 часов после обработки, по режиму T500
T600	Выдержка при 600 °С в течение 3 часов после обработки, по режиму T550

Оценка влияния термической обработки производилась путем измерения свойств литых заготовок и деформированных полуфабрикатов после каждой ступени отжига.

2.3 Определение химического состава объектов исследования

В основе метода эмиссионного спектрального анализа общего химического состава лежит анализ видимой и ультрафиолетовой части спектра электромагнитного излучения, возбуждаемого атомами контролируемого сплава. Количественный анализ, позволяющий определить концентрацию элемента, является наиболее точным. Такой анализ проводился на оптико-эмиссионном спектрометре ARL 4460, изображенном на рисунке 2.8. Данным способом определяли концентрации элементов в сплавах, не содержащих в своем составе кальций, поскольку диапазон измерения его концентрации чрезвычайно низок (до 0,4 %). Поэтому, для количественной оценки кальций-содержащих сплавов использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), принцип работы которой описан в п. 2.7.2.

Методика проведения анализа проводится в соответствии с ГОСТ 7727-81. Для анализа использовались образцы различной формы и размеров с плоскопараллельными поверхностями, толщиной не менее 5 мм. Обыскиваемая поверхность образцов затачивалась на плоскость механической обработкой [133]. Параметр шероховатости Rz составлял не более 20 мкм по ГОСТ 2789-73 [134].



Рисунок 2.8 - Оптико-эмиссионный спектрометр ARL 4460.

2.4 Определение литейных свойств

Изучение технологических свойств исследуемых сплавов проводили с использованием технологических проб на горячеломкость «арфа» (рисунок 2.9), «Кольцевая проба» (рисунок

2.10), а также комплексной U-образной (рисунок 2.11) и спиральной (рисунок 2.12) проб на жидкотекучесть.

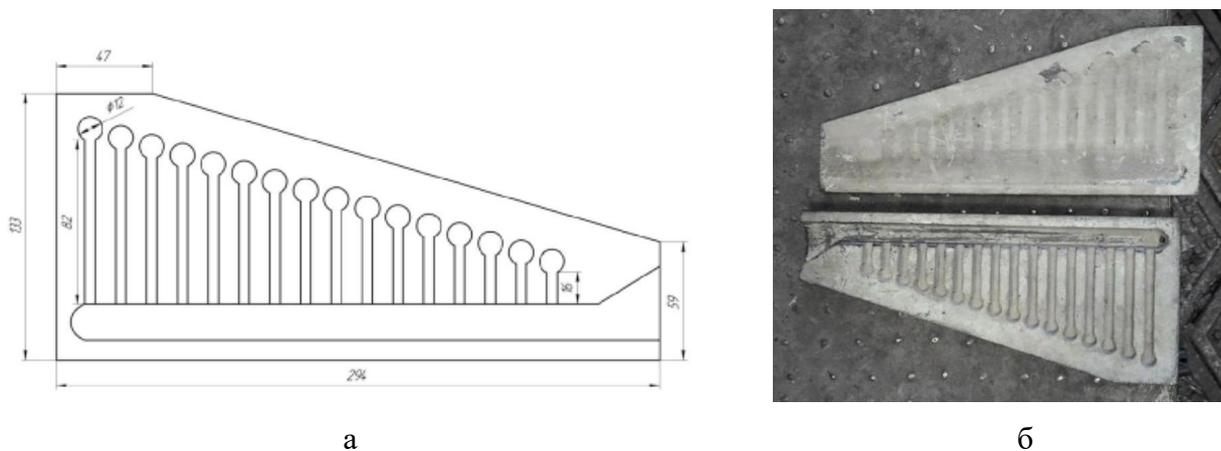


Рисунок 2.9. Технологическая проба на горячеломкость «арфа»:

а – схема; б – фотография формы.

Проба на горячеломкость «Арфа» используется для сравнения исследуемых сплавов между собой и стандартными сплавами по показателю «горячеломкость», который определяется путем визуального осмотра отливки и определения максимальной длины залитого канала, не содержащего трещин.

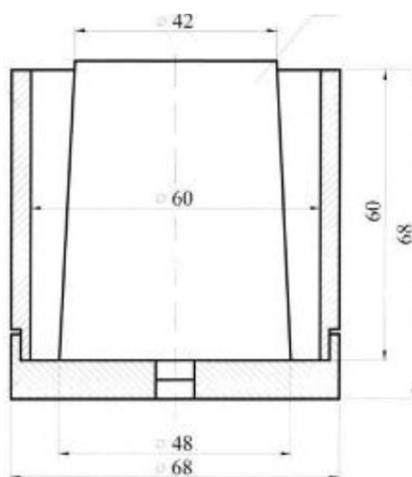


Рисунок 2.10. Схема «Кольцевой пробы» пробы на горячеломкость.

«Кольцевая проба» на горячеломкость используется для сравнения исследуемых сплавов между собой и стандартными сплавами по показателю «горячеломкость», который определяется путем визуального осмотра отливок и определения максимального диаметра стержня, при котором на поверхности отливки отсутствуют трещины.



Рисунок 2.11. Комплексная U-образная проба на жидкотекучесть.

Комплексная U-образная пробы на жидкотекучесть используется для сравнения исследуемых сплавов между собой и стандартными сплавами по показателю «жидкотекучесть», который определяется по длине заполненного металлом канала после извлечения отливки из формы.

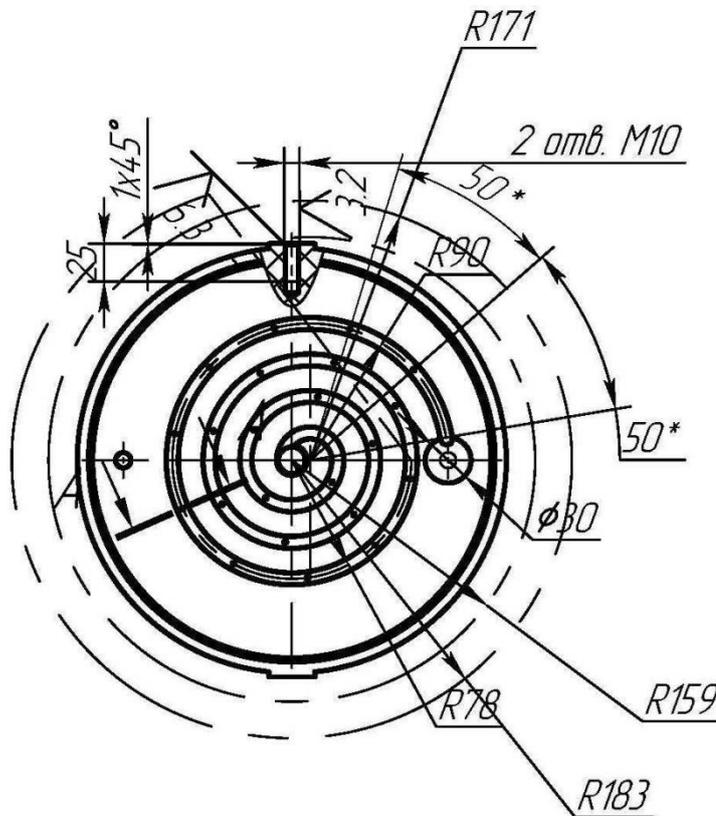


Рисунок 2.12. Схема спиральной пробы на жидкотекучесть.

Спиральная проба на жидкотекучесть используется для сравнения исследуемых сплавов между собой и стандартными сплавами по показателю «жидкотекучесть», который определяется по ГОСТ 16438-70 [135].

2.5 Исследование механических свойств объектов исследования

2.5.1 Определение механических свойств объектов исследования при испытаниях на растяжение.

Для проведения испытаний на растяжение из исследуемых образцов сплавов в соответствии с требованиями ГОСТ 1497-84 [136] и ГОСТ 11701-84 [137] изготавливались образцы для испытаний, конфигурация которых выбиралась исходя из типа и толщины исходного образца. Испытания на растяжение проводились в соответствии с ГОСТ 1497-84 (п.4) с использованием универсальной машины для механических испытаний Zwick Z250, фотография которой представлена на рисунке 2.13.



Рисунок 2.13. Универсальная машина для механических испытаний Zwick Z250.

2.5.2 Определение твердости объектов исследования

Измерение твердости производилось с использованием универсального твердомера Wilson Wolpert 930 M, фотография которого представлена на рисунке 2.14, в соответствии с ГОСТ 2999-75 при определении твердости по Виккерсу и в соответствии с ГОСТ 9012-59 [138] при определении твердости по Бринеллю.



Рисунок 2.14 – Универсальный твердомер Wilson Wolpert 930 M.

2.6 Исследование физических свойств объектов исследования

2.6.1 Определение плотности

Измерение плотности проводилось в соответствии с методикой проведения измерений и обработки результатов, приведенных в ГОСТ 25281-82 [139] с использованием аналитических весов AND HR-202i, фотография которых представлена на рисунке 2.15.

Значения плотности рассчитывается как отношение произведения массы образца на воздухе и плотности жидкости к разнице масс образца на воздухе и в жидкости.



Рисунок 2.15. Аналитические весы AND HR-202i с установленным комплектом для определения плотности методом гидростатического взвешивания.

2.6.2 Определение удельной электрической проводимости

Измерение удельной электропроводности (УЭП) проводилось с использованием вихретокового структуроскопа ВЭ-26 НП, фотография которого представлена на рисунке 2.16, по методике, регламентированной ГОСТ 27333-87 [140]. Удельное электросопротивление (УЭС) рассчитывали как величину обратную УЭП.



Рисунок 2.16. Вихретоковый структуроскоп ВЭ-26 НП.

2.6.3 Определение температур фазовых превращений

Определение температур фазовых превращений выполнялось в соответствии с ASTM E794 – 06 (2012) с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC 404 C Pegasus, фотография которого представлена на рисунке 2.17. Определение температур фазовых превращений определялось по методике ASTM E794 - 06(2012) программным обеспечением автоматически.



Рисунок 2.17. Дифференциальный сканирующий калориметр DSC 404 C Pegasus.

2.6.4 Определение коррозионной стойкости

Определение коррозионной стойкости сплавов проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 9.021-74 на ускоренные испытания на межкристаллитную коррозию. Испытания проводили в растворе I, содержащем: 3 %-ый раствор хлористого натрия по ГОСТ 4233-77 плюс 1 % соляной кислоты по ГОСТ 14261-77 (30 г/дм³ хлористого натрия плюс 10 см³/дм³ соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³), температура раствора находилась в интервале температур 18-25 °С, продолжительность испытания составила 24 ч. Для испытаний получали образцы с размерами не более 20x10x10 мм с шероховатостью поверхности Ra по ГОСТ 2789-73 не более 6,3 мкм. Коррозионную стойкость оценивали по потере массы. Для этого подготовленные и очищенные образцы взвешивали на аналитических весах до и после испытаний на межкристаллитную коррозию, после чего вычисляли потерю массы в процентах. Сравнение проводили с материалами, коррозионные свойства которых хорошо известны. На

рисунках представлены аналитические весы (рис. 2.15) для определения массы образцов до и после испытаний, а также образцы в процессе ускоренных испытаний (рис.2.18).

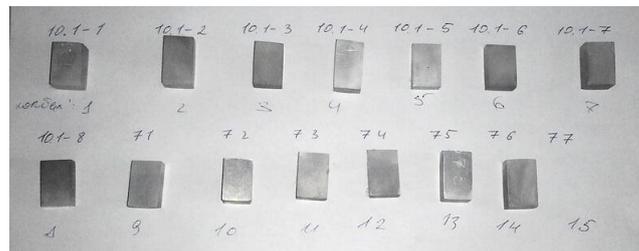


Рисунок 2.18. Образцы для проведения ускоренных коррозионных испытаний.

2.7 Анализ структуры объектов исследования

2.7.1 Оптическая микроскопия

Подобный способ исследования структуры применялся с целью осуществления первичного анализа полученных образцов литых заготовок (слитков различного сечения) на отсутствие первичных кристаллов фазы Al_3Zr (D023). Микроструктура изучалась на металлографическом микроскопе Axio Observer MAT, изображение которого приведено на рисунке 2.19.



Рисунок 2.19. Металлографический микроскоп Axio Observer MAT.

Механизм действия этого прибора основан на способе работы в отраженном свете. Общая схема устройства состоит из осветительной, оптической и механической систем. Особенно важно, что световые микроскопы имеют достаточную разрешающую способность по сравнению с металлографическими микроскопами, обладающими максимальным увеличением при визуальном наблюдении не более 1500 крат, что определяется разрешающей способностью человеческого глаза.

2.7.2 Сканирующая электронная микроскопия

Сущность метода сканирующей (растровой) электронной микроскопии заключается в зондировании поверхности анализируемого образца электронным зондом – тонко сфокусированным с диаметром до 5-10 нм пучком электронов [141]. В результате взаимодействия электронов зонда с участком поверхности образца возникают потоки электронов. Для получения изображения поверхности образца в сканирующей электронной микроскопии используют следующие потоки электронов: отраженные, вторичные, поглощенные. Важной особенностью эмиссии отраженных электронов является возможность формирования композиционного контраста, поскольку она зависит от атомного номера [142]. Если атомный номер в точке взаимодействия материала и первичного пучка электронов мал, то в результате образуется меньшее количество отраженных электронов с меньшим запасом энергии. Если первичный пучок попадает в область, содержащую концентрацию элементов с большим атомным номером, то большее число электронов отражается от тяжелых атомов, и потеря энергии при их движении к поверхности меньше [142]. Данные закономерности позволили использовать сканирующую электронную микроскопию для выявления в структуре

первичных кристаллов фазы Al₃Zr, поскольку цирконий обладает большой атомной разницей по сравнению с матричным раствором алюминия, а также идентификации железосодержащих включений.

Отличительной особенностью рассматриваемого метода микроскопии является возможность микроанализа химического состава, позволяющего идентифицировать структурные составляющие в микро масштабе, проводить оценку распределения примесей и легирующих элементов в литом и деформированном состоянии, проводить локальный элементный анализ в объемах различных фаз. Принцип, на котором основан микрозондовый анализ, состоит в использовании спектра характеристических рентгеновских лучей, которые возбуждаются в изучаемых образцах при бомбардировке сфокусированным и ускоренным электрическим полем электронов. Фокусировка пучка электронов осуществляется электронно-оптической системой микроскопа, которая состоит из электронной пушки триодного типа с вольфрамовой нитью (катода) - источника электронов; электромагнитных линз, предназначенных для управления электронным пучком; системы диафрагм для уменьшения диаметра электронного пучка до 0,1 мкм. При этом ускоряющее напряжение может плавно или ступенчато изменяться от 5 до 50 кВ [141]. Характеристический рентгеновский спектр возникает при резонансном поглощении энергии излучения, идущей на удаление электронов с электронных уровней. Точность количественного микроанализа определяется точностью расчёта поправок, инструментальных ошибок. Точность расчёта поправок для большинства определяемых элементов, за исключением лёгких, составляет 2-5% [142]. Данный метод позволил проанализировать состав твердого раствора (Al), идентифицировать структурные составляющие.

Микроструктура литых образцов и образцов после термической обработки изучалась на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH, укомплектованном энергодисперсионной приставкой-микроанализатором INCA Energy 15013 X-act производства Oxford Instruments с детектором X-act ADD активной площадью 10 мм², и программным обеспечением INCA Energy для проведения микроанализа, построения профилей состава и карт распределения элементов. Внешний вид микроскопа приведен на рисунке 2.20. Разрешение микроскопа в режиме высокого вакуума для отраженных электронов составляет 3,5 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ.



Рисунок 2.20. Сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 SBH.

Объектами исследования для световой и электронной сканирующей микроскопии служили шлифы, вырезанные из центральной части литых и деформированных образцов. Для приготовления шлифов использовалась как механическая, так и электролитическая полировка. Для электролитической полировки использовался электролит, содержащий: 6 частей C_2H_5OH , 1 часть $HClO_4$ и 1 часть глицерина при постоянном напряжении 12,5 В. Очистку образцов от загрязнений осуществляли с помощью различных растворителей в ультразвуковой камере.

2.7.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Метод просвечивающей электронной микроскопии позволяет проводить исследования микроструктуры при высоком разрешении как в объеме образца, так и в его приповерхностном слое, анализировать элементарные дефекты кристаллографического строения (дислокации, дефекты упаковки), дефекты объемного строения (границы зерен и субзерен), а также образования микро- и наночастиц (поры и выделения в гетерогенных сплавах). Важной особенностью данного метода является возможность сопоставления полученного изображения микроструктуры анализируемого образца с картиной дифракции электронов.

Просвечивающие микроскопы, обладая энергией зонда (пучка электронов) в диапазоне от 100 до 400 кэВ [142], представляют собой класс приборов, изображение в которых формируется проходящим электронным пучком за счет его взаимодействия с атомами твердого тела. Для металлофизических исследований используют микроскопы с ускоряющим напряжением 100-200 кэВ, позволяющие анализировать объекты толщиной 0,1-0,4 мм, при этом

предельная толщина зависит от атомной массы материала. Просвечивающий электронный микроскоп имеет сложную оптическую систему, которая состоит из четырех парных электромагнитных линз: конденсорные, объективные, промежуточные и проекционные. Конденсорные линзы отвечают за формирование первичного параллельного пучка электронов, который попадает на образец. Прошедшие через образец электроны попадают на объективную линзу, отвечающую за формирование первичного изображения с небольшим (около 50 крат) увеличением. При этом часть рассеянных электронов, прошедших сквозь образец фокусируется объективной линзой в ее задней фокальной плоскости в виде картины дифракции. Промежуточная линза обеспечивает два режима работы микроскопа в зависимости от тока линзы: получение изображения и формирование дифракционной картины. Проекционные линзы используются для вывода изображения на сторонние мультимедийные устройства. Различают два режима изображения, получение которых регулирует апертурная диафрагма: светлопольное, которое формируется прямым пучком электронов, и темнопольное, которое формируется дифрагированным пучком. Дифракционная картина (электронограмма) представляет собой совокупность упорядоченно расположенных дифракционных пятен (рефлексов), которые определяются расположением атомов в анализируемом образце. По величинам и по расположению рефлексов определяют элементарную ячейку кристалла [143].

Линзы характеризуются предельной разрешающей способностью, которая определяется их дифракционными свойствами – наименьшим расстоянием между двумя точками объекта, при котором в изображении они разрешаются как две отдельные, и глубиной резкости, которая характеризует величину смещения анализируемого образца вдоль оптической оси. Помимо дифракционных ограничений разрешающую способность линз ограничивают оптические aberrации, среди которых в просвечивающей электронной микроскопии выделяют сферическую aberrацию и астигматизм. Сферическая aberrация - главный дефект объективных линз, обусловлена тем, что пучки электронов, проходящие через участки линзы, расположенных на различных расстояниях от оптической оси, фокусируются на различных расстояниях от центра линзы (отличия в фокусном расстоянии). Астигматизм обусловлен нарушением осевой симметрии линзы, что связано со сложностью ее изготовления [142, 143].

Анализ тонкой структуры образцов экспериментальных сплавов проводился с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 1400 в аналитической конфигурации с ускоряющим напряжением 120 кВ, разрешением по точкам 3,8 Å и по линиям 2 Å. В качестве источника электронов в данном приборе задействован катод из гексаборида лантана (LaB₆). Минимальный диаметр пучка электронов составляет 50 нм, что позволяет в этом режиме получать дифракционную картину с области подобного диаметра. Наклон гониометрического столика позволяет наклонять образец по оси X $\pm 25^\circ$. Внешний вид микроскопа показан на

рисунке 2.21. Получение светлопольных и темнопольных изображений позволяет проводить морфологический анализ, определять качественные характеристики структуры. Объектами исследования в просвечивающей электронной микроскопии являлись фрагменты фольги, изготовленные из образцов экспериментальных сплавов, механическим утончением до толщины 100-200 мкм. Из фольг вырезались диски диаметром 3 мм, после чего происходило окончательное утончение полученной пластинки электролитическим полированием в 30%-ном растворе HNO_3 в метаноле при температуре $-20\text{ }^\circ\text{C}$ и напряжении 17-19 В.



Рисунок 2.21. Просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM 1400.

ГЛАВА 3 РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АЛЮМИНИЕВО-КАЛЬЦИЕВЫХ СПЛАВОВ

Изучение многокомпонентных диаграмм состояния важно для обоснования составов перспективных композиций, поскольку большинство сплавов содержат в своем составе как минимум 3 компонента. Это требует рассмотрения трех-, четырех- и более компонентных систем. Т.к. система Al-Ca ранее не рассматривалась как основа для создания сплавов, а информация в литературе содержит краткие сведения лишь по некоторым тройным системам, то требуется изучить достаточно широкий набор составов. Для снижения трудоемкости проведения работ по разработке новых алюминиево-кальциевых сплавов целесообразно использовать следующую последовательность проведения исследований:

1) Математическое моделирование фазового состава сплавов исследуемых систем легирования в равновесном и неравновесном состояниях, построение политермических разрезов, поверхностей ликвидуса и солидуса, температуры неравновесного солидуса с помощью программного обеспечения Thermo-Calc.

2) Выбор на основе результатов математического моделирования перспективных сплавов для экспериментального изучения;

3) Изготовление образцов выбранных перспективных сплавов, определение их микроструктурных параметров, проверка соответствия расчетных данных с экспериментальными.

3.1 Фазовый состав сплавов систем Al-Ca-Sc-(Fe, Si, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Sc, Zr)

3.1.1 Фазового состава сплавов системы Al-Ca-Sc-Fe

Поскольку железо является неизбежной примесью в алюминиевых сплавах, рассмотрение диаграмм состояния, включающих этот элемент, является важной частью настоящей работы. Предварительное обоснование состава экспериментального сплава проводили на основе расчета фазовой диаграммы Al-Ca-Fe с использованием программы Thermo-Calc (база данных TTAL5). Как показано на рисунке 3.1 (а), точка тройной эвтектики $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_3Fe$ отвечает 7%Ca, 0,8%Fe и 615 °С. Политермический разрез, представленный на рисунке 3.1 (б), рассчитанный при 1%Fe (а именно эта концентрация была выбрана в качестве желаемой), показывает, что первичные кристаллы железосодержащей фазы должны образовываться уже при содержании кальция свыше 4.5% .

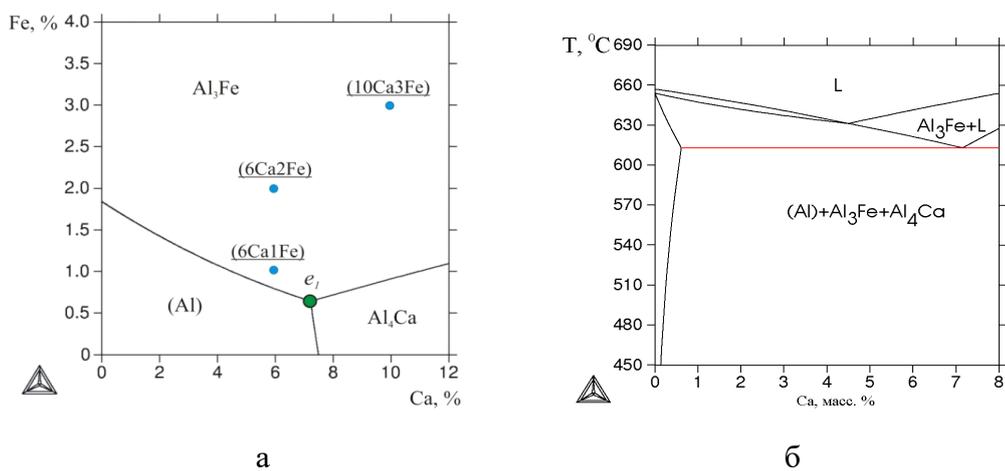


Рисунок 3.1. Рассчитанные фрагменты диаграммы системы Al–Ca–Fe: а) поверхность ликвидуса; б) политермическое сечение при 1%Fe.

Известно, что с повышением скорости охлаждения при затвердевании область первичной кристаллизации (Al) расширяется. Поэтому для экспериментальной проверки результатов моделирования был выбран сплав Al–6%Ca–1%Fe–Sc, предполагая, что при кристаллизации под давлением в нем не будет первичных кристаллов алюминидов, а Fe-содержащая фаза будет присутствовать только в составе тройной эвтектики. Также предполагалось, что тройная эвтектика будет основной структурной составляющей. Как видно из рисунка 3.2, на котором приведена расчетная зависимость суммарной доли твердых фаз в процессе неравновесной кристаллизации (по модели Sheil-Gulliver), количество тройной эвтектики должно составлять около 90 масс.%. Эта зависимость также показывает, что интервал кристаллизации не превышает 10 °С, что согласно известным закономерностям предполагает высокие литейные свойства.

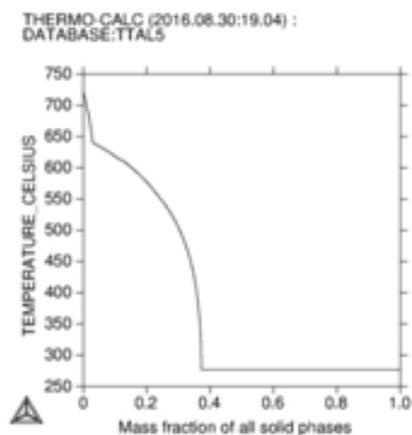
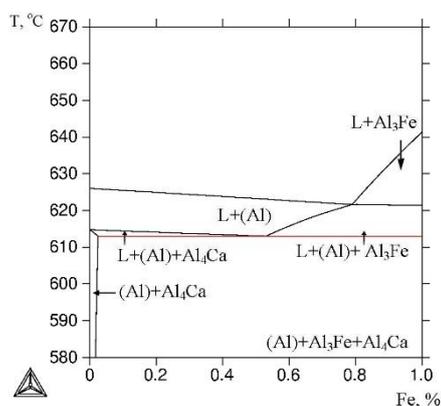
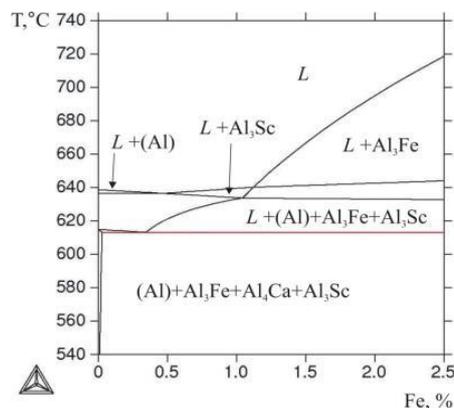


Рисунок 3.2. Рассчитанная зависимость суммарной массовой доли твердых фаз (Q) от температуры в процессе неравновесной кристаллизации сплава Al6Ca1Fe.

На представленном на рисунке 3.3 (а) политермическом разрезе системы Al-Ca-Fe рассчитанном при 6% Ca и 0-1% Fe, показывано, что при равновесной кристаллизации сплава Al-6%Ca-1%Fe должны образовываться первичные кристаллы частицы фазы Al_3Fe и эвтектика $(Al)+Al_4Ca + Al_3Fe$. На представленном на рисунке 3.3 (б) политермическом разрезе системы Al-Ca-Fe-Sc рассчитанном при 6% Ca и 0,3% Sc, показывано, что при равновесной кристаллизации должны образовываться первичные кристаллы частицы фазы Al_3Sc , но известно, что с повышением скорости охлаждения при затвердевании область первичной кристаллизации (Al) расширяется и скандий входит в твердый раствор на основе алюминия. На рисунке 3.4 приведены расчетные зависимости суммарной мольной доли твердых фаз (Q) от температуры в процессе неравновесной кристаллизации сплавов системы Al-Ca-Fe-Zr-Sc, содержащих 6%Ca, 1%Fe и от 0,1% до 0,5 % Sc. Влияния скандия на температуру солидуса не обнаружено, но его добавки влияют на образование первичных кристаллов.



а

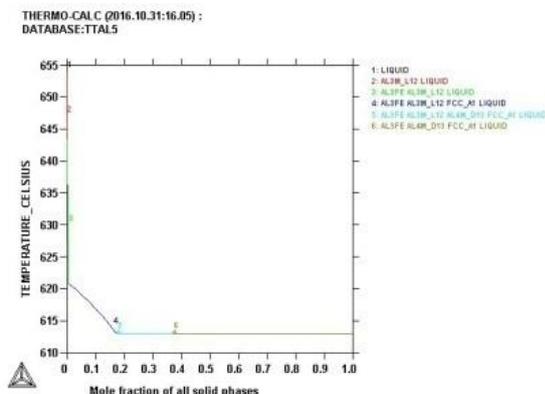


б

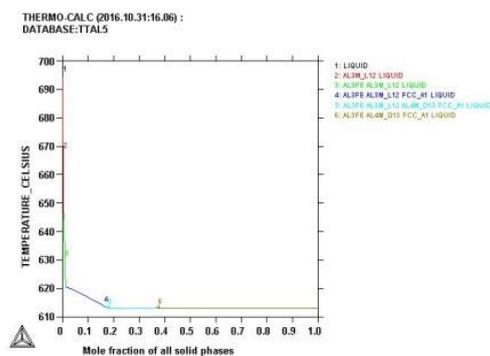
Рисунок 3.3. – Рассчитанные политермические разрезы системы Al–Ca–Fe–Sc:

а) политермический разрез системы Al–Ca–Fe, рассчитанный при 6% Ca;

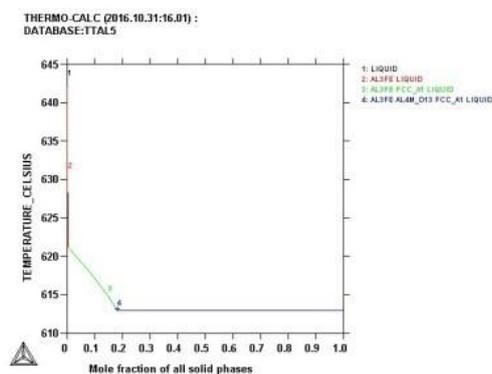
б) политермический разрез системы Al–Ca–Fe-Sc, рассчитанный при 6% Ca и 0,3% Sc.



а



б



В

Рисунок 3.4. Расчетная зависимость суммарной мольной доли твердых фаз (Q) от температуры в процессе неравновесной кристаллизации сплавов:

- а) Al-6%Ca-1%Fe-0,1%Sc; б) Al-6%Ca-1%Fe-0,3%Sc;
- в) Al-6%Ca-1%Fe-0,5%Sc.

В результате экспериментальной проверки адекватности проведенного моделирования установлено, что в структуре литого образца сплава Al-6%Ca-1%Fe-0,3%Sc, представленной на рисунке 3.5, основными структурными составляющими являются первичные кристаллы (Al) и эвтектика, имеющая высокодисперсное строение. Первичные кристаллы интерметаллидов не выявлены.

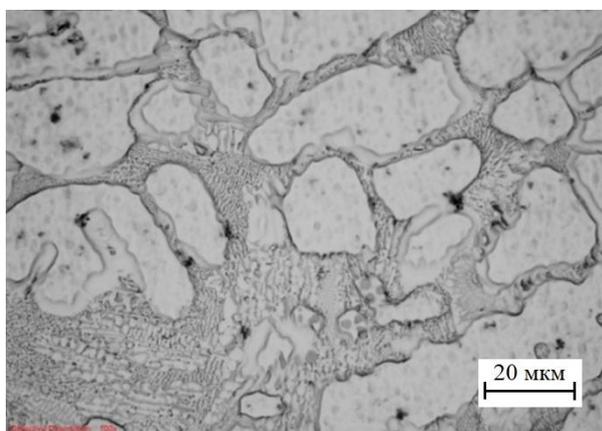


Рисунок 3.5. Микроструктура образца сплава Al-6%Ca-1%Fe-0,3%Sc в литом состоянии.

3.1.2 Расчет фазового состава сплавов системы Al-Ca-Sc-Si

Особенностью диаграммы Al-Ca-Si является обширная область первичной кристаллизации соединения Al_2Si_2Ca (рисунок 3.6 а). При этом добавка третьего элемента в двойные сплавы резко повышает температуру ликвидуса (T_L). Построены политермические разрезы, из которых видно, что первичные кристаллы тройного соединения должны

образовываться при концентрации кремния менее 2%, а при 6%Si значение T_L составляет ~ 800 °С. При концентрации кремния примерно до 5% сплавы (разрез при 4%Ca и 0,3%Sc) должны заканчивать кристаллизацию при 612 °С, что совпадает с температурой тройной эвтектики $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_2Si_2Ca$ (рисунок 3.6 б).

Добавка скандия не отражается на строении кальцийсодержащей эвтектики во всех исследованных сплавах. Причем тройная эвтектика $(Al) + Al_4Ca + Al_2Si_2Ca$ (рисунок 3.7) имеет еще более дисперсное строение, чем $(Al) + Al_4Ca$. В заэвтектических сплавах в значительном количестве присутствуют первичные кристаллы соединения Al_2Si_2Ca (подтвердили соответствие кристаллов этой фазе методом МРСА) (рисунок 3.8).

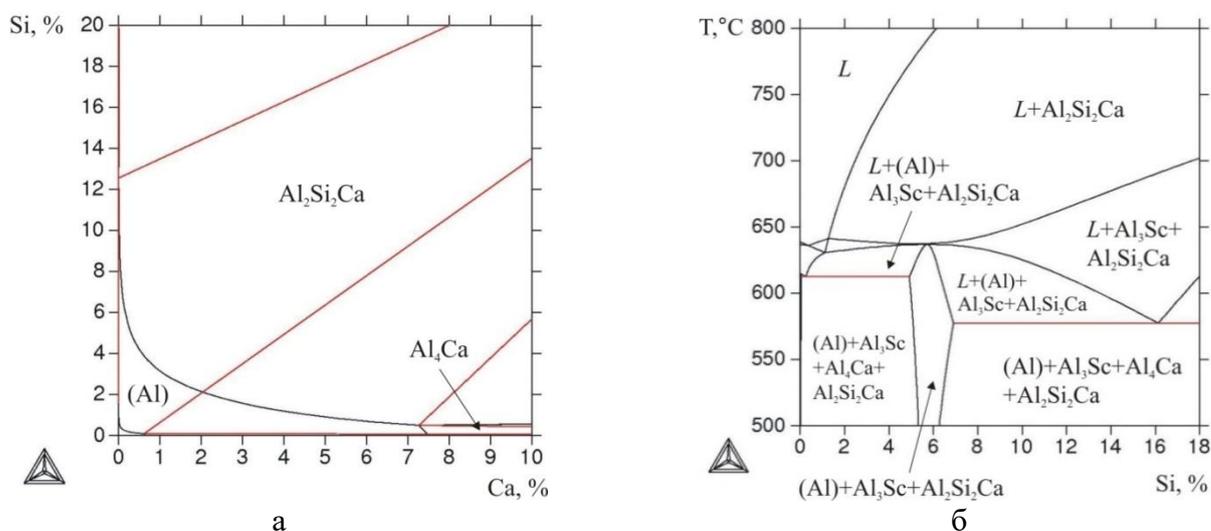


Рисунок 3.6. Рассчитанные фрагменты диаграммы системы Al-Ca-Sc-Si:

- а) границы поверхностей ликвидуса и солидуса;
- б) политермический разрез при 4%Ca и 0,3%Sc.

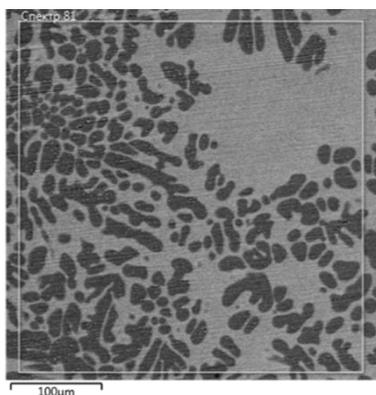
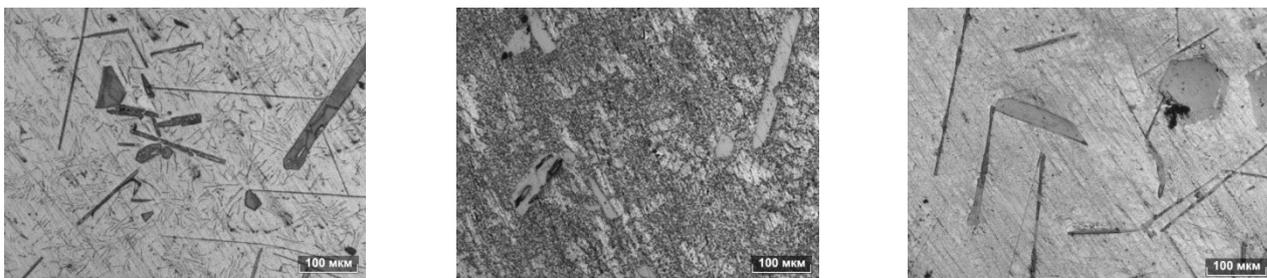


Рисунок 3.7. Микроструктура образца сплава Al-6Ca-0,7Si-0,3Sc в литом состоянии.



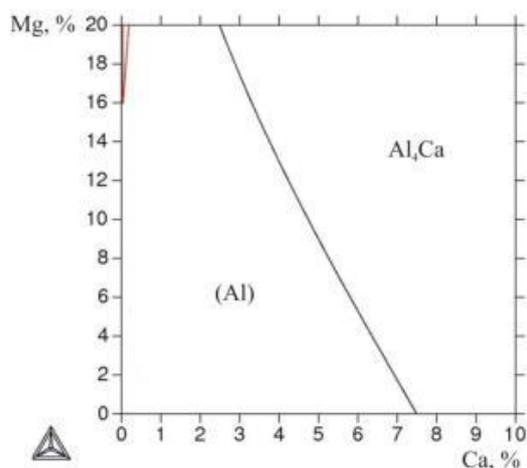
а б в

Рисунок 3.8. Первичные кристаллы фазы Al_2Si_2Ca в сплавах:

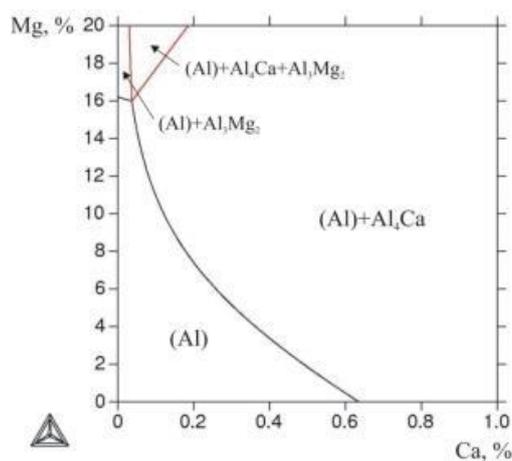
а) Al-4,4Ca-4,5Si-0,3Sc; б) Al-3,3Ca-14,8Si-0,3Sc; в) Al-9,9Ca-4,8Si-0,3Sc

3.1.3 Расчет фазового состава сплавов системы Al-Ca-Sc-Mg

На рисунке 3.9 представлены проекции поверхностей ликвидус и солидус системы Al-Ca-Sc-Mg. Из рассчитанного политермического разреза, представленного на рисунке 3.10 следует, что в равновесных условиях сплавы этой четверной системы могут содержать кроме (Al) только фазы из двойных систем: Al_4Ca , Al_3Sc и Al_3Mg_2 .



а



б

Рисунок 3.9. Рассчитанные фрагменты диаграммы состояния системы Al-Ca-Sc-Mg:

а) проекция поверхности ликвидус; б) проекция поверхности солидус.

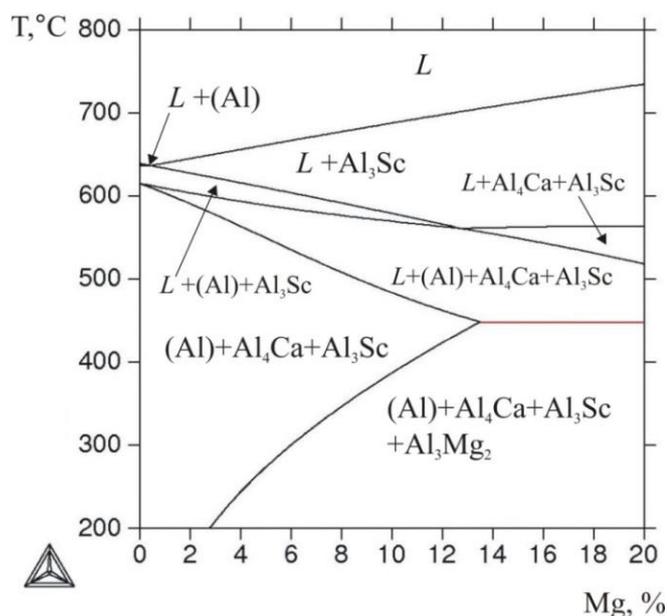


Рисунок 3.10. Рассчитанный политермический разрез системы Al-Ca-Sc-Mg при 4%Ca и 0,3%Sc.

Кристаллизация начинается с образования первичных кристаллов алюминида скандия при 700 °С. Далее при 575 °С начинается формирование (Al), затем при 565°С алюминид кальция (по эвтектической реакции $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca$). Завершается кристаллизация, как и в других магналиях типа AMg10, при 450 °С формированием фазы Al_3Mg_2 , вероятно, в составе тройной эвтектики $L \rightarrow (Al) + Al_3Mg_2 + Al_4Ca$.

На рисунке 3.11 представлена фотография микроструктура образца из сплава Al-4Ca-10Mg-0,3Sc в литом состоянии. Эвтектика в сплавах системы Al-Ca-Sc-Mg несколько грубее, чем в сплавах системы Al-Ca-Sc. С помощью метода МРСА установлена достаточно высокая концентрация магния в первичных кристаллах Ca-содержащей фазы. Это предполагает два варианта: если атомы магния замещают часть атомов алюминия, то фаза может быть описана как $(Al,Mg)_4Ca$ (именно этот вариант принимается в данной работе). Во втором случае можно говорить о наличии тройного соединения Al_3MgCa .

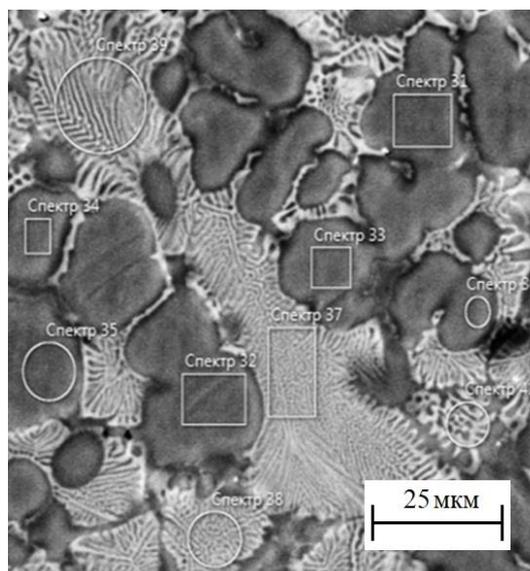


Рисунок 3.11. Микроструктура образца сплава Al–4Ca–10Mg–0,3Sc в литом состоянии.

3.1.4 Расчет фазового состава сплавов системы Al–Ca–Sc–Ni

Система Al–Ca–Ni, в которой согласно проведенному моделированию, результаты которого представлены на рисунке 3.12, протекает эвтектическая реакция $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_3Ni$ при 6,7% Ca, 5,7%Ni и 607 °С, представляется перспективной для разработки на ее основе литейных эвтектических алюминиевых сплавов.

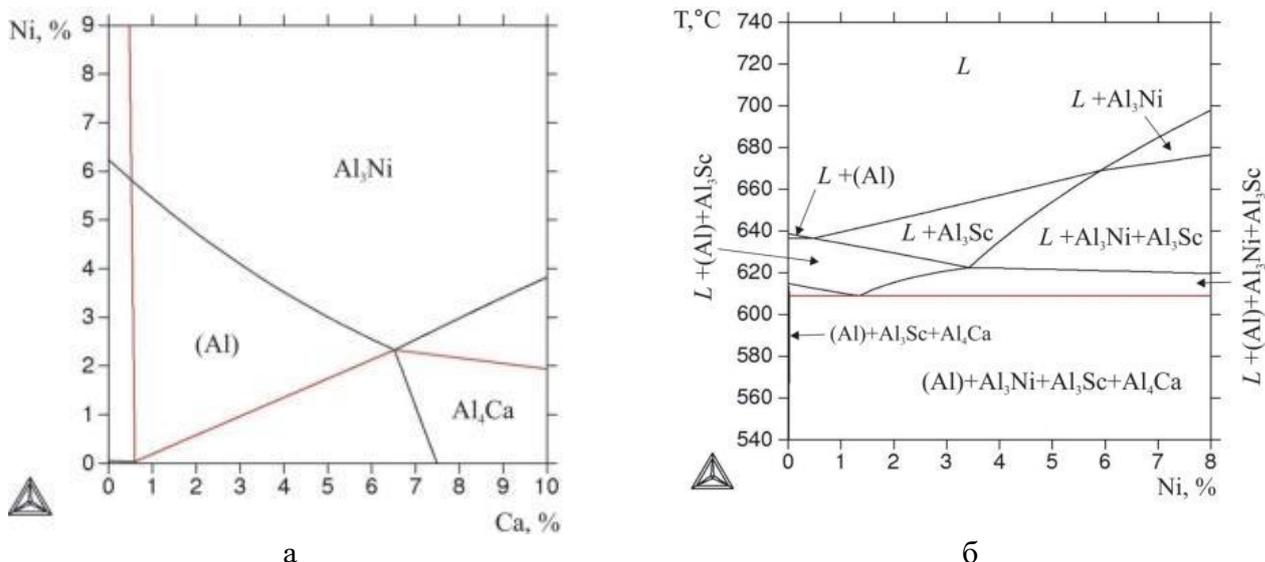


Рисунок 3.12. рассчитанные фрагменты диаграммы состояния Al–Ca–Sc–Ni:

- а) поверхности ликвидуса и солидуса диаграммы Al–Ca–Ni;
- б) политермический разрез системы Al–Ca–Sc–Ni при 0,3% Sc и 4%Ca.

Представленная на рисунке 3.13 фотография микроструктуры сплава Al-4%Ca-4%Ni-0,3%Sc, который, по результатам моделирования должен находиться вблизи эвтектической политермы содержит колонии двух эвтектик грубой двойной (светлая) и дисперсной тройной. Последняя, очевидно, должна соответствовать тройной эвтектике, кристаллизующейся в последнюю очередь. Для уточнения фазового состава сплавов данной системы были исследованы образцы еще двух сплавов Al-4%Ca-8%Ni-0,3%Sc из области первичной кристаллизации фазы Al_3Ni и Al-10%Ca-4%Ni-0,3%Sc из области первичной кристаллизации фазы Al_4Ca , фотографии микроструктур которых представлены на рисунке 3.14. В сплаве Al-4%Ca-8%Ni-0,3%Sc, фотография микроструктуры которого представлена на рисунке 3.14 (а), четко выделяются светлые первичные кристаллы, которые по морфологии соответствуют фазе Al_3Ni . В сплаве Al-10%Ca-4%Ni-0,3%Sc, фотография микроструктуры которого представлена на рисунках 3.14 (б) и 3.15 обнаруживаются первичные кристаллы двух типов: светлые компактные (методом МРСА установлено, что это фаза Al_9CaNi) и серые иглообразные (методом МРСА установлено, что это фаза Al_4Ca)

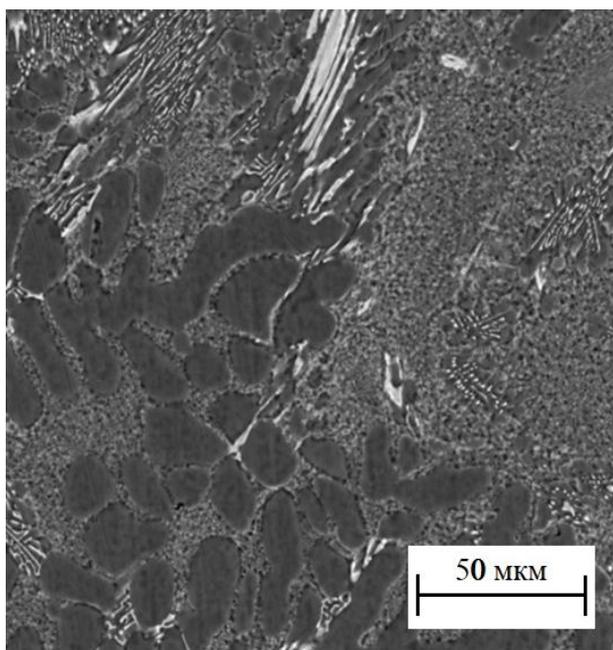
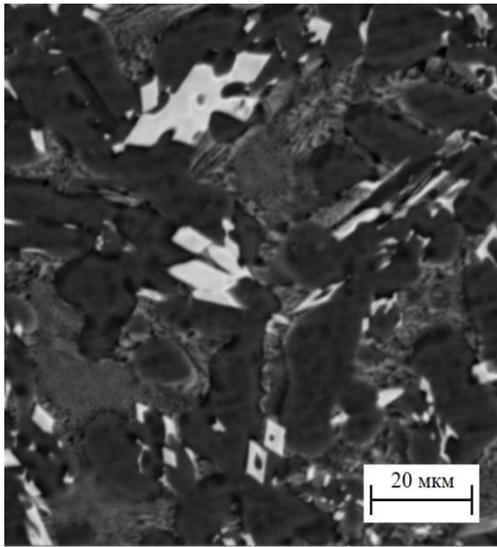
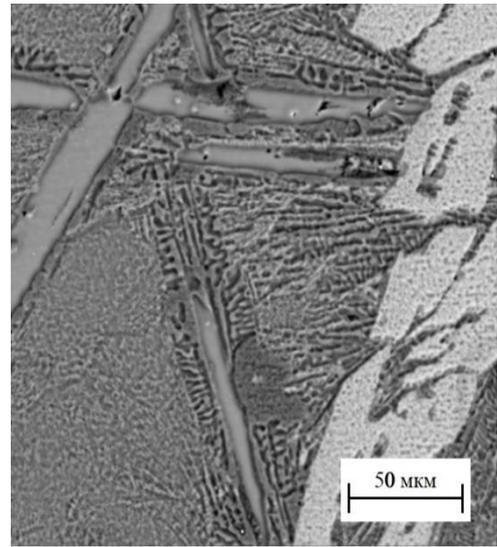


Рисунок 3.13. Микроструктура образца сплава Al-4%Ca-4%Ni-0,3%Sc в литом состоянии.



а



б

Рисунок 3.14. Микроструктура образцов сплавов в литом состоянии:

а) Al-4%Ca-8%Ni-0,3%Sc;

б) Al-10%Ca-4%Ni-0,3%Sc.

Результаты микрорентгенспектрального анализа представлены в таблице 3.1. Дисперсная эвтектика, наиболее вероятно, отвечает тройной: (Al)+Al₄Ca+Al₉NiCa. концентрация скандия в эвтектиках примерно соответствует его содержанию в сплаве, при этом, его концентрация в первичных кристаллах явно меньше. Первичные кристаллы Al₃Sc во всех исследованных сплавах обнаружены не были. На основании экспериментальных и расчетных данных предложено строение фазовой диаграммы в области алюминиевого угла, представленное на рисунке 3.16. В ней следует ожидать наличия двух трехфазных областей: (Al)+Al₄Ca+Al₉NiCa и (Al)+Al₉NiCa +Al₃Ni.

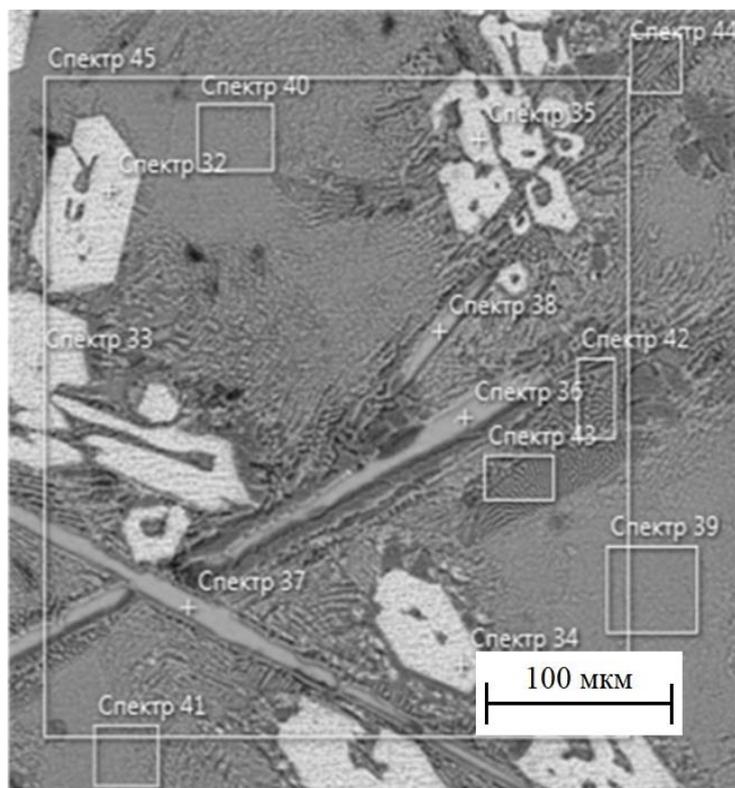


Рисунок 3.15. Микроструктура образца из сплава Al-10%Ca-4%Ni-0,3%Sc в литом состоянии.

Таблица 3.1. Результаты микрорентгенспектрального анализа структурных составляющих в образце из сплава Al-10%Ca-4%Ni-0,3%Sc.

Название области анализа	Массовая доля элементов, %				Фаза (структурная составляющая)
	Al	Ca	Sc	Ni	
Спектр 32	69.61	12.17	0.05	18.17	Al ₉ NiCa (первичные кристаллы)
Спектр 33	69.00	12.44	0.10	18.46	Al ₉ NiCa (первичные кристаллы)
Спектр 34	69.17	12.13	0.06	18.64	Al ₉ NiCa (первичные кристаллы)
Спектр 35	70.21	11.88	0.08	17.82	Al ₉ NiCa (первичные кристаллы)
Спектр 36	72.66	26.93	0.16	0.25	Al ₄ Ca (первичные кристаллы)
Спектр 37	72.59	26.91	0.16	0.35	Al ₄ Ca (первичные кристаллы)
Спектр 38	72.51	26.96	0.11	0.42	Al ₄ Ca (первичные кристаллы)
Спектр 39	88.87	7.10	0.44	3.59	(Al)+Al ₄ Ca+Al ₉ NiCa (эвтектика)
Спектр 40	89.49	6.98	0.33	3.20	(Al)+Al ₄ Ca+Al ₉ NiCa (эвтектика)
Спектр 41	89.15	7.07	0.31	3.47	(Al)+Al ₄ Ca+Al ₉ NiCa (эвтектика)
Спектр 42	91.57	6.85	0.44	1.13	(Al)+Al ₄ Ca (эвтектика)
Спектр 43	92.24	6.84	0.24	0.68	(Al)+Al ₄ Ca (эвтектика)
Спектр 44	90.62	8.01	0.27	1.10	(Al)+Al ₄ Ca (эвтектика)

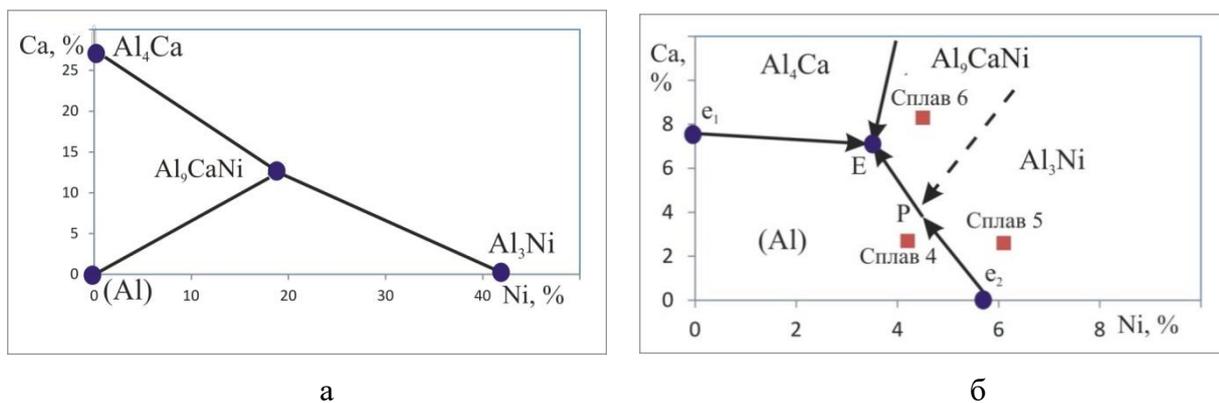


Рисунок 3.16. Прогнозируемое строение фазовой диаграммы Al–Ca–Ni в области алюминиевого угла:

а) фазовые области в твердом состоянии; б) проекция поверхности ликвидус.

Можно предположить наличие двух нонвариантных реакций: эвтектической $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_8NiCa$ и перитектической $L + Al_3Ni \rightarrow (Al) + Al_9NiCa$. Согласно полученным результатам, в изученной четверной системе скандий, вероятно, не образует иных фаз, кроме Al_3Sc .

3.1.5 Расчет фазового состава сплавов системы Al–Ca–Sc–Mn

На рисунке 3.17 представлены рассчитанные фрагменты диаграммы состояния Al–Ca–Sc–Mn.

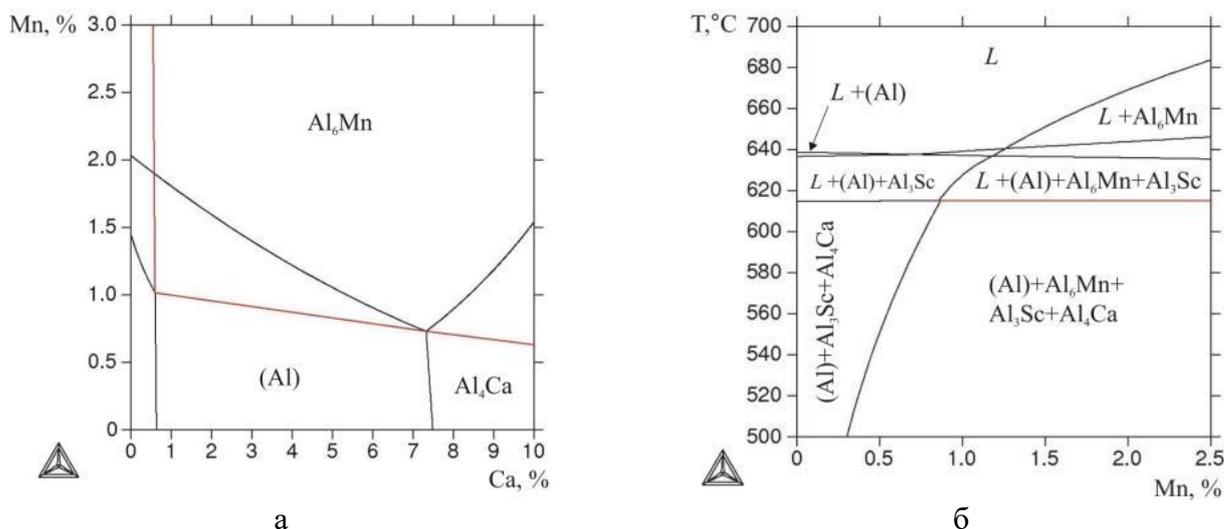


Рисунок 3.17. рассчитанные фрагменты диаграммы состояния Al–Ca–Sc–Mn:

а) поверхности ликвидуса и солидуса диаграммы Al–Ca–Mn;

б) политермический разрез системы Al–Ca–Sc–Mn при 0,3% Sc и 4%Ca.

Для экспериментального подтверждения результатов моделирования была изучена микроструктура сплавов Al-4Ca-0.3Sc-1Mn, Al-4Ca-0.3Sc-3Mn и Al-10Ca-0.3Sc-1Mn, фотографии микроструктур которых представлены на рисунке 3.18.

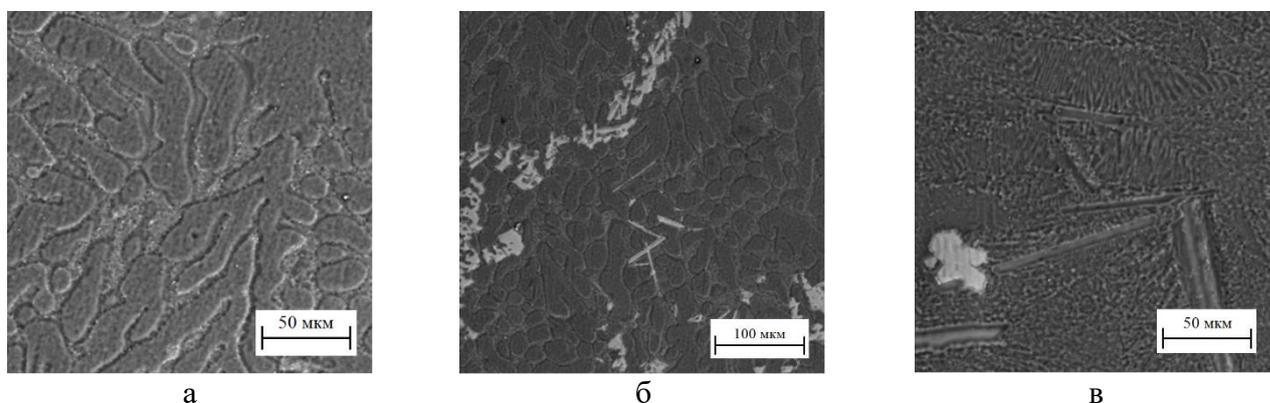
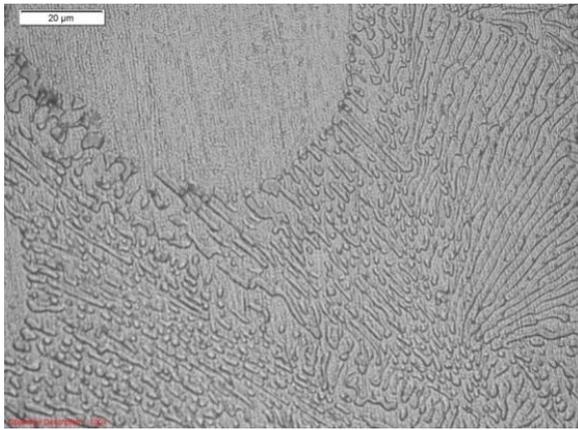


Рисунок 3.18. Микроструктуры образцов сплавов в литом состоянии:

а) Al-4Ca-0.3Sc-1Mn; б) Al-4Ca-0.3Sc-3Mn; в) Al-10Ca-0.3Sc-1Mn.

В сплаве Al-4Ca-0.3Sc-1Mn не содержится первичных кристаллов. Присутствуют дендриты (Al) и дисперсная эвтектика. В сплаве Al-4Ca-0.3Sc-3Mn присутствуют цепочки светлых компактных кристаллов, состав которых по данным МРСА соответствует известному соединению Al_6Mn (кальций в этих частицах отсутствует). Также есть светлые иглоподобные кристаллы, близкие по составу к Al_6Mn . В сплаве Al-10Ca-0.3Sc-1Mn наблюдаются 2 вида кристаллов – компактные светлые и серые иглы. Их состав близок к соединениям $Al_{11}Mn_2Ca$ и Al_6Ca , соответственно. Сопоставить размеры кристаллов эвтектических фаз легче на структуре медленно охлажденных сплавов. Из рисунка 3.19 следует, что добавка марганца существенно повышает дисперсность эвтектики (по сравнению с двойной). Это предполагает возможность создания на базе данной системы деформируемых сплавов, получаемых в виде крупногабаритных слитков, а также литейными сплавов, предназначенными для литья в разовые формы.



а



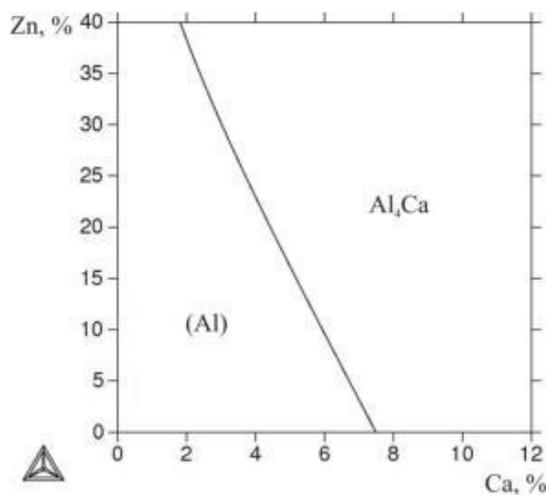
б

Рисунок 3.19. Микроструктуры образцов сплавов в литом состоянии:

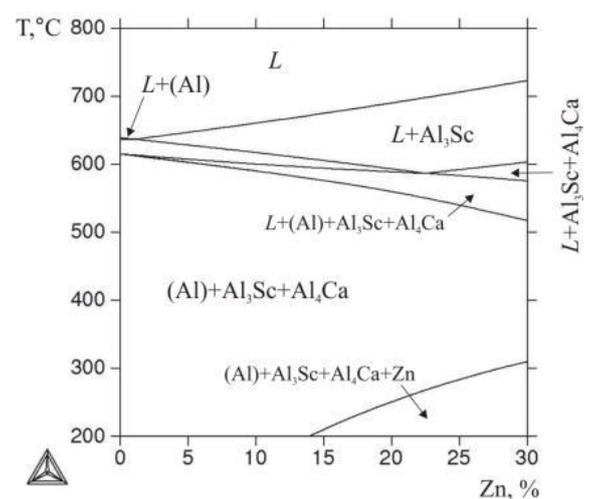
а) Al-4Ca-1Mn; б) Al-7,6Ca.

3.1.6 Расчет фазового состава сплавов системы Al-Ca-Sc-Zn

На рисунке 3.20 представлены рассчитанные фрагменты диаграммы состояния Al-Ca-Sc-Zn. Фотографии микроструктур экспериментальных сплавов Al-4Ca-10Zn и Al-10Ca-10Zn представлены на рисунке 3.21. Сплав Al-4Ca-10Zn представляется наилучшим, так как содержит более дисперсную, чем в сплавах с магнием, эвтектику. Состав первичных кристаллов в сплаве Al-4Ca-10Zn позволяет описать их формулой $(Al,Zn)_4Ca$, что опровергает существующие сведения о наличии тройного алюминида Al_3CaZn .



а

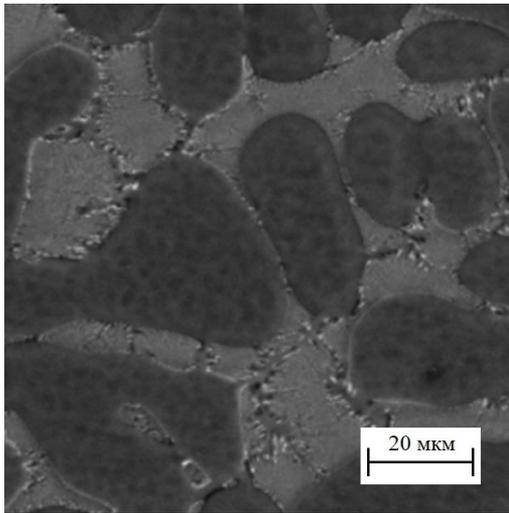


б

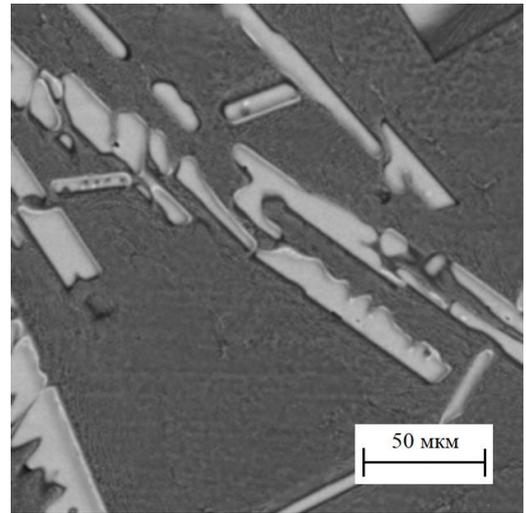
Рисунок 3.20. рассчитанные фрагменты диаграммы состояния Al-Ca-Sc-Zn:

а) поверхности ликвидуса и солидуса диаграммы Al-Ca-Zn;

б) Политермический разрез системы Al-Ca-Sc-Zn при 0,3% Sc и 4%Ca.



а



б

Рисунок 3.21. Микроструктуры образцов сплавов в литом состоянии:

а) Al-4Ca-0.3Sc-1Mn; б) Al-4Ca-0.3Sc-3Mn.

3.1.7 Расчет фазового состава сплавов системы Al-Ca-Sc-Cu

На рисунках 3.22-3.24 представлены рассчитанные фрагменты диаграммы состояния Al-Ca-Sc-Cu. Фотография микроструктуры экспериментального сплава Al-4Ca-5Cu представлена на рисунке 3.25. Сплав Al-4Ca-5Cu представляется наилучшим так как содержит относительно дисперсную эвтектику. Состав первичных кристаллов в сплаве Al-4Ca-10Cu позволяет описать их формулой Al_7Cu_2Ca . Растворимость меди в первичных кристаллах фазы Al_4Ca достигает 6%.

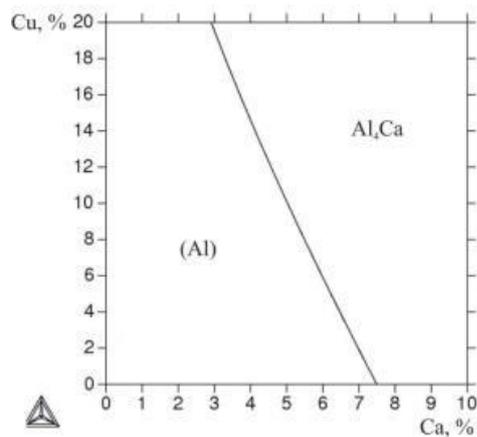
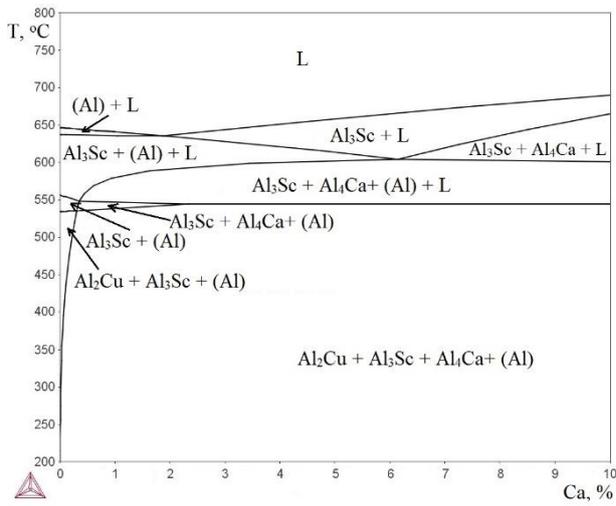
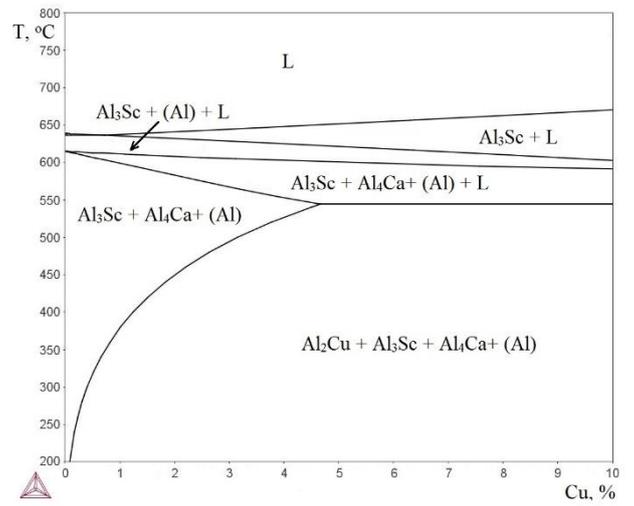


Рисунок 3.22. Рассчитанная поверхность ликвидус системы Al-Ca-Sc-Cu.



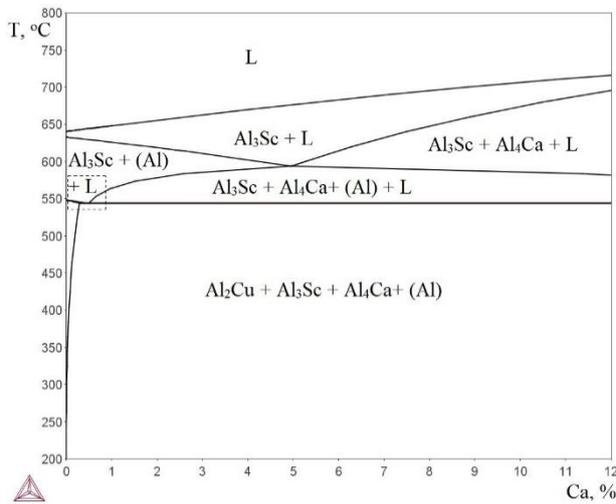
а



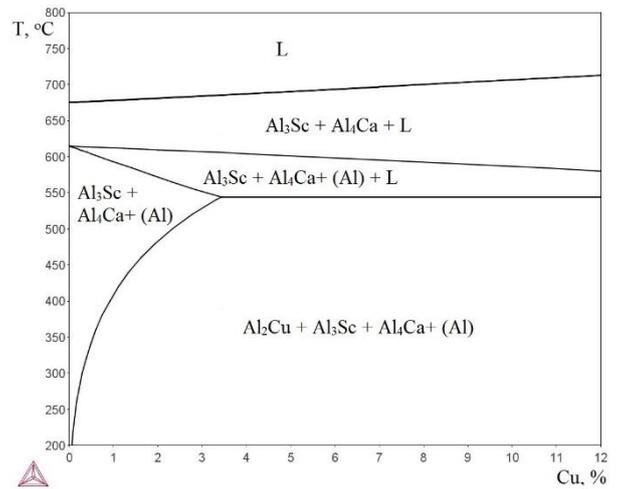
б

Рисунок 3.23. Рассчитанные политермические разрезы системы Al–Ca–Cu:

а) при 5% Ca; б) при 4% Cu.



а



б

Рисунок 3.24. Рассчитанные политермические разрезы системы Al–Ca–Cu:

а) при 10% Ca; б) при 10% Cu.

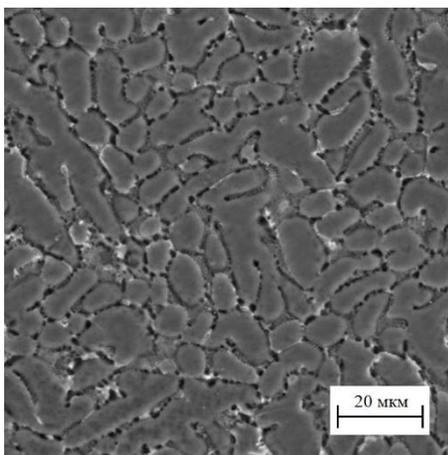


Рисунок 3.25. Микроструктура образца сплава Al-4Ca-5Si в литом состоянии.

3.1.8 Расчет фазового состава сплавов системы Al–Ca–Si–Zr–Sc

В тройной системе Al–Ca–Si имеется соединение Al_2CaSi_2 , которое участвует в трех эвтектических реакциях и, по сути, определяет структуру тройных сплавов при 637 °С, 612 °С и 577 °С. Квазибинарный разрез Al– Al_2CaSi_2 делит систему на две части, что видно из изотермического разреза, рассчитанного при 550 °С (рисунок 3.26).

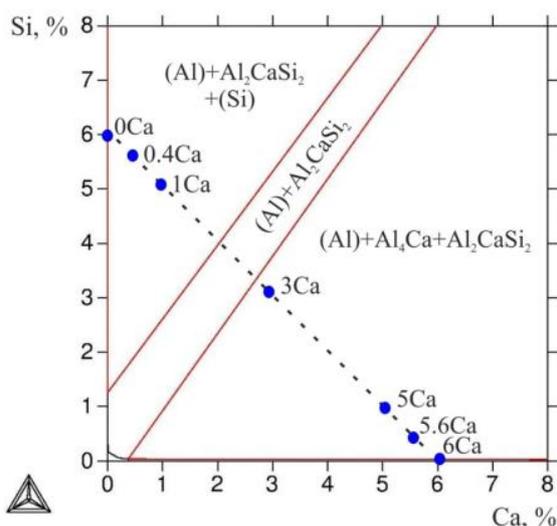


Рисунок 3.26. Изотермический разрез системы Al–Ca–Si, рассчитанный при 550 °С, и расположение сплавов структура которых изучалась экспериментально.

На рисунке 3.27 а представлен рассчитанный политермический разрез системы Al–Ca–Si при 94%Al (Ca+Si=6), из которого видно, что во всех тройных сплавах, содержащих более 1% Ca неизбежно образование первичных кристаллов фазы Al_2CaSi_2 . Согласно рисунку 3.27, б, в сплаве с 5% Ca фаза Al_2CaSi_2 также может образоваться в основном за счет эвтектических

реакций, тогда как в сплаве с 5.6% Ca тройное соединение может образовываться только в пределах тройной эвтектики по реакции $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_2CaSi_2$, что подразумевает лучшую структуру Ca-содержащих фаз по сравнению с двойной эвтектикой $(Al) + Al_4Ca$. С другой стороны, добавление даже небольшого количества кальция в алюминиево-кремниевый сплав должно привести к образованию первичных кристаллов соединения Al_2CaSi_2 , что видно на рисунке 3.27, в.

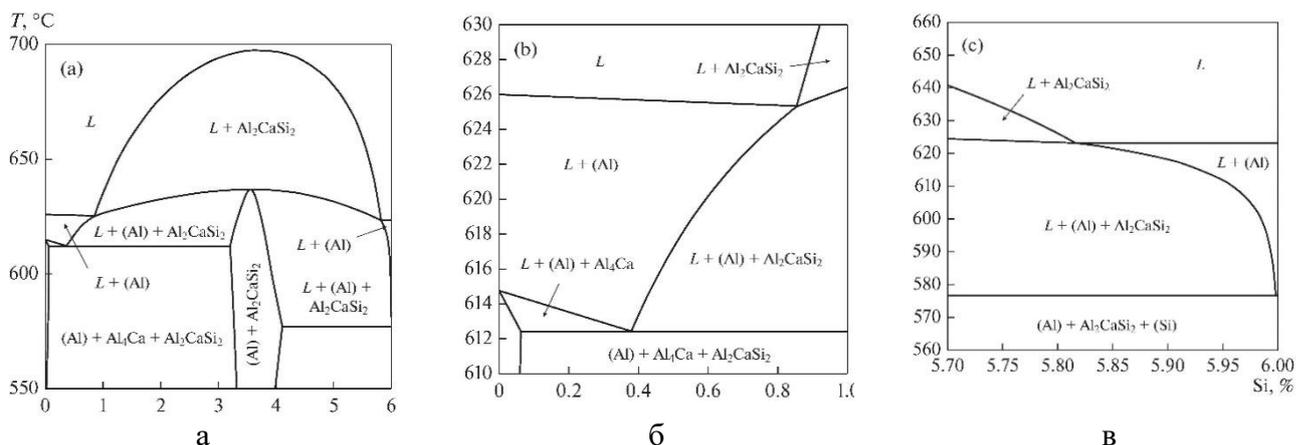
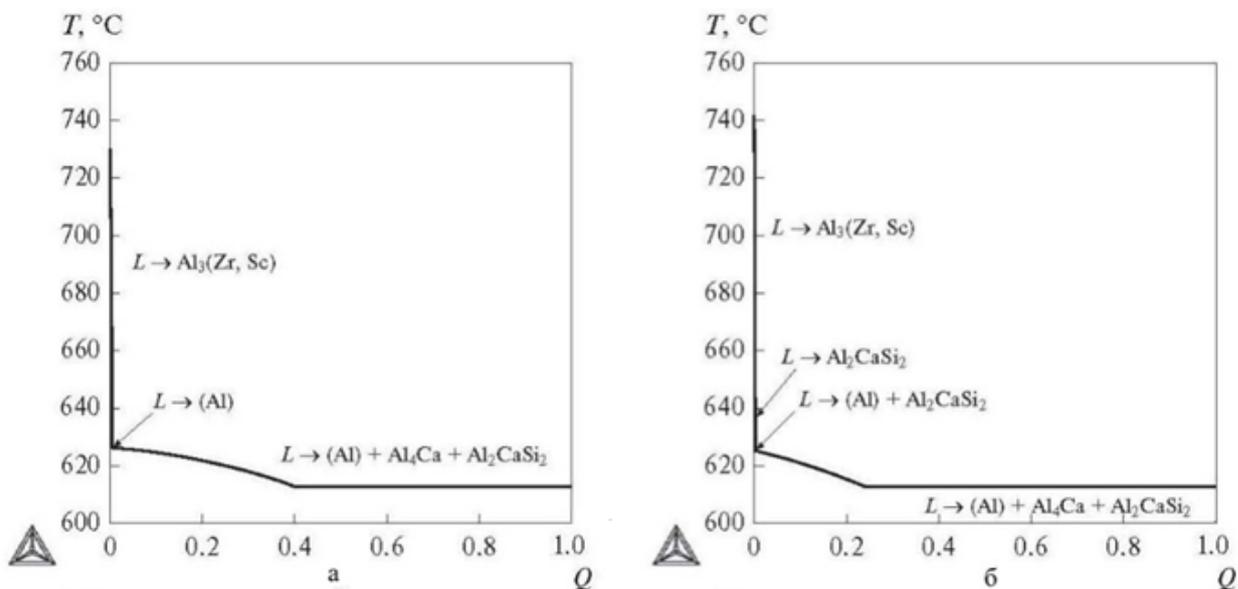


Рисунок 3.27. Рассчитанные политермические разрезы системы Al-Ca-Si-Sc-Zr:

а) политермический разрез системы Al-Ca-Si при 94%Al (Ca+Si=6);

б) политермический разрез системы Al-Ca-Si при 6% Ca;

в) политермический разрез системы Al-Ca-Si при 6% Si.



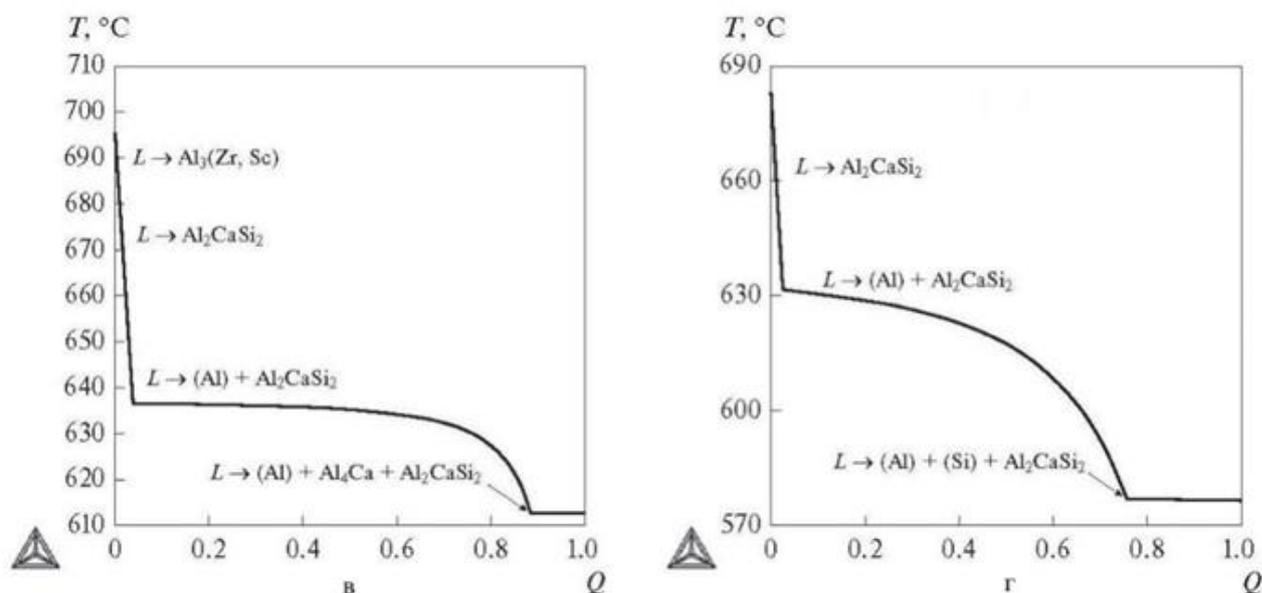


Рисунок 3.28. Рассчитанные зависимости суммарной массовой доли твердых фаз (Q) от температуры в процессе неравновесной кристаллизации сплавов системы Al–Ca–Si–Zr–Sc:

- а) для сплава, содержащего Al-5,6% Ca-0,4% Si-0,25% Zr-0,1% Sc;
- б) для сплава, содержащего Al-5% Ca-1% Si-0,25% Zr-0,1% Sc;
- в) для сплава, содержащего Al-3% Ca-3% Si-0,25% Zr-0,1% Sc;
- г) для сплава, содержащего Al-1% Ca-5% Si-0,25% Zr-0,1% Sc.

На рисунке 3.28 представлены рассчитанные зависимости суммарной массовой доли твердых фаз (Q) от температуры в процессе неравновесной кристаллизации сплавов системы Al–Ca–Si–Zr–Sc. На представленных зависимостях указано, что кристаллизация должна начаться с образования фазы $\text{Al}_3(\text{Zr, Sc})$, однако из литературных источников известно, что при ускоренном охлаждении первичная кристаллизация этой фазы может быть подавлена, что приводит к образованию твердого раствора алюминия с повышенными концентрациями циркония и скандия и приведенные зависимости могут быть использованы только для определения минимальной температуры расплава перед заливкой в форму. Исходя из анализа представленных на рисунке 3.29 фотографий микроструктур сплавов Al-5,6% Ca-0,4% Si-0,25% Zr-0,1% Sc, Al-5% Ca-1% Si-0,25% Zr-0,1% Sc, Al-3% Ca-3% Si-0,25% Zr-0,1% Sc, Al-1% Ca-5% Si-0,25% Zr-0,1% Sc сделан вывод об их соответствии результатам моделирования. В структуре сплава Al-5% Ca-1% Si-0,25% Zr-0,1% Sc, в отличие от сплава Al-5,6% Ca-0,4% Si-0,25% Zr-0,1% Sc обнаружены скелетные частицы тройного соединения, которые, вероятно, связаны с кристаллизацией двойной эвтектики $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_2\text{CaSi}_2$, что согласуется с результатом моделирования, представленном на рисунке 3.25 б. Микроструктуры сплавов Al-3% Ca-3% Si-0,25% Zr-0,1% Sc, Al-1% Ca-5% Si-0,25% Zr-0,1% Sc содержат первичные кристаллы фазы Al_2CaSi_2 , при этом в структуре сплава Al-3% Ca-3% Si-

0,25%Zr-0,1%Sc наряду с первичными кристаллами фазы Al_2CaSi_2 , основной структурной составляющей является эвтектика $(\text{Al}) + \text{Al}_2\text{CaSi}_2$, которая имеет грубую структуру, а в структуре сплава $\text{Al-1\%Ca-5\%Si-0,25\%Zr-0,1\%Sc}$ присутствует эвтектика $(\text{Al}) + (\text{Si})$, которая содержит менее 0,1% Ca и обладает более благоприятной морфологией, чем эвтектика $(\text{Al}) + (\text{Si})$ в известных силуминах.

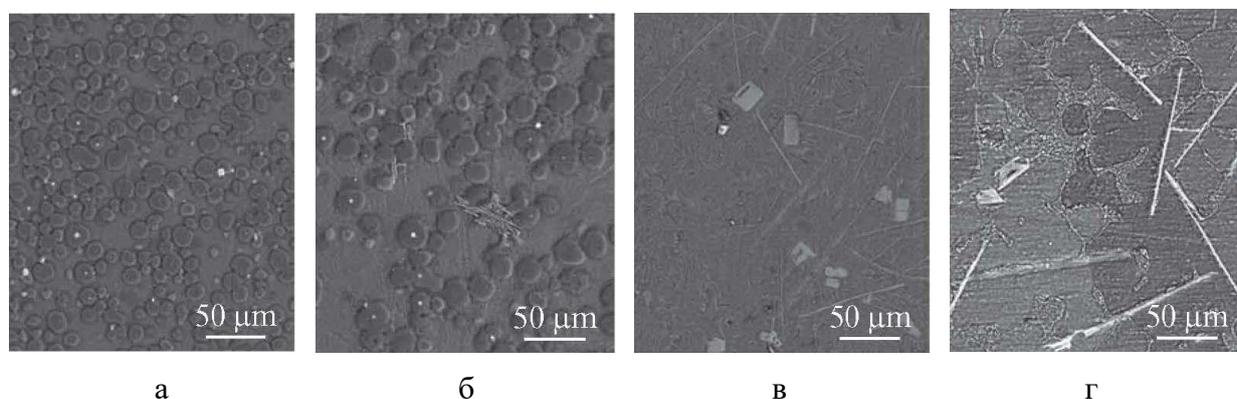


Рисунок 3.29. Микроструктуры образцов сплавов в литом состоянии:
 а) микроструктура образца сплава $\text{Al-5,6\%Ca-0,4\%Si-0,25\%Zr-0,1\%Sc}$;
 б) микроструктура образца сплава $\text{Al-5\%Ca-1\%Si-0,25\%Zr-0,1\%Sc}$;
 в) микроструктура образца сплава $\text{Al-3\%Ca-3\%Si-0,25\%Zr-0,1\%Sc}$;
 г) микроструктура образца сплава $\text{Al-1\%Ca-5\%Si-0,25\%Zr-0,1\%Sc}$.

3.2 Расчет фазового состава сплавов системы Al-Ca-Fe-Si

На основании исследования тройных систем Al-Ca-Fe и Al-Ca-Si было предложено строение системы Al-Ca-Fe-Si в алюминиевом углу в виде распределения фазовых областей в твердом состоянии, представленных на рисунке 3.30 а. Если исходить из того, что четверные фазы отсутствуют, то в равновесии с (Al) могут быть 7 фаз. Возможное распределение элементов между фазами данной четверной системы приведено в таблице 3.2. Если предположить наличие равновесия между тройными соединениями Al_2CaSi_2 и $\text{Al}_{10}\text{FeSi}_2$, (пунктирная линия на рисунке 3.30 б), то следует ожидать неинвариантную эвтектическую реакцию $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_4\text{Ca} + \text{Al}_2\text{CaSi}_2 + \text{Al}_{10}\text{FeSi}_2$. Предполагалось, что именно вблизи четверной эвтектики (точка E) можно получить желаемую структуру.

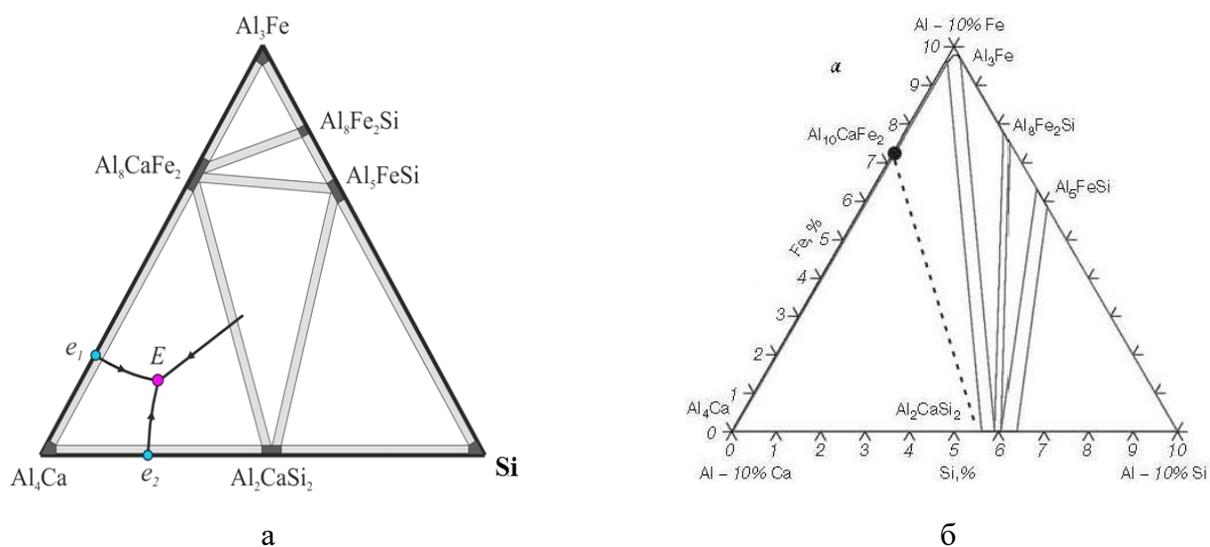


Рисунок 3.30. рассчитанные фрагменты диаграммы состояния Al-Ca-Fe-Si:

- а) распределение фаз в твердом состоянии;
- б) изотермическое сечение системы Al-Ca-Fe-Si при концентрации алюминия 90% и температуре 575 °С

Количественный анализ фазового состава рассматриваемой четверной системы проводили с использованием расчетов в программе Thermo-Calc.. Поскольку в термодинамической базе данных (TTAL5) отсутствует тройное соединение $Al_{10}CaFe_2$, то результаты расчета критически оценивали с учетом этой неполноты. Для определения положения тройных эвтектик рассчитывали проекции ликвидус соответствующих тройных систем.

Таблица 3.2. Распределение элементов между фазами системы Al-Ca-Fe-Si

Фаза	Наличие химических элементов			
	Al	Ca	Fe	Si
Al_4Ca	+	+	-	-
Al_3Fe	+	-	+	-
(Si)	-	-	-	+
$Al_{10}CaFe_2$	+	+	+	-
Al_2CaSi_2	+	+	-	+
Al_5FeSi	+	-	+	+
Al_8Fe_2Si	+	-	+	+

Также были рассчитаны проекции поверхностей ликвидус при содержании кальция 6% и 10%, представленные на рисунке 3.31.

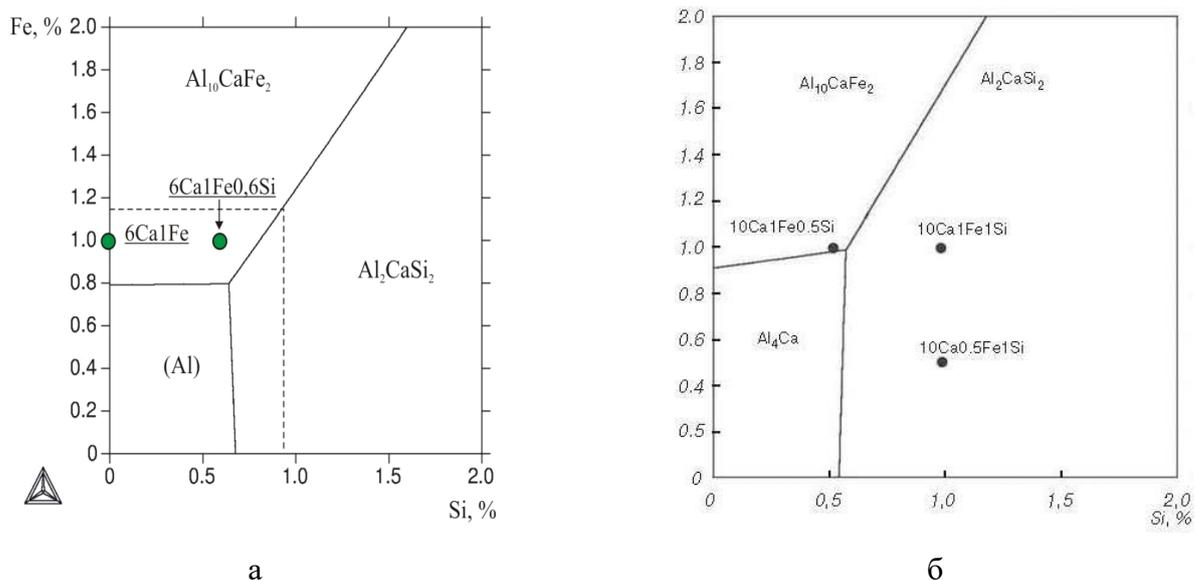


Рисунок 3.31. Расчетная проекция поверхности ликвидус системы Al–Ca–Fe–Si:

а) при 6% Ca; б) при 10% Ca

Как видно из рисунка 3.31 (а) концентрационная область, в которой отсутствуют первичные кристаллы фаз Al_2CaSi_2 и $Al_{10}CaFe_2$ соответствует соответствующим тройным диаграммам систем Al-Ca-Fe и Al-Ca-Si, а при ускоренном охлаждении можно ожидать их отсутствие и при большем суммарном содержании железа и кремния (пунктирная линия на рисунке 3.31, а). В то же время на проекции поверхности ликвидус при содержании кальция 10% видны три области образования первичных кристаллов фаз Al_4Ca , Al_2CaSi_2 и $Al_{10}CaFe_2$.

На основе расчета тройных систем была выбрана базовая концентрация кальция – 6%. Как видно из рисунка 3.31, а, в четверной системе (в сечении при 6%Ca) при совместном введении железа и кремния концентрации, при которой не образуются первичные кристаллы соединений, примерно такие же, как и в тройных системах. Это позволяет допустить более высокую суммарную концентрацию этих элементов.

Анализ политермического сечения, представленного на рисунке 3.32, показал, что при 6%Ca и концентрациях до 0,5% Fe и 0,5%Si первичные кристаллы промежуточных фаз заведомо не образуются, то есть должны выделяться первичные кристаллы (Al). Кроме первичных кристаллов (Al) и четверной эвтектики в рассматриваемых сплавах следует также ожидать формирования двойных и тройных эвтектик с участием фаз Al_4Ca , Al_2CaSi_2 и $Al_{10}CaFe_2$ (в зависимости от концентраций Fe и Si). В микроструктуре медленно охлажденного сплава

$\text{Al}_6\text{Ca}_1\text{Fe}_{0.6}\text{Si}$ выявляются первичные кристаллы Fe-содержащей фазы (они обогащены кальцием и железом). С помощью МРСА её идентифицировали как соединение $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$.

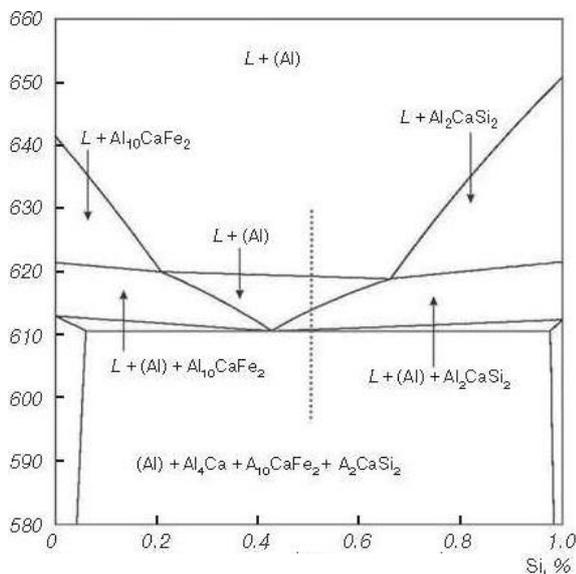


Рисунок 3.32. Рассчитанное политермическое сечение разреза системы Al-Ca-Fe-Si при 93% алюминия и 6% кальция (суммарная концентрация железа и кремния равна 1%).

Горизонтальная линия на политермическом сечении, представленном на рисунке 3.32 соответствует инвариантной эвтектической реакции $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_4\text{Ca} + \text{Al}_2\text{CaSi}_2 + \text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$ при 611 °С. Кристаллизация всех сплавов системы Al-Ca-Fe-Si в рассматриваемом диапазоне кристаллизации заканчивается по указанной реакции, при этом, в зависимости от концентраций железа и кремния, в структуре сплавов в указанной области помимо твердого раствора на основе алюминия (Al) и четверной эвтектики могут присутствовать двойные и тройные эвтектики, содержащие твердый раствор на основе алюминия и фазы Al_4Ca , Al_2CaSi_2 и $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$. При снижении концентрации кальция область свободная от первичных фаз Al_4Ca , Al_2CaSi_2 и $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$ расширяется, что позволит получать сплавы с большим суммарным содержанием железа и кремния без присутствия в структуре сплава первичных фаз Al_4Ca , Al_2CaSi_2 и $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$.

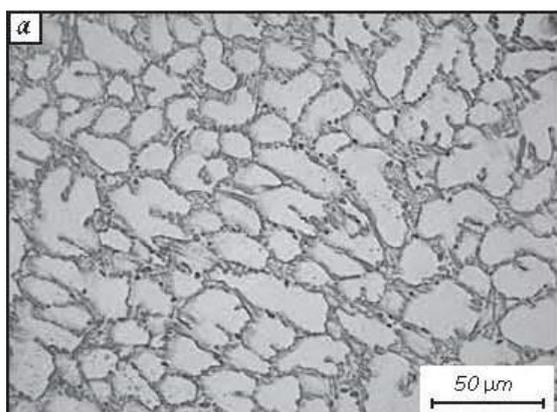
Для экспериментальной проверки полученных результатов были изготовлены образцы сплавов, химические составы которых представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Химические составы экспериментальных сплавов системы Al-Ca-Fe-Si и рассчитанные в программном обеспечении Thermo-Calc параметры их кристаллизации.

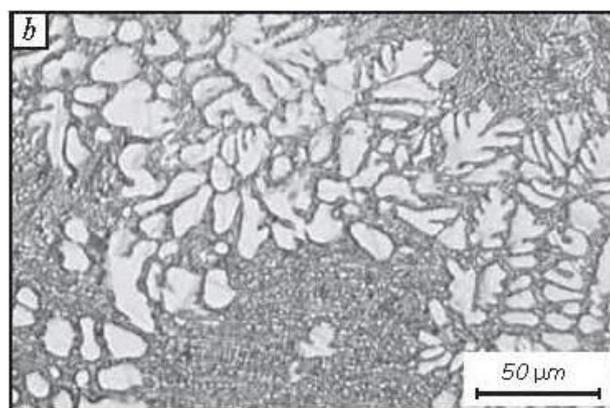
Обозначение сплава	Массовая доля легирующих элементов, %			Параметры кристаллизации*			
	Ca	Fe	Si	T _L , °C	T _S , °C	ΔT, °C	Q _E , %
4Ca1Fe0.5Si	4	1	0,5	631	611	20	52
4Ca0.5Fe1Si	4	0,5	1	630	611	19	47
4Ca1Fe1Si	4	1	1	627	611	16	47
6Ca1Fe0.5Si	6	1	0,5	637	611	26	84
6Ca0.5Fe1Si	6	0,5	1	651	611	40	74
6Ca1Fe1Si	6	1	1	651	611	40	78
10Ca1Fe0.5Si	10	1	0,5	660	611	49	84
10Ca0.5Fe1Si	10	0,5	1	704	611	93	74
10Ca1Fe1Si	10	1	1	704	611	93	84

*- T_L – температура ликвидус, T_S – температура солидус, ΔT – интервал кристаллизации, Q_E – массовая доля четверной эвтектики.

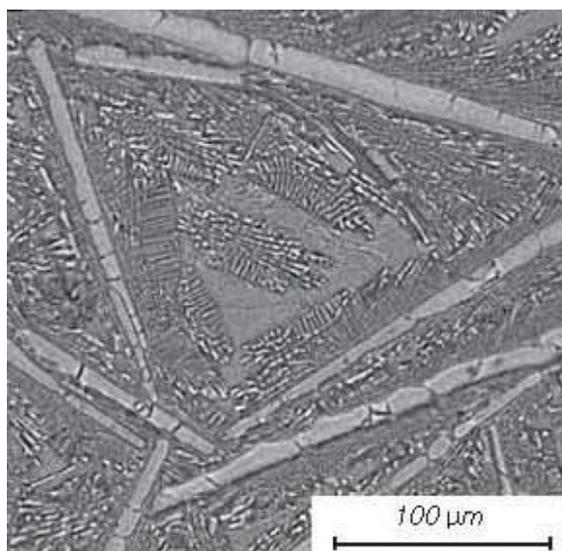
Как показано на рисунке 3.33, основными структурными составляющими в доэвтектическом сплаве 4Ca1Fe0.5Si и сплаве 6Ca1Fe1Si близком к эвтектическому составу являются первичные кристаллы твердого раствора на основе алюминия и эвтектические колонии, при этом доля эвтектических колоний в сплаве 6Ca1Fe1Si больше, чем в сплаве 4Ca1Fe0.5Si, что согласуется с результатами моделирования, а в микроструктуре сплавов, содержащих 10% кальция, наблюдаются первичные кристаллы иглообразной формы.



а



б



В

Рисунок 3.33. Микроструктуры образцов сплавов в литом состоянии:

а) $4\text{Ca}1\text{Fe}0.5\text{Si}$; б) $6\text{Ca}1\text{Fe}1\text{Si}$; в) $10\text{Ca}1\text{Fe}1\text{Si}$.

3.3 Расчет фазового состава сплавов системы Al–Ca–Mn–Fe

По имеющейся информации [11, 12, 83], в сплавах системы Al–Ca–Mn–Fe в равновесии с (Al) могут быть следующие фазы: Al_4Ca , Al_9CaMn_3 , Al_3Fe , $\text{Al}_6(\text{Fe}, \text{Mn})$. Кроме этих фаз железо и кальций образуют с алюминием тройное соединение, состав которого отвечает формуле $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$. Марганец при кристаллизации способен входить в состав (Al), что позволяет повысить прочностные свойства за счет твердорастворного упрочнения. В процессе отжига происходит формирование вторичных алюминидов марганца (Al_6Mn или более сложных). Упрочняющий эффект при этом сохраняется. Поскольку в термодинамической базе данных (TTAL5) отсутствуют тройные соединения Al_9CaMn_3 и $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$, то результаты расчета также оценивали с учетом этой неполноты. Исходя из того, что наличие первичных кристаллов интерметаллидных фаз является заведомо нежелательным, были рассчитаны границы поверхности ликвидуса системы Al–Ca–Mn–Fe при 6% и 2% кальция, представленные на рисунке 3.34.

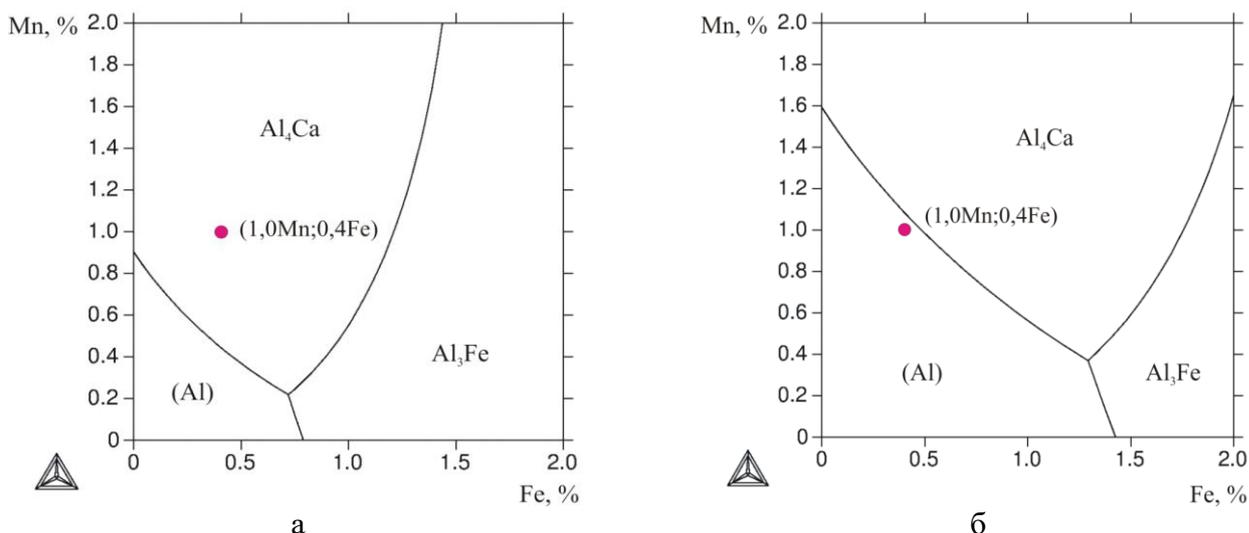


Рисунок 3.34. Рассчитанные границы первичной кристаллизации фаз в системе

Al–Ca–Mn–Fe:

а) при 6%Ca; б) при 2%Ca.

Как видно из рисунка 3.34, а, при содержании кальция 6 % суммарная концентрация Fe и Mn, при которой отсутствуют первичные кристаллы Fe- и Mn-содержащих фаз, не должна превышать 1 %. При снижении концентрации кальция область первичной кристаллизации (Al) заметно расширяется. Так, при 2 % Ca сплав с 1 % Mn допускает как минимум 0,4 % Fe. При большем содержании железа возможно появление первичных кристаллов тройной фазы $Al_6(Fe,Mn)$, а также повышение температуры ликвидуса, что видно из политермического разреза, показанного на рисунке 3.35 а. Согласно политермическому разрезу, показанному на рисунке 3.35, б, при увеличении содержания кальция свыше 2 % также возникает вероятность образования первичных кристаллов этой фазы.

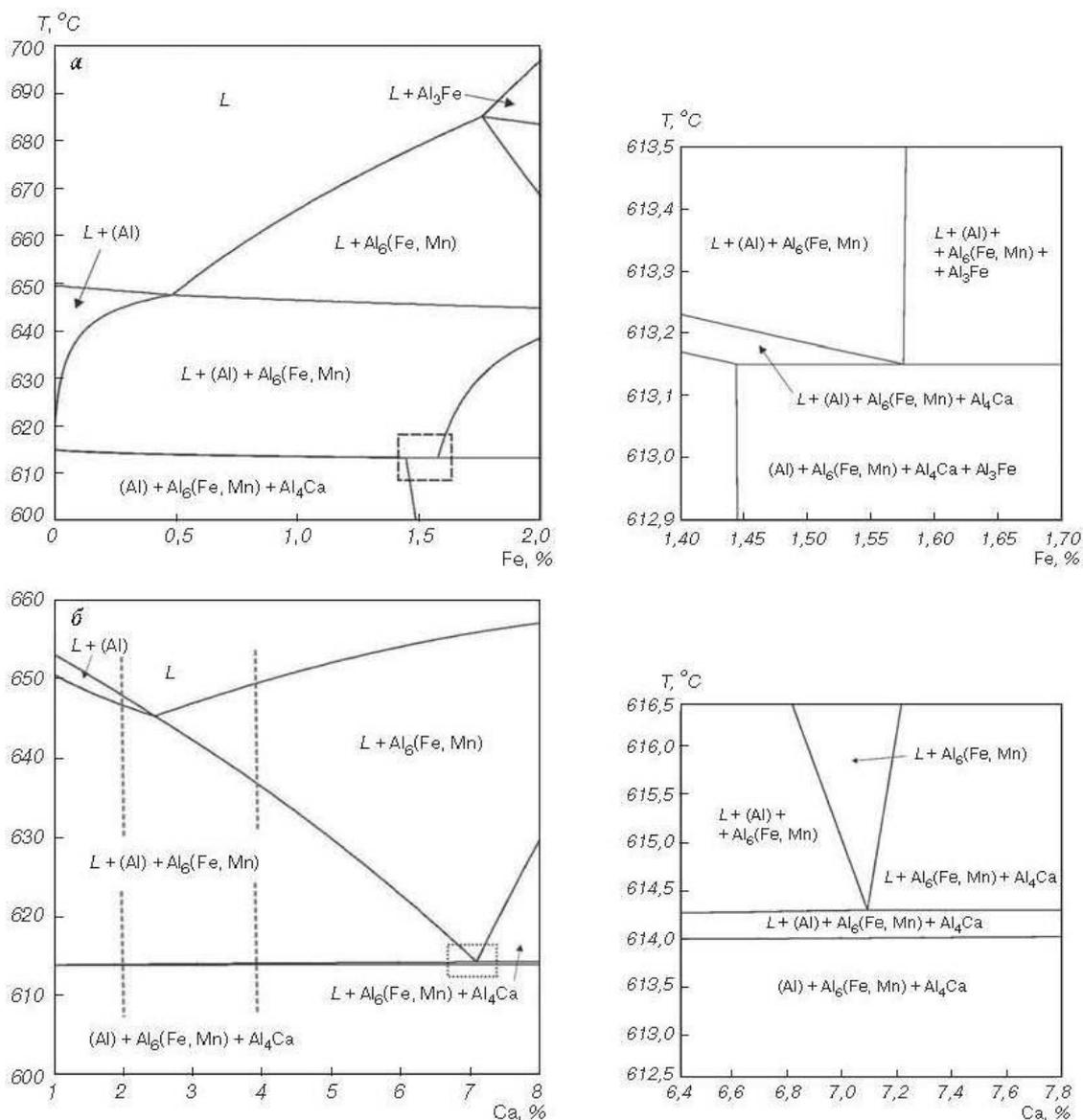


Рисунок 3.35. Фрагменты политермических разрезов системы Al-Ca-Mn-Fe при 1 % Mn:
 а) при 2% кальция; б) при 0,4% железа.

Для экспериментальной проверки результатов моделирования были изготовлены образцы сплавов Al-2%Ca-1%Mn-0,4%Fe и Al-4%Ca-1%Mn-0,4%Fe, микроstructures которых в литом состоянии представлены на рисунке 3.36. Микроstructure сплава Al-4%Ca-1%Mn-0,4%Fe, приведенная на рис. 3.36, а, показывает наличие первичных кристаллов фазы Al₆(Fe, Mn). По данным МРСА, эти кристаллы содержат 14,4 % Mn и 11,0 % Fe. В микроstructure сплава Al-2%Ca-1%Mn-0,4%Fe, представленной на рисунке 3.36 б подобные кристаллы отсутствуют, а основными структурными составляющими являются первичные кристаллы твердого раствора на основе алюминия (Al) и эвтектические колонии с дисперсным строением.

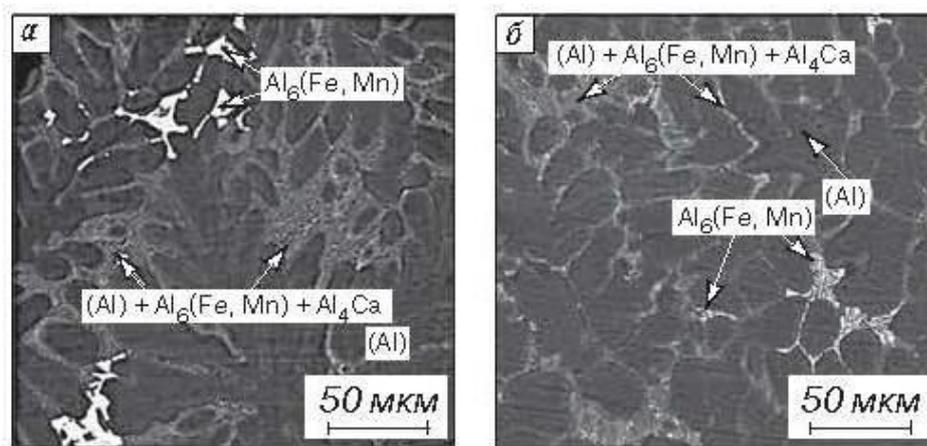


Рисунок 3.36. Микроструктуры сплавов системы Al-Ca-Mn-Fe:

а) Al-4%Ca-1%Mn-0,4%Fe;

б) Al-2%Ca-1%Mn-0,4%Fe.

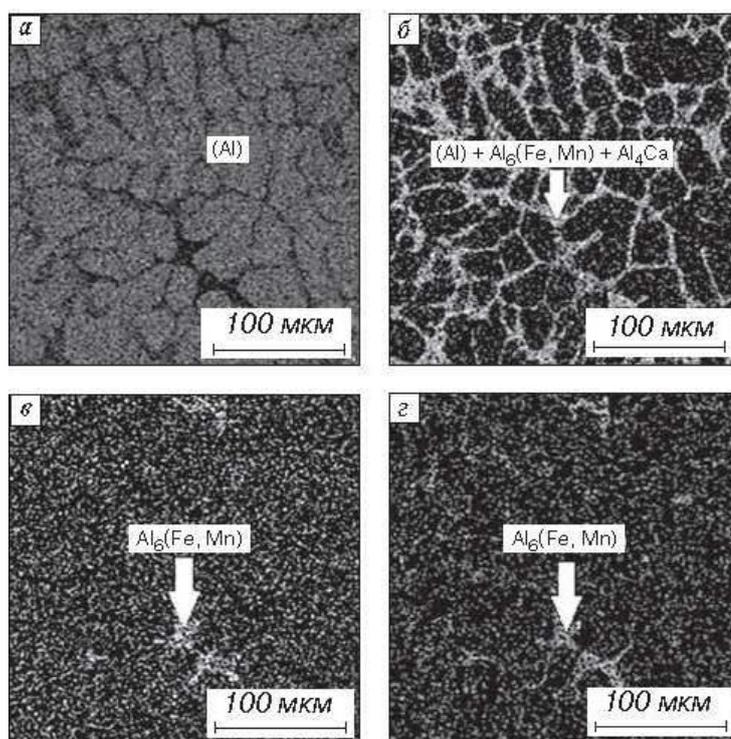


Рисунок 3.37. Карты распределения элементов в структуре сплава Al-2%Ca-1%Mn-0,4%Fe в литом состоянии (МРСА):

а) алюминия; б) кальция; в) марганца; г) железа.

Как показано на рисунке 3.37, эвтектические колонии выглядят в форме прожилок и располагаются по границам дендритных ячеек (Al), средний размер которых составляет ~50 мкм, при этом кальций концентрируется именно в эвтектике, на общем фоне которой встречаются отдельные скелетообразные включения с повышенным содержанием марганца и

железа, что позволяет описать их как фазу $Al_6(Fe, Mn)$, сформировавшуюся по эвтектической реакции $L \rightarrow (Al) + Al_6(Fe, Mn)$. Сами эвтектические колонии, вероятно, являются трехфазными ($(Al) + Al_6(Fe, Mn) + Al_4Ca$) или с большим количеством фаз (с учетом возможного формирования соединений Al_9CaMn_3 и $Al_{10}CaFe_2$).

3.4 Расчет фазового состава сплавов системы Al-Ca-Mg-Si

Для расчета фазового состава рассматриваемой четырехкомпонентной системы в данной работе использовали программу Thermo-Calc (версия TCW5) с базой данных TTAL5, которая предназначена для расчета фазового состава многокомпонентных сплавов на основе алюминия, и содержит термодинамические величины всех химических элементов данной четверной системы и ожидаемых фаз: Al_3Mg_2 , Al_4Ca , Mg_2Si , Al_2CaSi_2 , (Si).

Исходя из того, что первичные кристаллы вторых фаз заведомо нежелательны, на первом этом рассчитывали проекцию ликвидуса данной четверной системы при 10%Mg. Из рисунка 3.38 видно, что большую часть рассчитанного концентрационного диапазона занимает область первичной кристаллизации фазы Al_2CaSi_2 . Даже при высоком содержании кальция достаточно 1 % Si для того, чтобы именно это тройное соединение (а не Al_4Ca) кристаллизовалось в первую очередь. Области первичной кристаллизации двойных соединений Al_4Ca и Mg_2Si достаточно узки и располагаются на сторонах соответствующих тройных систем (Al-Ca-Mg и Al-Mg-Si).

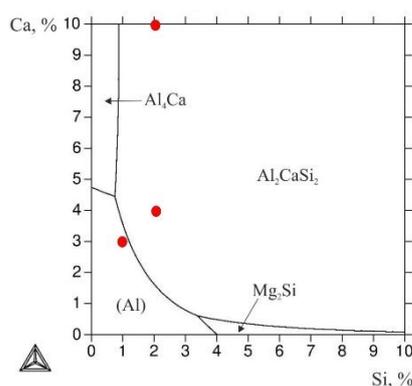


Рисунок 3.38. Проекция ликвидуса системы Al-Ca-Mg-Si при 10%Mg.

Общее представление о характере кристаллизации четверных сплавов дает политермическое сечение, рассчитанное при 10%Mg и 84%Al, (здесь и далее по массе, если иное не указано). Из рисунка 3.39, а видно, что в большинстве сплавов данного разреза (в которых суммарное содержание Ca и Si постоянно и составляет 6%) кристаллизация начинается с образования соединения Al_2CaSi_2 . При 3%Ca и 3%Si температура ликвидуса превышает

650 °С, что существенно выше по сравнению с граничными тройными сплавами (Al–10%Mg–6%Si и Al–10%Mg–6%Ca). В центральной области разреза имеется горизонталь, которая отвечает невариантной перитектической реакции $L+Al_2CaSi_2 \rightarrow (Al)+Al_4Ca+Mg_2Si$. В сплавах с избытком кремния, эта реакция заканчивается исчезновением жидкой фазы, т.е. такие сплавы завершают кристаллизацию в четырехфазной области $(Al)+Al_4Ca+Mg_2Si+Al_2CaSi_2$. В сплавах с малым количеством кальция кристаллизация завершается по моновариантной эвтектической реакции $L \rightarrow (Al)+Al_2CaSi_2+Mg_2Si$. При этом солидус в данной части политермического разреза имеет максимум (рисунок 3.39, б), что свидетельствует о невариантном характере этой эвтектической реакции (для сплава, отвечающего точке максимума). Это позволяет предположить наличие квазитройного сечения Al–Al₂CaSi₂–Mg₂Si в системе Al–Ca–Mg–Si. Подобные ситуации характерны для некоторых других четверных систем на основе алюминия, например, Al–Cu–Mg–Si и Al–Fe–Mg–Si.

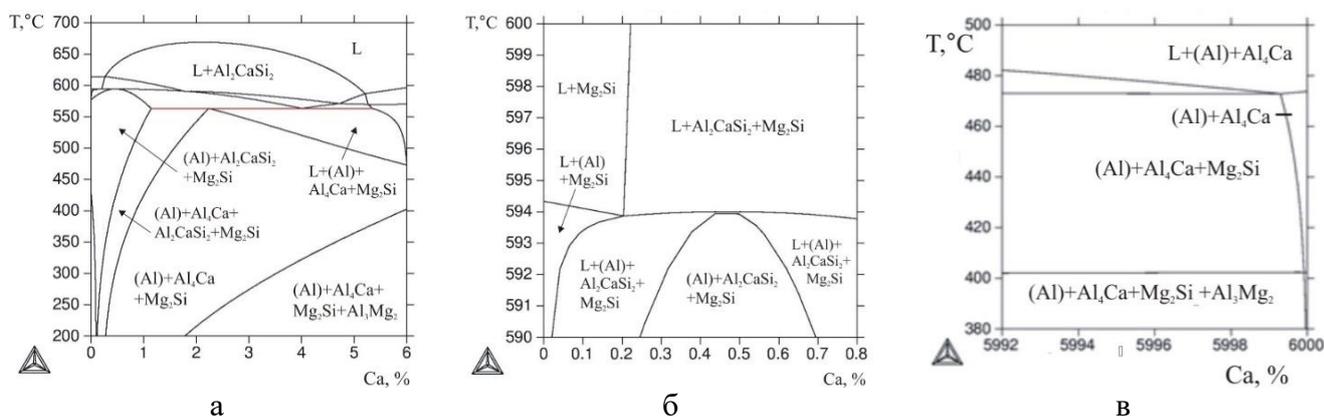


Рисунок 3.39. Политермическое сечение системы Al–Ca–Mg–Si при 10%Mg и 84%Al (Ca+Si=6%):

а) общий вид; б) участок вблизи сплава с 6%Si; в) участок вблизи сплава с 6%Ca.

В сплавах с избытком кальция в результате невариантной перитектической реакции исчезает тройное соединение, а кристаллизация продолжается по моновариантной эвтектической реакции $L \rightarrow (Al)+Al_4Ca+Mg_2Si$, по завершении которой сплав становится трехфазным. При понижении температуры к этим фазам добавляется соединение Al_3Mg_2 в результате выделения из (Al). В сплавах с высоким содержанием магния кристаллизация сплавов рассматриваемой системы должна заканчиваться по невариантной эвтектической реакции $L \rightarrow (Al)+Al_4Ca+Mg_2Si+Al_3Mg_2$. Как видно из таблицы 3.4, данная реакция по температуре и составу жидкой фазы близка эвтектической реакции в двойной системе Al–Mg. Следует также отметить, что уже при добавлении ничтожных количеств кремния в граничный

тройной сплав Al–10%Mg–6%Ca появляется силицид магния (рисунок 3.39 в), что обусловлено очень низкой растворимостью Si в (Al).

Таблица 3.4. Расчетные параметры невариантной эвтектической реакции в системе Al–Ca–Mg–Si.

Реакция	Т, °С	Фаза	Q, %	Концентрации в фазах, мас.%			
				Al	Ca	Mg	Si
L→(Al)+Al ₄ Ca+ Mg ₂ Si+Al ₃ Mg ₂	448	L	–	65,86	0,67	33,38	0,08
		(Al)	9,18	84,09	0,04	15,87	<0,01
		Al ₃ Mg ₂	88,14	63,94	–	36,06	–
		Al ₄ Ca	2,46	72,92	27,08	–	–
		Mg ₂ Si	0,22	–	–	63,38	36,62

Для количественного анализа фазового состава были рассмотрены три сплава этой четверной системы: Al–10%Ca–10%Mg–2%Si, Al–4%Ca–10%Mg–2%Si и Al–3%Ca–10%Mg–1%Si (далее Al10Mg10Ca2Si, Al10Mg4Ca2Si и Al10Mg3Ca1Si, соответственно). Положение этих сплавов отражено на рисунке 3.38, из которого видно, что первые два сплава попадают в область первичной кристаллизации соединения Al₂CaSi₂, в то время как в тройных сплавах без кремния (но с таким же содержанием кальция) первично должны кристаллизоваться фазы Al₄Ca и (Al) соответственно. В сплаве Al10Mg3Ca1Si первичные кристаллы Ca- и Si-содержащих фаз не должны образовываться, а сам сплав должен иметь структуру, близкую к эвтектической. Как видно из таблицы 3.5, расчетные критические температуры рассматриваемых сплавов достаточно сильно различаются между собой. В частности, температуры ликвидуса различаются почти на 150 °С: наиболее высокую температуру ликвидус имеет сплав Al10Mg10Ca2Si (729 °С), а наименьшую – сплав Al10Mg3Ca1Si (583 °С).

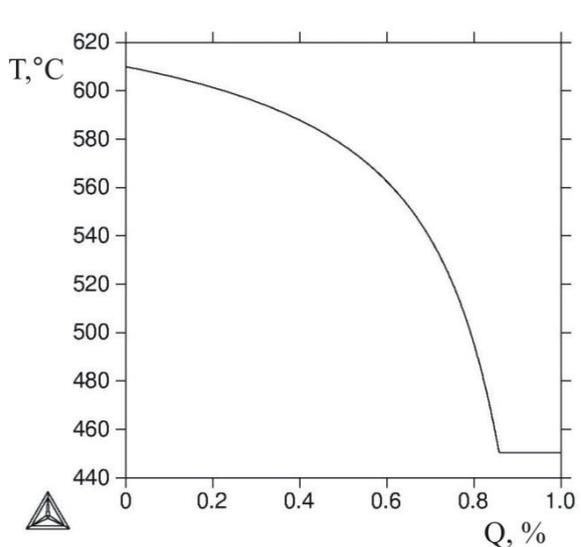
Таблица 3.5. Расчетные критические температуры сплавов системы Al–Ca–Mg–Si

Сплав	T _L , °С	T _S , °С	ΔT, °С	T _{NS} , °С	ΔT _{NS} , °С
Al10Mg10Ca2Si	729	486	243	447	282
Al10Mg4Ca2Si	644	521	123	447	197
Al10Mg3Ca1Si	583	505	78	447	136
Al10Mg	609	513	96	450	159

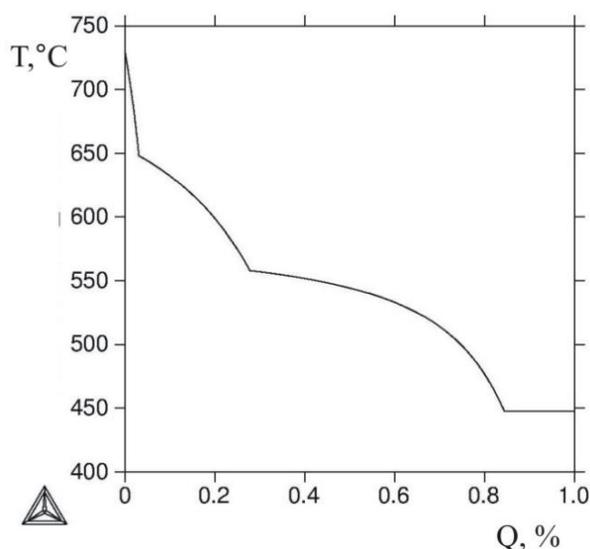
Согласно расчету, рассматриваемые сплавы имеют одинаковый фазовый состав в твердом состоянии. В частности, как видно из таблицы 3.5, при 200 °С все отобранные сплавы содержат 4 фазы: (Al), Al_4Ca , Mg_2Si и Al_3Mg_2 . Следует отметить, что даже в наименее легированном в сплаве $Al10Mg3Ca1Si$ суммарная доля вторых фаз составляет ~35 об.%, что характерно для композитов. В наиболее легированном сплаве $Al10Mg10Ca2Si$ эта доля составляет больше половины. При 440 °С (именно это значение, как правило, отвечает температуре гомогенизации Al–Mg сплавов) фаза Al_3Mg_2 отсутствует, а количество фаз Al_4Ca и Mg_2Si почти не меняется (по сравнению с 200 °С).

Поскольку реальная кристаллизация большинства сплавов, как правило, отличается от равновесной, оценка фазового состава отливки или слитка в литом состоянии требует специальных методик. Одной из наиболее распространенных является модель Sheil-Gulliver, которая реализована в программе Thermo-Calc. На рисунке 3.40 приведены кривые неравновесной кристаллизации, рассчитанные по данной модели для отобранных сплавов.

Согласно рисунку 3.40, а и б, в сплавах $Al10Mg10Ca2Si$ и $Al10Mg4Ca2Si$ первично кристаллизуется соединение Al_2CaSi_2 , которое в равновесных условиях должно исчезнуть в результате перитектической реакции. Но поскольку при реальном затвердевании алюминиевых сплавов перитектические реакции, как правило, не завершаются, следует ожидать присутствия первичных кристаллов этого тройного соединения в литой структуре. Из рисунка 3.40 также следует, что кристаллизация всех сплавов, содержащих Ca и Si, должна заканчиваться по пятифазной эвтектической реакции, параметры которой приведены в таблице 3.4.



а



б

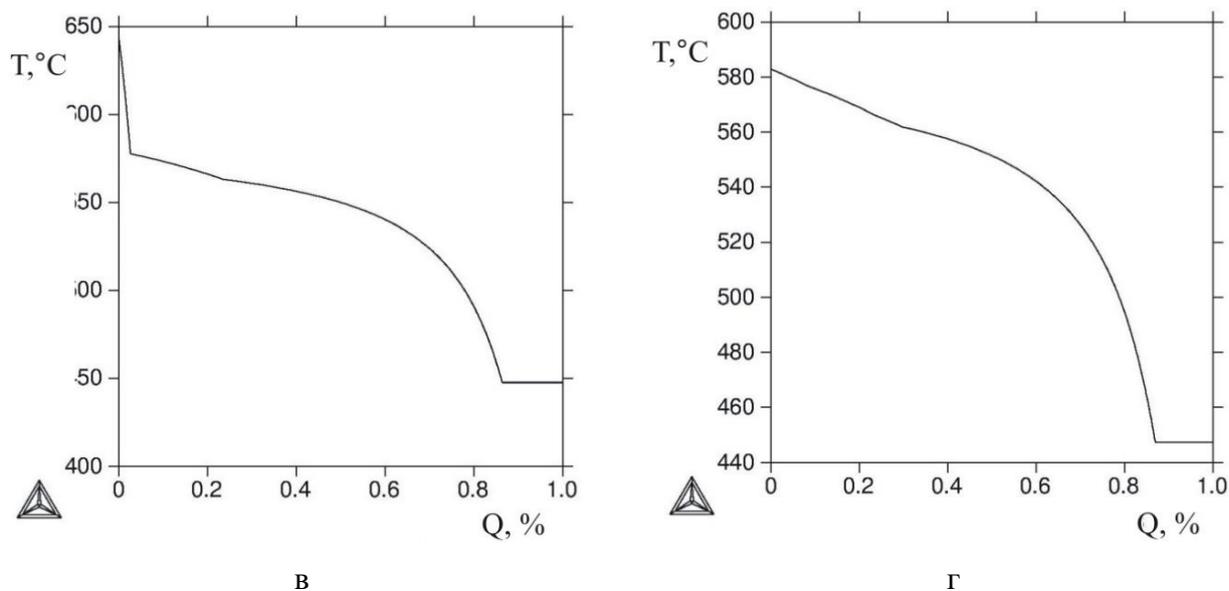


Рисунок 3.40. Расчетные зависимости суммарной массовой доли твердых фаз (Q) от температуры в процессе неравновесной кристаллизации сплавов системы Al–Ca–Mg–Si, содержащих 10%Mg:

а) Al₁₀Mg; б) Al₁₀Mg₁₀Ca₂Si; в) Al₁₀Mg₄Ca₂Si; г) Al₁₀Mg₃Ca₁Si.

3.5 Расчет фазового состава сплавов системы Al–Ca–Zn–Mg

Для оптимизации состава новых сплавов и разработки технологии изготовления из них литых и деформированных полуфабрикатов, необходимо построение четверной диаграммы состояния Al–Zn–Mg–Ca, сведения о которой в литературе отсутствуют. Поэтому в данном исследовании ставились задачи с помощью расчетных и экспериментальных методов построить элементы диаграмм состояния в области алюминиевого угла для тройных систем Al–Zn–Ca и Al–Mg–Ca, для четверной системы Al–Zn–Mg–Ca, а также изучить микроструктуру и фазовый состав сплавов на основе этих систем

Как было установлено ранее, цинк входит в относительно больших количествах в Ca-содержащие фазы (в частности, в тройные соединения: Al₃ZnCa или Al₂CaZn₂ согласно разным источникам). Поэтому очень важно, знать, как распределяется цинк между интерметаллическими фазами и алюминиевым твердым раствором (Al). Методом МРСА определяли состав первичных кристаллов фазы Al₄Ca и дендритов (Al) закаленных образцов. Показано, что концентрация цинка в Al₄Ca и (Al), зависит от состава сплава. Например, только 2% Zn остается в (Al) сплава Al-6% Zn-4% Ca, а это в три раза меньше, чем в сплаве без кальция.

С помощью расчетных и экспериментальных методов в сечении Al-3,5%Mg-Zn-Ca построили, представленную на рисунке 3.41 границу появления первичных кристаллов Al_4Ca , что позволило выбрать сплавы для последующих экспериментов.

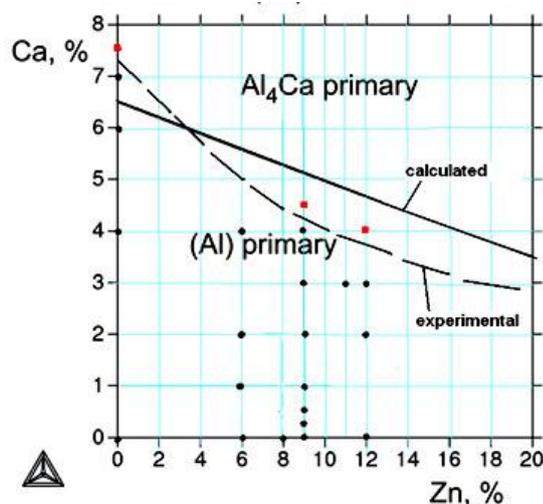
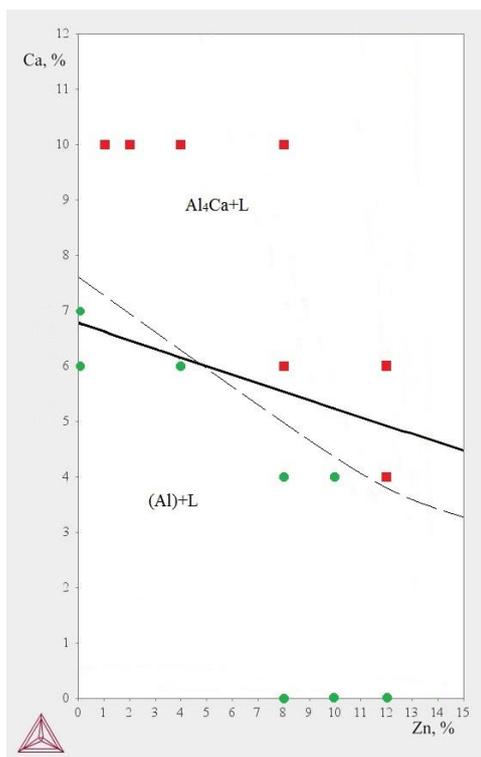


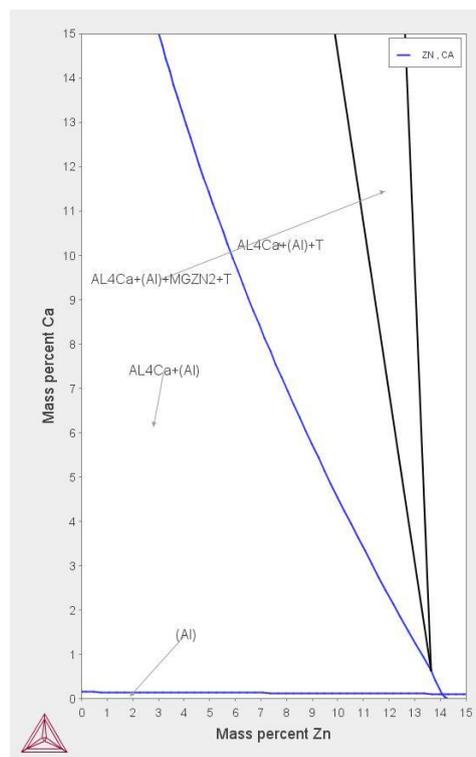
Рисунок 3.41. Граница появления первичных кристаллов Al_4Ca в сечении Al-3,5%Mg-Zn-Ca.

Согласно рисунку 3.41, в сплавах с 6 % кальция доэвтектическую структуру можно наблюдать лишь в сплавах, содержащих до 3,5% цинка. То есть, как цинк, так и магний снижают концентрацию кальция, при которой появляются первичные кристаллы.

С помощью программы Thermo-Calc построены, представленные на рисунке 3.42, проекции поверхностей ликвидус и солидус системы Al-Ca-Zn-Mg. Пунктирная линия на рисунке 3.42а показывает границу появления первичных кристаллов Al_4Ca при 2,5%Mg. При 4 % Ca доэвтектическая структура сохраняется в сплавах, содержащих до 10%Zn, а при 6%Ca первичные кристаллы появляются уже в сплавах с концентрацией цинка выше 4%.



а



б

Рисунок 3.42. Рассчитанные проекции поверхностей ликвидус и солидус системы Al-Ca-Zn-Mg: а) Проекция поверхности ликвидус системы Al-Ca-Zn-Mg в области, богатой алюминием при 2,5%Mg (пунктиром показана граница появления первичных кристаллов, полученная экспериментальным путем); б) Проекция поверхности солидус системы Al-Ca-Zn-Mg в области, богатой алюминием.

Литая структура сплавов без кальция представляет собой дендриты алюминиевого твердого раствора, окруженные прожилками фаз $MgZn_2$ и T ($Al_2Mg_3Zn_3$) (Рисунок 3.43, а). Доэвтектические сплавы с кальцием состоят из дендритов (Al) и дисперсной эвтектики (Al)+ Al_4Ca . В сплавах без цинка (Рисунок 3.43, б) эвтектика выглядит несколько грубее, чем в четверных сплавах (Рисунок 3.43, в). В сплавах заэвтектического состава присутствуют первичные кристаллы фазы $(Al,Zn)_4Ca$. При увеличении содержания в сплавах цинка, заметно увеличивается доля первичных кристаллов, что наглядно демонстрируют расчеты с помощью модели Sheil-Gulliver (Рисунок 3.44). Согласно данным МРСА, процентное содержание цинка в первичных кристаллах меняется в зависимости от содержания его в сплаве от 5,5% (Al-10Ca-1Zn-2,5Mg) до 23% (Al-10Ca-8Zn-2,5Mg). Чем больше цинка в первичных кристаллах, тем они выглядят более фрагментированными (рисунок 3.43, г, д, е).

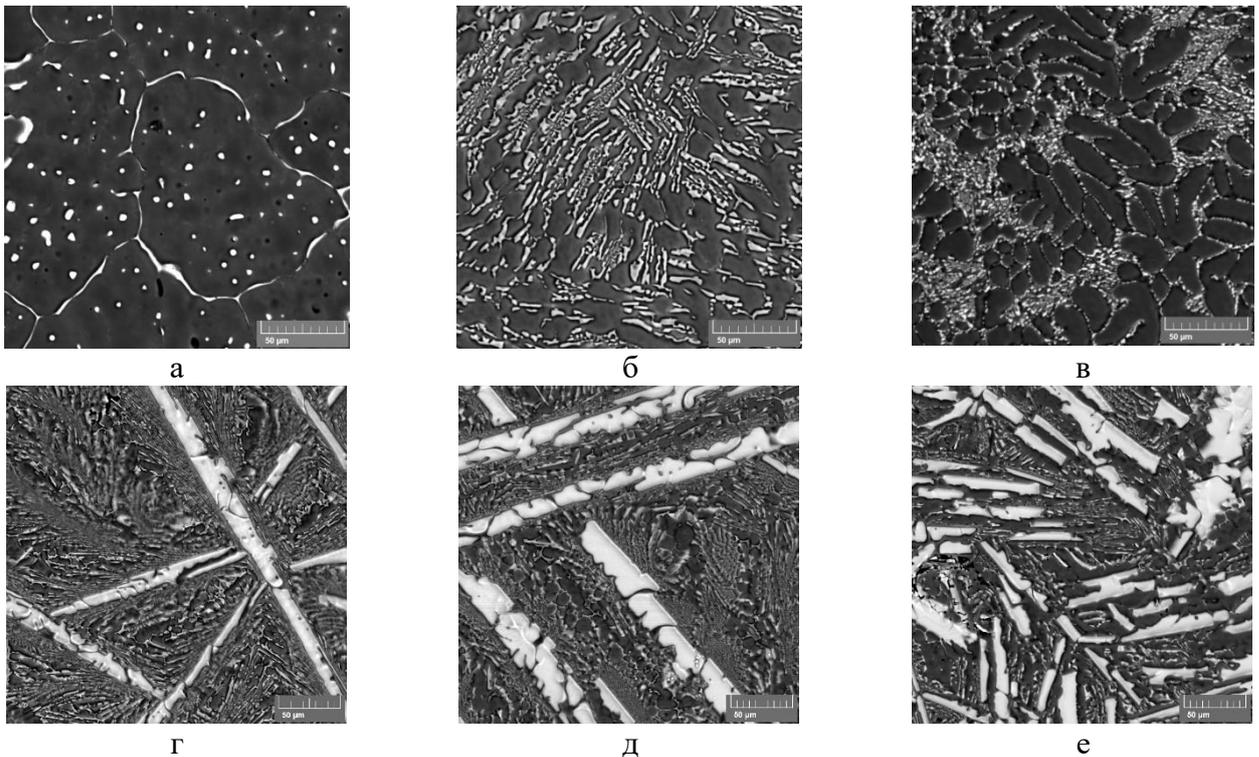


Рисунок 3.43. Структура сплавов системы Al-Ca-Zn-Mg в литом состоянии, СЭМ, $\times 1000$:
 а) Al-12Zn-2,5Mg; б) Al7Ca2,5Mg; в) Al-4Ca-10Zn-2,5Mg; г) Al-10Ca-1Zn-2,5Mg;
 д) Al-10Ca-4Zn-2,5Mg; е) Al-10Ca-8Zn-2,5Mg

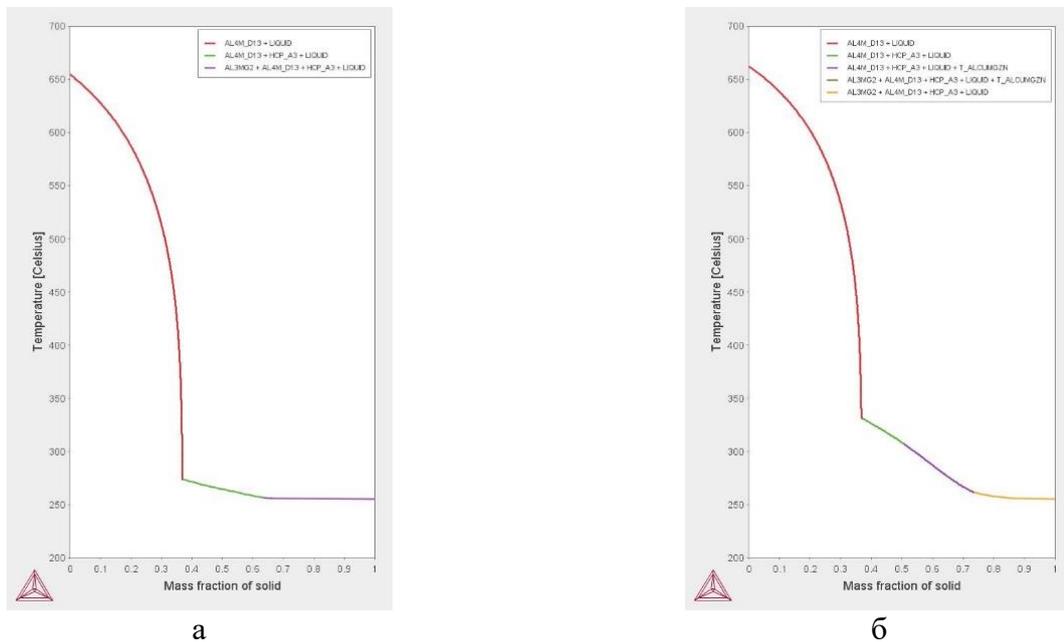


Рисунок 3.44 – Расчетная зависимость суммарной массовой доли твердых фаз (Q) от температуры в процессе неравновесной кристаллизации:
 а) сплав Al-10Ca-1Zn-2,5Mg; б) Al-10Ca-8Zn-2,5Mg.

На рисунке 3.45 представлены политермические разрезы при 2,5%Mg и переменном содержании кальция и цинка. Микроструктура сплавов, представленные на рисунке 3.43, в, д соответствует полученным расчетным результатам

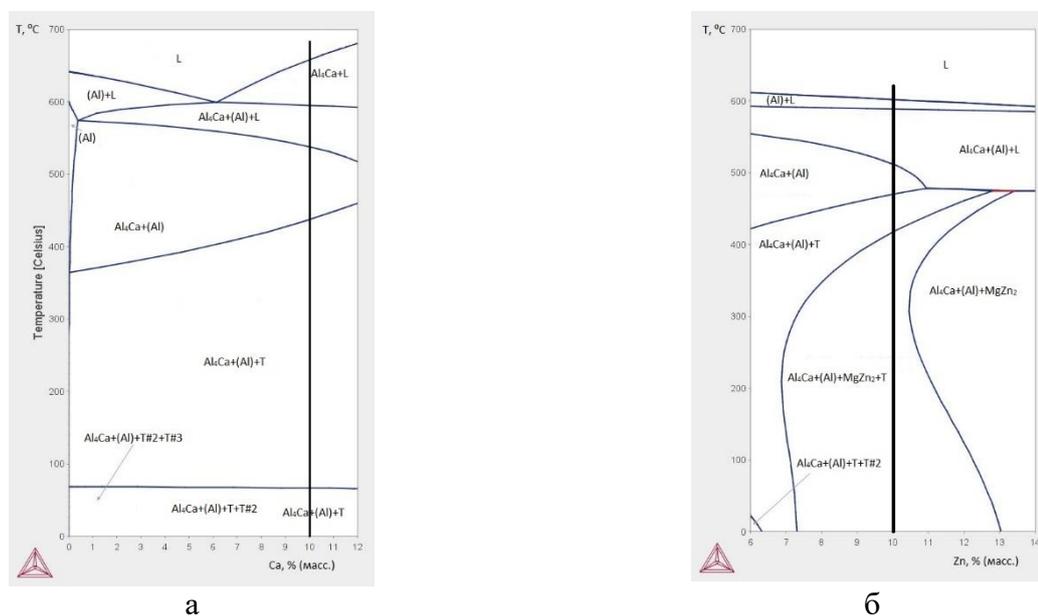
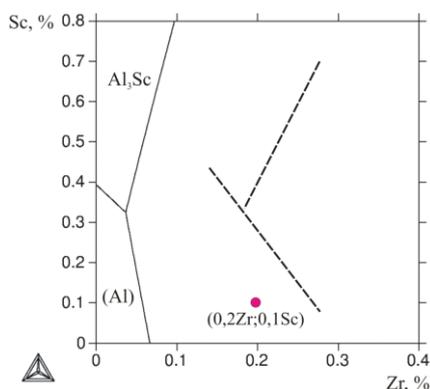


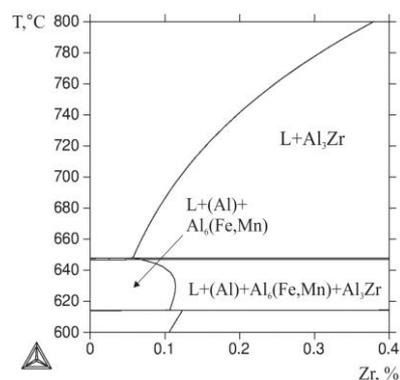
Рисунок 3.45 – Политермические разрезы системы Al-Ca-Zn-Mg:
 а- при 2,5%Mg и 4Zn; б- при 2,5%Mg и 4 Ca.

3.6 Расчет фазового состава сплавов системы Al-Ca-Mn-Fe-Si-Zr-Sc

По имеющейся информации [11, 12, 83] в сплавах рассматриваемой системы в равновесии с алюминиевым твердым раствором могут быть следующие фазы: Al_4Ca , Al_9CaMn_3 , Al_3Fe , $Al_6(Fe,Mn)$, Al_3Zr , Al_3Sc . Наиболее вероятное распределение элементов между этими фазами приведено в таблице 3.6. Из данного распределения следует, что Zr и Sc не образуют фаз с другими элементами данной системы (кроме алюминия), поэтому для выбора оптимальных концентраций кальция, марганца и железа достаточно проанализировать четверную систему Al-Ca-Mn-Fe. Однако для оценки технологичности сплавов указанной системы легирования было изучено влияние циркония и скандия на границы появления первичных кристаллов интерметаллидных фаз которое представлено на рисунке 3.46 а, из которого видно, что при 0.1%Sc и 0.25%Zr первично должен образовываться алюминид Al_3Zr .



а



б

Рисунок 3.46 – Поверхность ликвидус системы Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc при 2%Ca, 1% Mn, и 0.4%Fe:

- а) Пунктирные линии – смещение фазовых границ при неравновесной кристаллизации;
 б) Политермический разрез системы Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc при 2%Ca, 1% Mn, 0.4%Fe и 0.1%Sc.

Но, при высоких скоростях охлаждения (5-20 °C/c), концентрационная граница сдвигается в сторону больших концентраций циркония, как это показано пунктирными линиями. Можно предположить, что все количество Zr и Sc должно войте в состав (Al) и, следовательно, не оказать влияния на фазовый состав сплавов данной системы. Однако при наличии этих добавок температура литья должна быть выше, чем в сплавах базовой системы легирования, что связано с повышением температуры ликвидуса с 645 до 760 °C. Это вытекает из политермического разреза, показанного на рисунке 3.46 б.

Таблица 3.6. Распределение элементов между фазами системы Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc.

Фазы	Al	Ca	Mn	Fe	Zr	Sc
Алюминиевый твердый раствор						
(Al)	+	–	+	–	+	+
Дисперсоиды						
D0 ₂₃ - Al ₃ Zr	+	–	–	–	+	–
L1 ₂ - Al ₃ Sc, Al ₃ Zr, Al ₃ (Zr,Sc)	+	–	–	–	+	+
Al ₆ Mn	+	–	+	–	–	–
Фазы, образующиеся при кристаллизации						
Al ₄ Ca	+	+	–	–	–	–
Al ₉ CaMn ₃	+	+	+	–	–	–
Al ₁₀ CaFe ₂	+	+	–?	+	–	–

Фазы	Al	Ca	Mn	Fe	Zr	Sc
Al ₃ Fe	+	–	–	+	–	–
Al ₆ (Fe,Mn)	+	–	–	+	+	–
D0 ₂₃ - Al ₃ Zr	+	–	–	–	+	+
L1 ₂ - Al ₃ Sc	+	–	–	–	+	+

Если исходить из того, что в литом состоянии все количество марганца, циркония и скандия находятся в составе (Al) и пренебречь малыми растворимостями кальция и железа, то можно рассчитать количество вторичных выделений при соответствующей температуре. Результаты такого расчета при 400 °С приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7. Количество вторичных выделений в сплаве Al–1%Mn–0.25%Zr–0.1%Sc при 400 °С.

Фаза	Q _M , wt. %	Q _V , vol. %	Концентрация, мас. %			
			Mn	Zr	Sc	Al
Al ₆ Mn	3.55	2.84	25.34	–	–	74.66
L1 ₂ - Al ₃ (Zr,Sc)	0.61	0.54	–	31.15	14.71	54.13
(Al)	95.84	96.62	0.11	0.06	0.01	98.82

Можно предположить, что именно отжиг при температуре 400 °С позволит получить максимальное упрочнение. Поскольку это упрочнения связано с формированием наночастиц фазы L1₂, из расчета была исключена стабильная фаза Al₃Zr (D0₂₃).

Из полученных результатов следует, что суммарная объемная доля вторичных выделений должна составлять более 3 об.%, что сопоставимо с термически упрочняемыми сплавами (типа А356 и сплавами бxxx серии), после термообработки по режиму Т6.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. С использованием экспериментальных (ОМ, СЭМ, ДТА, МРСА) и расчетных (Thermo-Calc) методов построены фрагменты фазовых диаграмм многокомпонентных систем Al-Ca-Sc-(Fe, Si, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Sc, Zr). Во всех исследованных системах установлены границы появления первичных кристаллов, определены температуры и составы тройных/четверных эвтектик. Рассчитаны кривые неравновесной кристаллизации (по модели Sheil-Gulliver).

2. Установлено, что добавки циркония и скандия практически не влияют на фазовый состав сплавов на основе алюминиево-кальциевой эвтектики, но цирконий существенно повышает температуру ликвидус, что требует заметного повышения температуры литья.

3. Для многокомпонентных кальций-содержащих сплавов на основе систем легирования Al-Ca-Sc-Fe-(Zr), Al-Ca-Sc-Si-(Zr), Al-Ca-Fe-(Si), Al-Ca-Fe-Mn-(Sc, Zr) и Al-Ca-Sc-Ni характерен узкий интервал кристаллизации, что позволяет рассчитывать на хорошие литейные характеристики. Тонкое строение кальций-содержащей эвтектики предполагает возможность достижения хорошей технологичности при горячей и холодной прокатке, несмотря на высокую долю интерметаллидных фаз (до 30 об.%)

4. В результате проведенных расчетов и экспериментального изучения многокомпонентных алюминиево-кальциевых сплавов для экспериментального исследования можно предложить для проведения экспериментальных исследований технологических и эксплуатационных свойств следующие системы легирования:

- система Al-Ca-(Mn-Fe-Si) как основа высокотехнологичных литейных и деформируемых сплавов;
- система Al-Ca-Mg-Si как основа коррозионностойких сплавов пониженной плотности;
- система Al-Ca-Zn-Mg как основа высокопрочных литейных и деформируемых сплавов;

4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И ЛИТЕЙНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО-КАЛЬЦИЕВЫХ СПЛАВОВ

Плавка и литье являются основными частями технологического процесса получения, как фасонных отливок, так и деформированных полуфабрикатов. Важную роль в этом играет состав выплавляемого сплава. Так, литье отливок и слитков из сплавов, не содержащих в своем составе цирконий, производится в интервале температур 700-770 °С в зависимости от наличия в составе тугоплавких лигатур, например, алюминий-марганец. Добавка циркония в состав приводит к значительному повышению ликвидуса сплава и плавку необходимо вести при температурах 850 °С. Такая высокая температура нужна для полного растворения циркония в жидком металле. При снижении температуры могут формироваться первичные кристаллы фазы Al_3Zr или $Al_3(Zr,Sc)$. Даже при ускоренных скоростях охлаждения (10 °С и более), при которых значительно сдвигается граница формирования этих первичных кристаллов, этого можно не избежать. Поэтому необходимо соблюдать все технологические параметры при плавке и литье. Для достижения высоких литейных свойств, что особенно важно при получении фасонных отливок сложной формы, ключевую роль играет интервал кристаллизации (а точнее, эффективный интервал кристаллизации). Поэтому сплавы, которые ориентированы на фасонное литье должны быть узкоинтервальными, а также содержать достаточное количество эвтектики. Как было показано в главе 3, сплавы систем легирования Al-Ca-Fe-Si-(Zr, Sc) и Al-Ca-Mn-Fe-Si-(Zr, Sc) удовлетворяют этим требованиям.

4.1. Сплавы системы Al-Ca-Fe-Si-(Zr, Sc)

Исходя из результатов расчета фазового состава сплавов систем Al-Ca-Sc-Si, Al-Ca-Sc-Fe, Al-Ca-Fe-Si и Al-Ca-Si-Zr-Sc для экспериментального исследования влияния легирующих элементов на структуру и литейные свойства алюминиево-кальциевых сплавов исследовались близкие к эвтектическому составу сплавы системы Al-Ca-Fe-Si-(Zr, Sc), химические составы которых представлены в таблице 4.1. Исследование технологичности при литье проводилось с использованием проб на горячеломкость «Арфа» и «Кольцевая проба», также для оценки возможности серийного производства отливок из сплавов указанной системы были изготовлены отливки «Педаля насоса», методом литья в кокиль, и отдельно отлитые образцы для испытаний на растяжение методом литья под давлением. Характерные фотографии изготовленных образцов представлены на рисунке 4.1. Для сравнения механических свойств и устойчивости к коррозии экспериментальных сплавов со свойствами стандартных

алюминиевых сплавов методом литья под давлением были изготовлены отдельно отлитые образцы из сплава АК12М2.

Таблица 4.1. Химический состав сплавов для экспериментального исследования влияния легирующих элементов на структуру и литейные свойства алюминиево-кальциевых сплавов системы Al-Ca-Fe-Si-(Zr, Sc).

Обозначение сплава	Массовая доля элементов, %					
	Ca	Fe	Si	Sc	Zr	Cu
Al-6%Ca-1%Fe	6	1	0,04	0	0	<0,01
Al-6%Ca-1%Fe-0,3%Sc	6	1	0,04	0,3	0	<0,01
Al-6%Ca-1%Fe-0,4%Zr	6	1	0,04	0	0,4	<0,01
Al-6%Ca-1%Fe-0,1%Sc-0,25%Zr	6	1	0,04	0,1	0,25	<0,01
Al-6%Ca-1%Fe-0,6%Si	6	1	0,6	0	0	<0,01
AK12M2	0	1	12	0	0	2



а



б



в



г

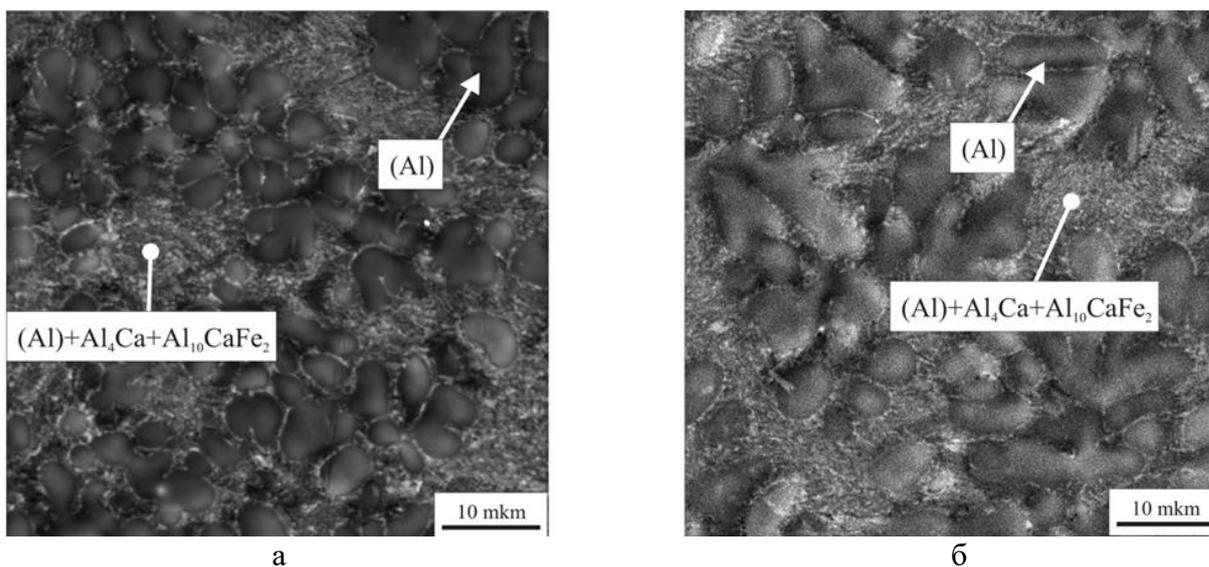


д

Рисунок 4.1. Образцы отливок из сплава Al-6%Ca-1%Fe:

- а) полученных литьем под давлением; б) полученных заливкой в кокиль «Кольцевая проба»;
 в) полученных заливкой в кокиль «Арфа»; г) заготовка по ГОСТ 1583-93;
 д) отливка «Педаль насоса»

Ни один из изготовленных из алюминиево-кальциевых сплавов образцов отливок, в том числе предназначенных для оценки горячеломкости, не содержал трещин, что свидетельствует о высокой технологичности при литье сплавов системы. Микроструктуры исследованных образцов сплавов, представленные на рисунке 4.2, состоят из твердого раствора на основе алюминия и эвтектики $(Al)+Al_4Ca + Al_{10}CaFe_2$, первичные кристаллы фаз $Al_3(Zr,Sc)$ не обнаружены, что свидетельствует о полном вхождении циркония и/или скандия в твердый раствор на основе алюминия (в тех сплавах, где присутствуют указанные элементы).



а

б

Рисунок 4.2. Фотографии микроструктуры образцов сплавов системы Al-Ca-Fe-Si-Zr-Sc, полученных методом литья под давлением:

- а) образец из сплава Al-6%Ca-1%Fe-0,3%Sc; б) образец из сплава Al-6%Ca-1%Fe-0,4%Zr.

В результате оценки жидкотекучести экспериментальных сплавов с использованием комплексной U-образной пробы в сравнении с силуминами марок АК7 и АК9 по ГОСТ 1583-93

установлено, что жидкотекучесть близких к эвтектическому составу сплавов системы Al-Ca-Fe-Si-(Zr, Sc), несколько уступает жидкотекучести сплава АК7 (290 мм против 295 мм) и существенно ниже, чем у силумина марки АК9 (370 мм).

В результате проведенных исследований механических свойств и устойчивости к коррозии, представленных в таблице 4.2, установлено, что сплавы системы Al-Ca-Fe-Si-(Zr, Sc) несколько уступают по прочностным характеристикам сплаву АК12М2, но превосходят его по устойчивости к коррозии и могут быть рекомендованы для изготовления фасонных отливок, предназначенных для эксплуатации изделий без дополнительной защиты их поверхности от коррозии. Механические свойства сплавов, содержащих цирконий и и/или скандий в литом состоянии не отличаются от свойств сплавов, не содержащих указанные элементы. Структура излома образца сплава Al-6%Ca-1%Fe, представленная на рисунке 4.3, показывает высокую дисперсность эвтектики и ее благоприятную морфологию. Несмотря на высокую долю интерметаллидов (около 30 объемных %) изломы не выглядят хрупкими и пластичность сплава Al-6%Ca-1%Fe в литом состоянии не уступает пластичности силуминов в литом состоянии, в которых доля кремниевой фазы составляет всего около 11 объемных %, за исключением сплавов повышенной чистоты.

Таблица 4.2. Результаты исследований механических свойств и устойчивости к коррозии образцов сплавов системы Al-Ca-Fe-Si, полученных литьем под давлением в сравнении с образцами из сплава АК12М2.

Сплав	Толщина образца, мм	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ρ , г/см ³	Потеря массы после выдержки в коррозионно-активном растворе
Al-6%Ca-1%Fe	1,9	202	108	1,7	2,6	0,35
	2,8	222	107	2,2		
	5,1	212	119	2		
	6,5	200	109	2		
Al-6%Ca-1%Fe-0,6%Si	1,9	173	108	1,3	2,6	0,36
	2,8	186	96	1,8		
	5,1	179	112	1,5		
	6,5	186	112	1,7		
АК12М2	1,9	264	175	1,8	2,7	1,2
	2,8	283	175	2,1		
	5,1	272	172	2,6		
	6,5	252	172	1,8		

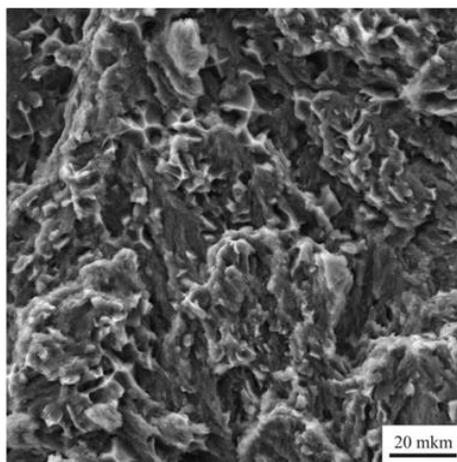


Рисунок 4.3. Структуры излома образца из сплава Al-6%Ca-1%Fe после разрушения, произошедшего в результате исследования его свойств при испытаниях на растяжение, СЭМ.

4.2 Исследование структуры и свойств сплавов системы Al–Ca–Mn–Fe–Si–(Zr, Sc)

В результате анализа фазового состава систем Al–Ca–Mn–Fe и Al–Ca–Mn–Fe–Si–Zr–Sc для экспериментального исследования влияния легирующих элементов на структуру и литейные свойства алюминиево-кальциевых сплавов был выбран модельный сплав $Al_{2}Ca_{1}Mn_{0,4}Fe_{0,25}Zr_{0,1}Sc$, из которого также как и для сплавов системы Al–Ca–Fe–Si–Zr–Sc были изготовлены отливки «Педаля насоса», методом литья в кокиль и проведена оценка технологичности с использованием проб на горячеломкость «Арфа» и «Кольцевая проба» и спиральной пробы на жидкотекучесть. Оценка горячеломкости показала, что данный сплав имеет лучшие показатели по пробам на горячеломкость, а жидкотекучесть данного сплава оказалась даже выше, чем у эвтектического силумина АК12М2 (по спиральной пробе 570 мм против 450 мм). Структурными составляющими литого образца являются твердый раствор на основе алюминия, эвтектические колонии $(Al) + Al_6(Fe, Mn) + Al_4Ca$ с дисперсным строением и частицы фазы $Al_6(Fe, Mn)$ (рисунок 4.4).

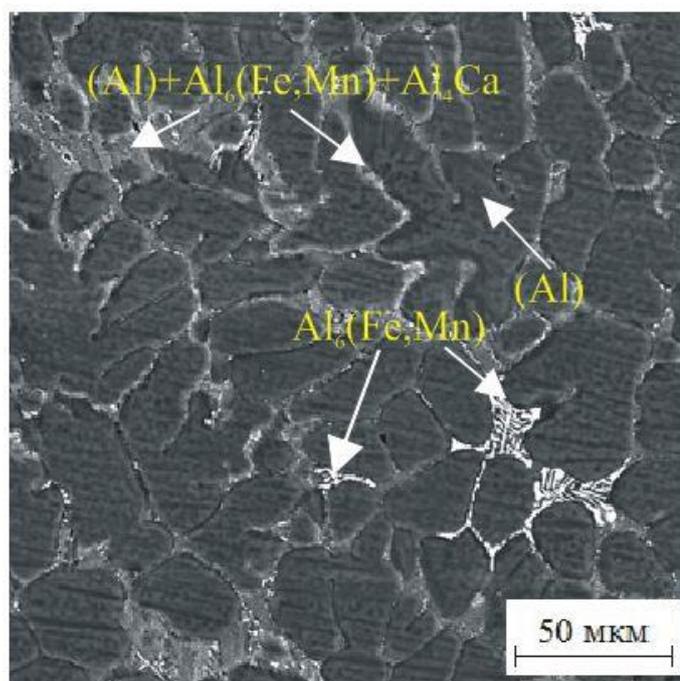


Рисунок 4.4. Микроструктура сплава $\text{Al}_2\text{Ca}_1\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{0,25}\text{Zr}_{0,1}\text{Sc}$ в литом состоянии, СЭМ.

В результате проведенных исследований механических свойств и устойчивости к коррозии, результаты которых представлены в таблице 4.3, установлено, что образцы исследованного сплава, полученного методом литья в кокиль в литом состоянии превосходит требования ГОСТ 1583-93 к свойствам отливок из сплава АК12М2 в литом состоянии.

Таблица 4.3. Результаты исследований механических свойств и устойчивости к коррозии сплава $\text{Al}_2\text{Ca}_1\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{0,25}\text{Zr}_{0,1}\text{Sc}$ в литом состоянии.

Обозначение сплава	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ρ , г/см ³	Потеря массы после выдержки в коррозионно-активном растворе
$\text{Al}_2\text{Ca}_1\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{0,25}\text{Zr}_{0,1}\text{Sc}$	191	138	2,8	2,63	0,32
АК12М2	186	-	1,0	2,7	1,2

4.2.1 Сплавы системы Al-Ca-Mn (Fe,Si)

Из представленного в главе 3.1.5 анализа системы Al-Ca-Mn-(Sc) был сделан вывод, что данная система перспективна для создания на ее основе сплавов, пригодных для литья и деформации. Данный вывод основывается на том, что, обладая узким интервалом кристаллизации, можно добиться высоких показателей литейных свойств, а при наличии в сплаве высокодисперсной эвтектики и достаточного количества вторых фаз можно получать

материалы, способные воспринимать пластическую деформацию с высокими степенями обжатия. В результате анализа фазового состава системы Al–Ca–Mn для экспериментального исследования влияния легирующих элементов на структуру и литейные свойства были выбраны несколько составов, представленных в таблице 4.4.

Таблица 4.4. Составы сплавов исследуемой системы Al–Ca–Mn.

Маркировка сплава	Массовая доля элементов, % (факт. доля, масс.%)		
	Al	Ca	Mn
Al2Ca1Mn	Осн.	2	1
Al2Ca1,5Mn	Осн.	2 (1,8)	1,5 (1,3)
Al1,5Ca2Mn	Осн.	1,5	2
Al1,5Ca2,5Mn	Осн.	1,5	2,5

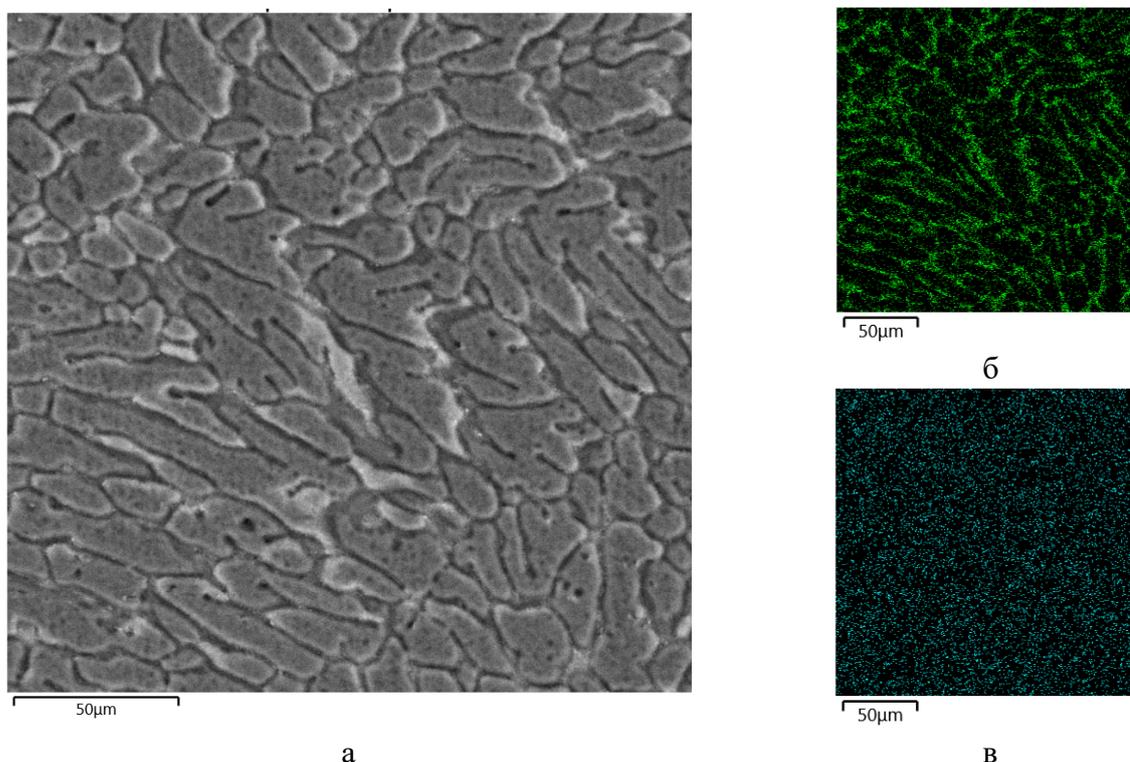


Рисунок 4.5. Микроструктура сплава Al2Ca1.5Mn:

а - Фотография микроструктуры образца из сплава Al2Ca1.5Mn;

б – Распределение кальция в сплаве Al2Ca1.5Mn;

в - Распределение марганца в сплаве Al2Ca1.5Mn.

Из анализа микроструктуры сплава Al2Ca1.5Mn видно отсутствие первичных кристаллов и микроструктура выглядит достаточно однородной. Основными структурными составляющими являются первичные кристаллы (Al) и эвтектические колонии с дисперсным

строением, которые имеют формы прожилок. Из карты распределения видно, что кальций полностью вошел в состав эвтектики. Марганец, как это видно из рисунка 4.5, в, содержится не только в эвтектике, но и в первичных кристаллах (Al).

Литейные свойства оценивали по «карандашной» пробе на горячеломкость. Все сплавы демонстрируют высокие показатели свойств, а минимальный диаметр образца составил 4 мм. Также для изучения физических характеристик были получены отливки «отдельно отлитый образец» литьем в стальную изложницу для испытаний на растяжение. Полученные свойства представлены в таблице 4.5. Видно, что в литом состоянии показатели свойств находятся на уровне свойств силуминов в литом состоянии, типа АК9ч.



Рисунок 4.6. Отлитые образцы «карандашной» пробы на горячеломкость сплава Al1,5Ca2Mn.

Таблица 4.5. Результаты исследований механических свойств сплавов системы Al-Ca-Mn в литом состоянии.

Обозначение сплава	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Al2Ca1Mn	127±5	90±4	5,4±2,3
Al2Ca1,5Mn	147±4	114±6	4,6±2,1
Al1,5Ca2Mn	140±6	127±3	2,6±0,9
Al1,5Ca2,5Mn	164±3	146±0	3,2±0

4.3 Исследование структуры и свойств сплавов системы Al-Ca-Mg-Si

В результате анализа фазового состава системы Al-Ca-Mg-Si для экспериментального исследования влияния легирующих элементов на структуру и литейные свойства алюминиево-кальциевых сплавов были выбраны сплавы Al10Mg10Ca2Si, Al10Mg4Ca2Si и Al10Mg3Ca1Si. В

качестве объекта сравнения использовался сплав марки АМг10 по ГОСТ 1583-93, как наиболее прочный из сплавов системы Al-Mg. В сплаве Al10Mg3Ca1Si, структура которого близка к эвтектической, первичные кристаллы Ca- и Si-содержащих фаз не обнаружены (рисунок 4.7). В структуре сплавов, фотографии микроструктур которых представлены на рисунке 4.8, Al10Mg10Ca2Si, Al10Mg4Ca2Si присутствуют первичные кристаллы фаз Al_2CaSi_2 (в сплаве Al10Mg4Ca2Si) и Al_4Ca (в сплаве Al10Mg10Ca2Si).

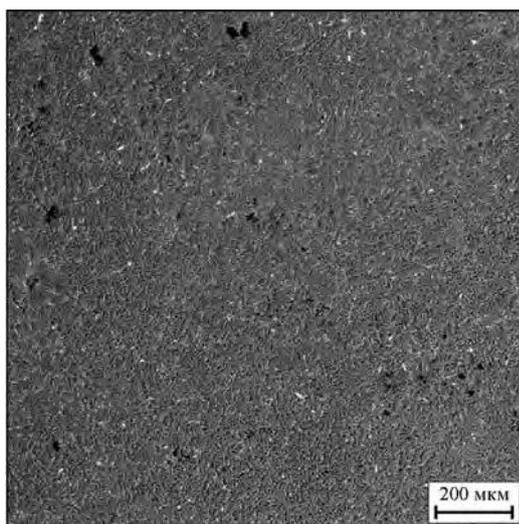
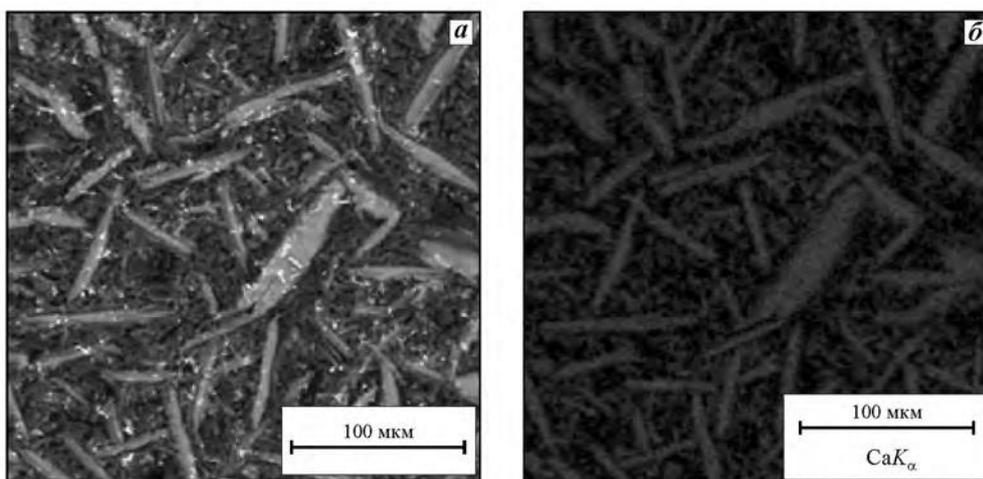


Рисунок 4.7. Микроструктура сплава Al10Mg3Ca1Si



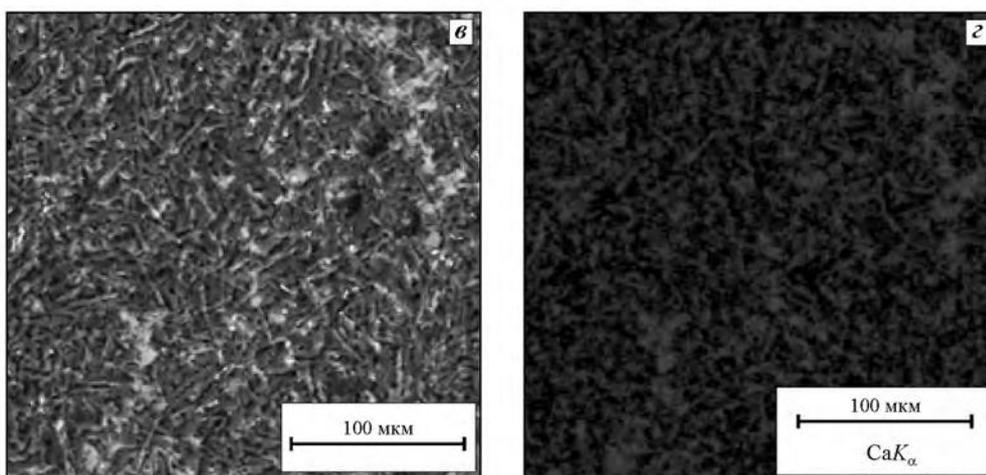


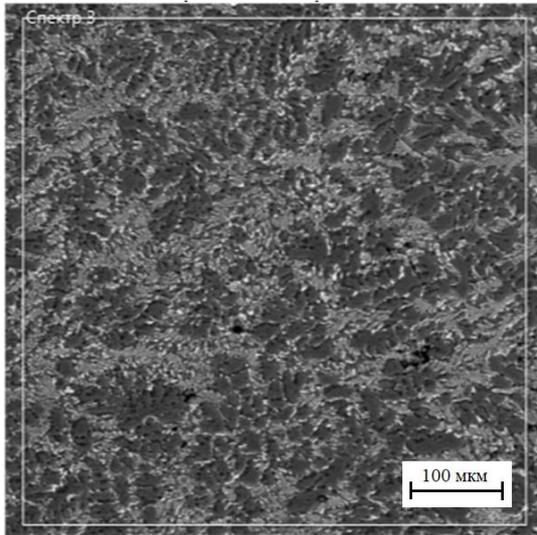
Рисунок 4.8. Микроструктуры сплавов:

- а) микроструктура сплава Al10Mg10Ca2Si;
- б) распределение кальция в микроструктуре сплава Al10Mg10Ca2Si;
- в) микроструктура сплава Al10Mg4Ca2Si;
- г) распределение кальция в микроструктуре сплава Al10Mg10Ca2Si.

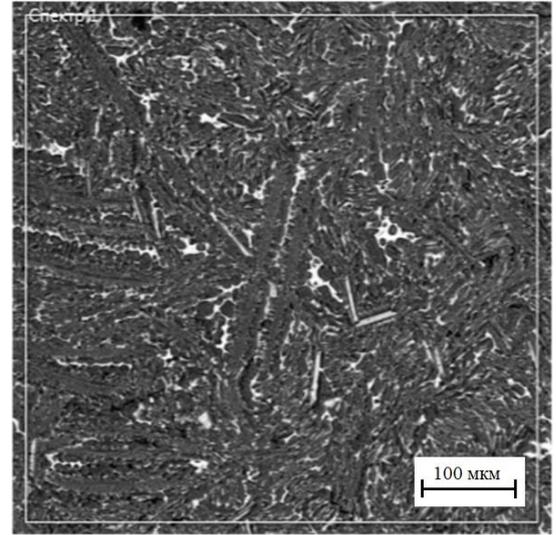
Сплав Al10Mg3Ca1Si имеет такую же плотность, как и сплав AMg10, меньший интервал кристаллизации (73 °С против 96 °С). Наличие значительного количества эвтектических частиц Ca- и Si-содержащих фаз (по расчету около 15 об. %) предполагает возможность повышения литейных свойств и твердости, которые нельзя достичь на сплавах типа AMg10.

4.4 Исследование структуры и свойств сплавов системы Al-Ca-Zn-Mg

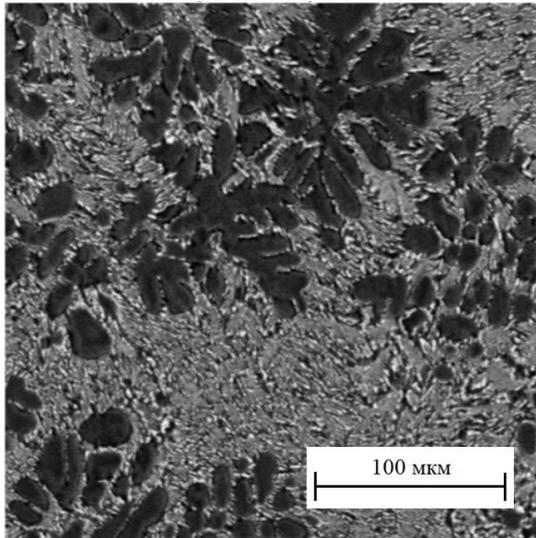
В результате анализа фазового состава системы Al-Ca-Mg и Al-Ca-Zn для экспериментального исследования влияния легирующих элементов на структуру и литейные свойства алюминиево-кальциевых сплавов были выбраны сплавы, содержащие в своем составе 3 % Mg и переменное содержание кальция и цинка (сплав оптимального состава Al-10Zn-3Mg-3.5Ca), а также 2,5 % Mg и переменное содержание кальция и цинка. Микроструктура некоторых характерных сплавов приведена на рисунке 4.9. Для сплавов данной системы была проведена оценка технологичности с использованием проб на горячеломкость «Арфа» и «Кольцевая проба», и жидкотекучесть по спиральной пробе и комплексной U-образной пробе.



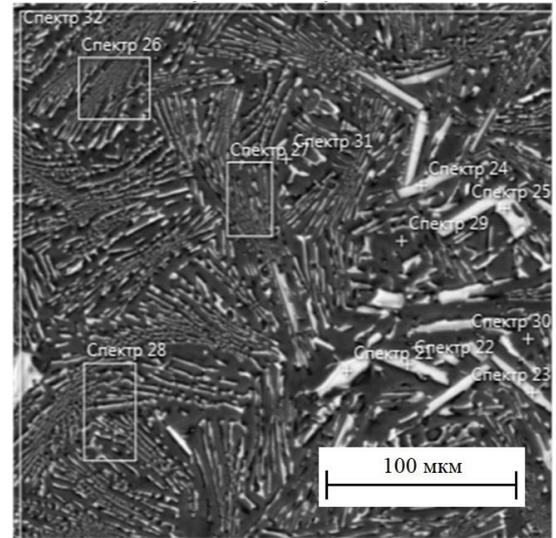
а



б



в



г

Рисунок 4.9. Микроструктуры сплавов системы Al-Ca-Zn-Mg:

а - Al-2,5Mg-4Ca-8Zn; б - Al-2,5Mg-4Ca-12Zn; в - Al-2,5Mg-6Ca-4Zn; г - Al-2,5Mg-6Ca-8Zn.



а



б

Рисунок 4.10. U-образная проба на жидкотекучесть

а – сплава АК9ч (длина канала 370 мм); б - сплава Al-10Zn-3Mg-3.5Ca (длина канала > 440 мм).

Оценка горячеломкости показала, что экспериментальные сплавы, в частности сплав Al-10Zn-3Mg-3.5Ca, имеют лучшие из возможных показатели по пробам на горячеломкость в сравнении со сплавами систем Al-Mg, Al-Cu и Al-Zn-Mg-Cu, жидкотекучесть оказалась существенно выше, чем у силумина АК9ч по комплексной U-образной пробе > 440 мм против 370 мм (рис. 4.10). Плотность экспериментальных сплавов оптимального состава сопоставима с плотностью эвтектических силуминов, например, у сплава Al-10Zn-2,5Mg-4Ca и АК9ч она составила 2,67 и 2,65 г/см³ соответственно, и значительно ниже, по сравнению со сплавами системы Al-Zn-Mg-Cu (плотность сплава В95 достигает 2,85 г/см³). Показатели значений плотности изучаемых сплавов системы Al-Ca-Zn-Mg приведены в таблице 4.6. А по устойчивости к коррозии исследованных сплавов системы Al-Ca-Zn-Mg существенно превосходит многие силумины, в частности, сплав АК12М2 (потеря массы после выдержки в коррозионно-активном растворе 0,45% против 1,2%).

Таблица 4.6 - Результаты измерения значений плотности сплавов системы Al-Ca-Zn-Mg.

Сплав	Масса на воздухе, гр	Масса в воде, гр	Значение плотности, г/см ³
Al-2,5Mg-8Zn	2,3715	1,5282	2,807
Al-2,5Mg-10Zn	2,2346	1,4476	2,834
Al-2,5Mg-12Zn	2,4945	1,6221	2,854
Al-2,5Mg-7Ca	2,1828	1,3342	2,568

Сплав	Масса на воздухе, гр	Масса в воде, гр	Значение плотности, г/см ³
Al-2,5Mg-6Ca	2,0052	1,2275	2,574
Al-2,5Mg-4Ca-8Zn	2,2492	1,4081	2,669
Al-2,5Mg-4Ca-10Zn	2,0558	1,2912	2,684
Al-2,5Mg-4Ca-12Zn	2,1022	1,3399	2,753
Al-2,5Mg-10Ca-1Zn	2,5735	1,5597	2,534
Al-2,5Mg-10Ca-2Zn	1,9591	1,1888	2,539
Al-2,5Mg-10Ca-4Zn	2,6929	1,6484	2,573
Al-2,5Mg-10Ca-8Zn	2,5302	1,5839	2,669
Al-2,5Mg-6Ca-4Zn	2,6905	1,6647	2,618
Al-2,5Mg-6Ca-8Zn	2,7681	1,7550	2,727
Al-2,5Mg-6Ca-12Zn	2,8804	1,8733	2,855

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Алюминиево-кальциевые сплавы системы Al-Ca-Fe-Si(Zr,Sc) обладают хорошей технологичностью при литье, в частности показатели горячеломкости и жидкотекучести сравнимы с силумином АК7, а механические свойства образцов исследованных сплавов превосходят требования ГОСТ 1583-93 к отливкам из сплава АК7, производящимся методом литья под давлением.

2. Алюминиево-кальциевые сплавы системы Al-Ca-Mn-Fe-Si (Zr,Sc) демонстрируют превосходные литейные свойства, в частности, при сопоставлении их горячеломкости и жидкотекучести в сравнении со эвтектическим силумином АК12М2. Механические свойства образцов сплава $Al_{2}Ca_{1}Mn_{0,4}Fe_{0,25}Zr_{0,1}Sc$, полученного методом литья в кокиль в литом состоянии превосходит требования ГОСТ 1583-93 к свойствам отливок из сплава АК12М2 в литом состоянии, также указанный сплав превосходит сплав АК12М2 по устойчивости к коррозии.

3. Наличие малых добавок циркония и скандия практически не влияет на литейные свойства алюминиево-кальциевых сплавов выше рассмотренных систем легирования.

4. Легирование кремнием и кальцием сплавов системы Al-Mg позволяет получить мелкодисперсную эвтектику, в которой суммарная доля Ca- и Si-содержащих фаз составляет около 15 объемных %. Это позволяет рассчитывать на создание коррозионностойких сплавов с низкой плотностью и с повышенной твердостью по сравнению с марочными магналиями.

5. Сплавы системы Al-Ca-Zn-Mg превосходят сплав АК12М2 по плотности и по устойчивости к коррозии, однако уступают ему по литейным свойствам, которые, тем не менее, выше, чем у марочных сплавов системы Al-Zn-Mg, не содержащих кальция.

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛИТЫХ АЛЮМИНИЕВО-КАЛЬЦИЕВЫХ СПЛАВОВ

Добавки скандия и цирконий, позволяют значительно повысить прочность алюминиевых сплавов различных систем легирования. Как было показано в [105], использование этих упрочняющих добавок в сплавах с кальцием полностью оправданно. Во время отжига формируются наночастицы в процессе распада пересыщенного (Al). Такая термическая обработка позволяет упростить производство отливок, т.к. не требуется операция закалки. Марганец, который при кристаллизации способен входить в состав (Al) способствует дополнительному упрочнению за счет выделения в процессе отжига вторичных выделений фазы Al_6Mn . Для исследования процесса формирования этих упрочняющих частиц (дисперсоидов) были получены плоские слитки с габаритами 10x40x180 и 15x60x180 мм. Из слитков были вырезаны и подготовлены образцы для изучения упрочнения в процессе отжига. Для этого образцы подвергали термической обработке в интервале температур 200-600 °C с шагом 50 °C, после каждой ступени измеряли твердость по Бринеллю.

5.1. Сплавы системы Al–Ca–Si–Sc

Для изучения влияния термической обработки на структуру и свойства литых алюминиево-кальциевых сплавов данной системы получали несколько сплавов с переменным содержанием кальция и кремния, составы которых представлены в таблице 5.1. Скандий зафиксировали в составе при 0,3%. Эффект упрочнения сравнивали с эталонным сплавом Al-0.3Sc. Максимум твердости в эталоне и сплавах с добавкой кальция достигается в диапазоне температур от 300 до 350 °C. Сравнение эффектов прироста упрочнения всех экспериментальных сплавов приведено на рисунке 5.1.

Таблица 5.1. Химический состав экспериментальных сплавов системы Al–Ca–Si–Sc.

№ п/п	Массовая доля химических элементов, % ¹		
	Ca	Si	Sc
1	–		0,32
2	–	7,2	0,28
3	7,53	–	0,29
4	6	0,6	0,30
5	4	4	0,3
6	4	14	0,3

№ п/п	Массовая доля химических элементов, % ¹		
	Ca	Si	Sc
7	10	4	0,3

¹содержание примесей не превышает 0,01%

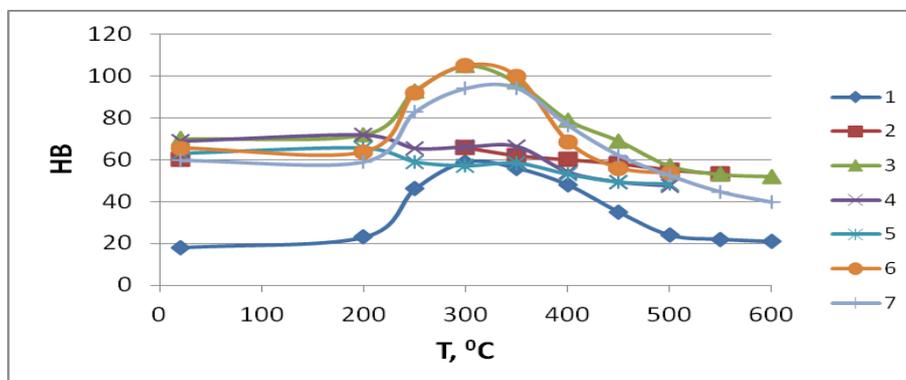


Рисунок 5.1. Влияние температуры отжига на твердость сплавов системы Al–Ca–Si–Sc, содержащих 0,3%Sc (номера соответствуют сплавам в таблице 5.1).

Разупрочнение при более высоких температурах отжига обусловлено, с одной стороны, укрупнением вторичных выделений Al₃Sc, а с другой — формоизменением эвтектических частиц Ca-содержащих фаз (начиная с температуры равной 450 °C).

5.2. Сплавы системы Al–Ca–Fe–Si–Zr–Sc

Результаты исследования добавок циркония и скандия, а также температуры отжига на упрочнение тестовых образцов фасонных отливок из сплавов Al-6%Ca-1%Fe-0,3%Sc и Al-6%Ca-1%Fe-0,4%Zr, представленные в таблице 5.2 и на рисунке 5.2, показывают, что добавка 0,3% скандия обеспечивает большее упрочнение, чем добавка 0,4% циркония (увеличение твердости на 50% у сплава Al-6%Ca-1%Fe-0,3%Sc и на 36% у сплава Al-6%Ca-1%Fe-0,4%Zr), при этом твердость тестовых образцов фасонных отливок из сплава Al-6%Ca-1%Fe несколько снижается, после выдержки при высоких температурах, что объясняется процессами фрагментации и сфероидизации интерметаллидов, входящих в состав эвтектики.

Таблица 5.2 Твердость по Бринеллю тестовых образцов фасонных отливок из коррозионностойких алюминиево-кальциевых сплавов Al-6%Ca-1%Fe, Al-6%Ca-1%Fe-0,3%Sc, Al-6%Ca-1%Fe-0,4%Zr в литом состоянии и после термической обработки, определенная с использованием универсального твердомера Wilson Wolpert 930.

Сплав	Твердость, НВ			
	В литом состоянии	После термической обработки		
		Отжиг при 300 °С в течение 3 часов	Отжиг при 400 °С в течение 3 часов	Отжиг при 500 °С в течение 3 часов
Al-6%Ca-1%Fe	57	57	54	52
Al-6%Ca-1%Fe-0,3%Sc	62	94	67	54
Al-6%Ca-1%Fe-0,4%Zr	57	59	78	66

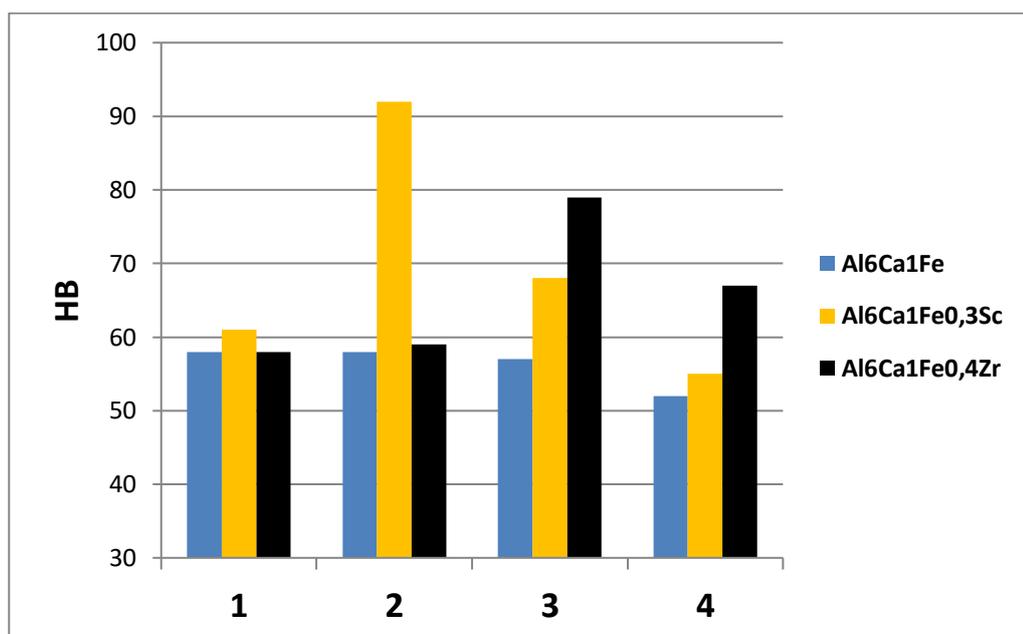


Рисунок 5.2. Влияние отжига на упрочнение тестовых образцов фасонных отливок из коррозионностойких алюминиево-кальциевых сплавов Al-6%Ca-1%Fe, Al-6%Ca-1%Fe-0,3%Sc, Al-6%Ca-1%Fe-0,4%Zr в литом состоянии и после термической обработки:

- 1) Твердость в литом состоянии;
- 2) Твердость после выдержки при 300 °С, в течение 3 часов;
- 3) Твердость после выдержки при 400 °С, в течение 3 часов;
- 4) Твердость после выдержки при 500 °С, в течение 3 часов.

Более подробное изучение влияния циркония и скандия на упрочнение сплавов системы Al–Ca–Fe–Si–Zr–Sc при отжиге при температурах от 200 до 500 °С представлено на рисунке 5.3.

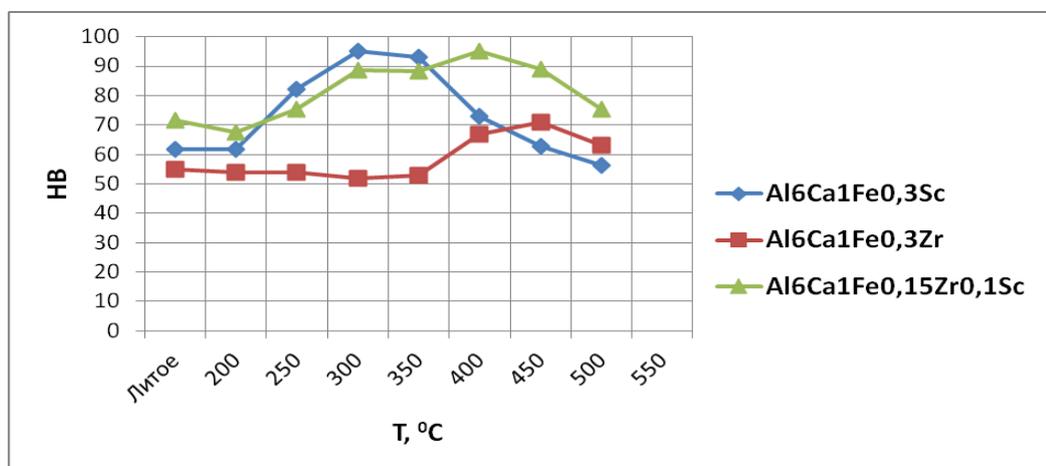


Рисунок 5.3. Зависимость твердости по Бринеллю сплавов Al-6%Ca-1%Fe-0,3%Sc, Al-6%Ca-1%Fe-0,4%Zr и Al-6%Ca-1%Fe-0,1%Sc-0,25%Zr от температуры ступенчатого отжига.

В сплаве Al-6%Ca-1%Fe-0,1%Sc-0,25%Zr уже при 300 °С достигается почти такое же упрочнение, как и в сплаве с 0,3%Sc, которое сохраняется вплоть до 450 °С. При этом в сплаве с 0,4%Zr максимальное упрочнение, достигаемое при 450 °С, существенно меньше, чем в сплаве Al-6%Ca-1%Fe-0,1%Sc-0,25%Zr.

5.3 Сплавы системы Al–Ca–Mn–Fe–Si–Zr–Sc

Исходя из результатов исследования влияния термической обработки на структуру и свойства литых алюминиево-кальциевых сплавов системы Al–Ca–Fe–Si–Zr–Sc наиболее оптимальным представляется введение скандия совместно с цирконием с их соотношением 1:2 и суммарным содержанием не более 0,4%. Это позволяет получить примерно такой же упрочняющий эффект, как и при введении 0,3%Sc. Изучение совместного влияния циркония и скандия проводили на сплаве Al2Ca1Mn0,4Fe0,25Zr0,1Sc.

Как видно из рисунка 5.4, при 200 °С упрочнение отсутствует, а при 250 °С оно уже заметно. Наибольшие значения твердости достигаются при 300-450 °С. При этом в исходном двойном сплаве Al–0.3%Sc отжиг при температурах свыше 300 °С приводит к разупрочнению, которое при 450 °С весьма значительно. Таким образом, совместное

введение 0.1%Sc и 0.25%Zr позволяет не только получить упрочняющий эффект, сопоставимый с тем, который достигается при 0.3%Sc, но и повысить температуру разупрочнения (т.е. термическую стабильность).

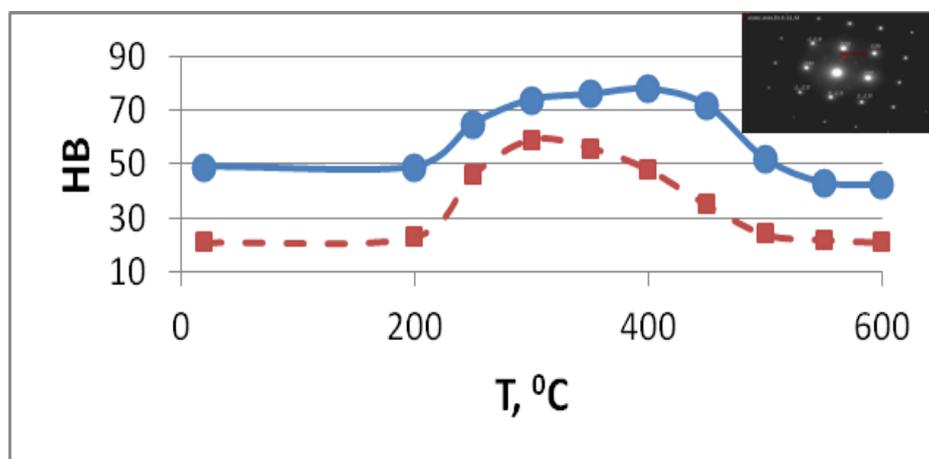


Рисунок 5.4. Влияние температуры отжига на твердость сплава $\text{Al}_2\text{Ca}_1\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{0,25}\text{Zr}_{0,1}\text{Sc}$ (пунктирной линией обозначен эталон $\text{Al}-0,3\%\text{Sc}$).

5.4 Сплавы системы Al-Ca-Mg-Si

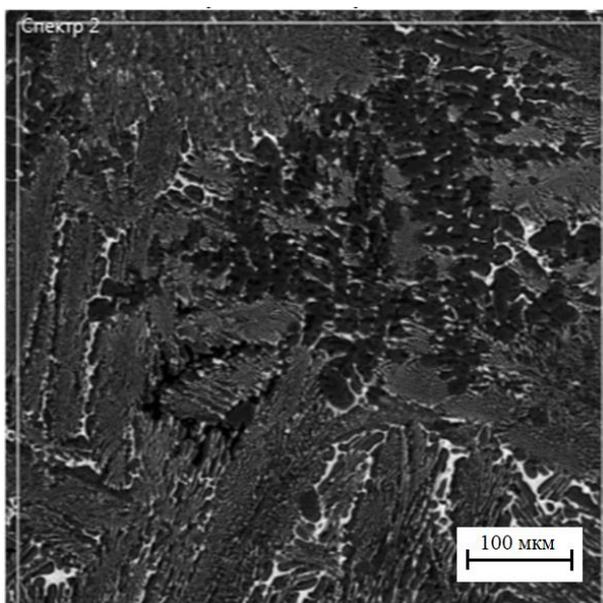
Термическую обработку сплавов $\text{Al}_{10}\text{Mg}_{10}\text{Ca}_2\text{Si}$, $\text{Al}_{10}\text{Mg}_4\text{Ca}_2\text{Si}$ и $\text{Al}_{10}\text{Mg}_3\text{Ca}_1\text{Si}$ и сплава АМГ10 проводили по режиму Т4 для сплава АМГ10 (выдержка при 440 °С в течение 3 часов с последующей закалкой в воде) в результате измерения твердости после термической обработки (таблица 5.3) установлено, что после проведения указанной термической обработки сплавы, легированные кремнием и кальцием превосходят сплав АМГ10 по твердости.

Таблица 5.3. Твердость по Бринеллю тестовых образцов фасонных отливок из коррозионностойких алюминиево-кальциевых сплавов системы Al-Ca-Mg-Si после термической обработки, определенная с использованием универсального твердомера Wilson Wolpert 930

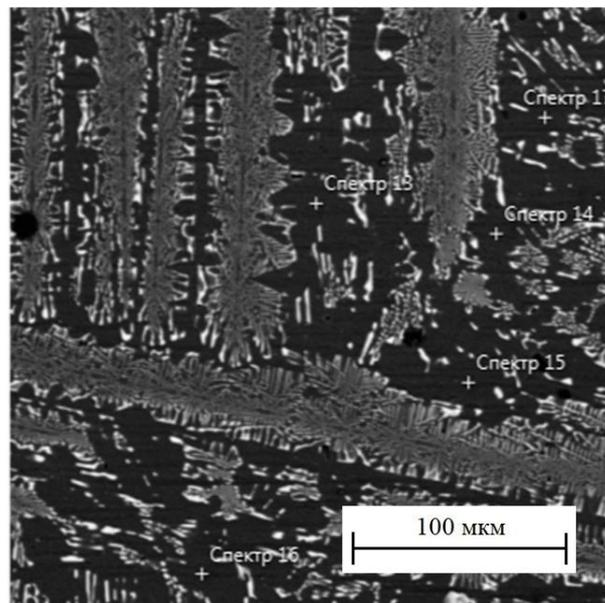
Сплав	Твердость, НВ
$\text{Al}_{10}\text{Mg}_{10}\text{Ca}_2\text{Si}$	150
$\text{Al}_{10}\text{Mg}_4\text{Ca}_2\text{Si}$	117
$\text{Al}_{10}\text{Mg}_3\text{Ca}_1\text{Si}$	119
АМГ10	97

5.5 Сплавы системы Al-Ca-Zn-Mg

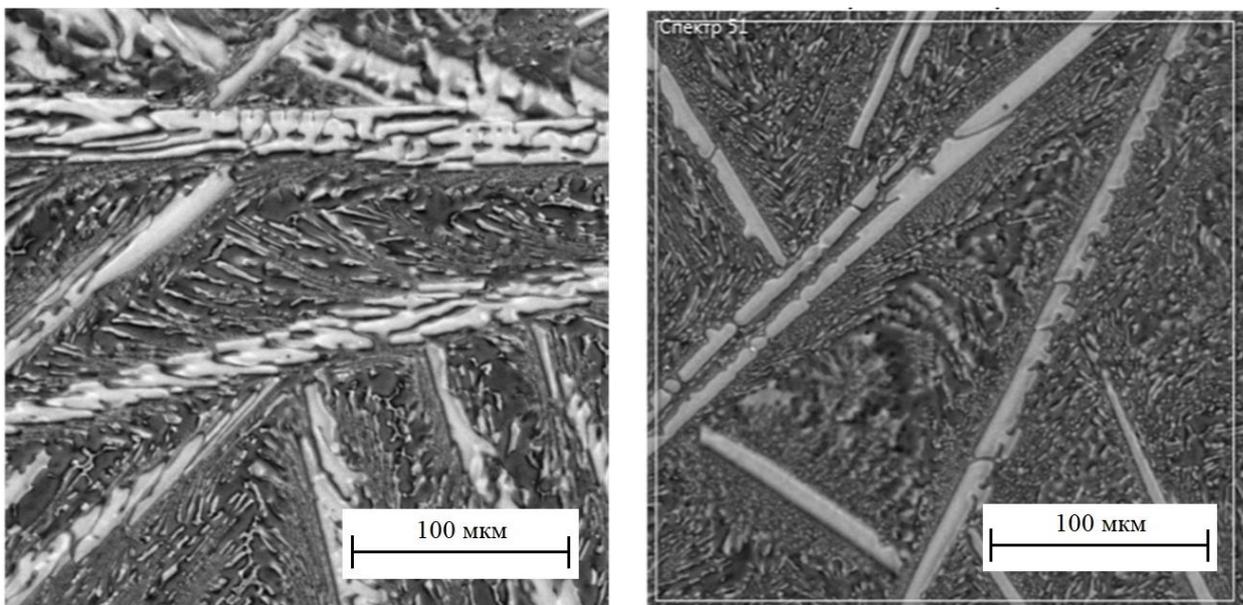
Как известно [7, 8], наилучшие показатели механических свойств обеспечивает глобулярная структура. Для этого изучали способность к сфероидизации фазы Al_4Ca в процессе термической обработки. Для этого, согласно установленным в [83, 144] оптимальным режимам проводили двухступенчатый гомогенизационный отжиг с последующей закалкой при температурах: первая ступень - выдержка при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 3 часов, после чего выдержка при $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 3 часов и охлаждение в воде. Температура первой ступени характерна для сплавов системы Al-Zn-Mg и ограничивается температурой неравновесного солидуса, которая определяется квазибинарными разрезами Al- $Al_2Mg_3Zn_3$ ($489\text{ }^{\circ}\text{C}$) и Al-MgZn₂ ($475\text{ }^{\circ}\text{C}$) [20]. Вторая ступень необходима для достижения эффекта фрагментации и сфероидизации кальций-содержащих эвтектических интерметаллидов аналогично схожей операции, применяемой к силуминам (например, к сплаву А356). Искомую структуру можно получить при содержании в сплаве кальция 4 % и 10 % цинка. Ниже, на рисунке 5.5, представлены примеры формоизменения после термической обработки некоторых сплавов системы Al-Ca-Zn-Mg.



а



б



в

г

Рисунок 5.5 –Микроструктура сплавов системы Al-Ca-Zn-Mg до и после термической обработки (СЭМ):

а - Al-2,5Mg-4Ca-10Zn в литом состоянии;

б - Al-2,5Mg-4Ca-10Zn после термической обработки по режиму: 450 °С, 3 ч. + 520 °С, 3 ч.,
охлаждение в воде;

в - Al-2,5Mg-10Ca-2Zn в литом состоянии;

г - Al-2,5Mg-10Ca-2Zn после термической обработки по режиму: 450 °С, 3 ч. + 520 °С, 3 ч.,
охлаждение в воде.

Для оценки упрочнения (HV) исследуемых сплавов, их дополнительно подвергли искусственному старению в интервале температур 100 – 250 °С с шагом 25 °С. Полученные данные представлены в таблице 5.4 и в виде диаграммы на рисунке 5.6. Согласно им, максимальная достигаемая твердость составляет 209 HV. Это показывает, что по потенциалу данные сплавы могут соответствовать показателям сплавов типа В95. Также видно, что влияние кальция на упрочнение в сплавах сильно зависит от содержания цинка. Так, в сплавах при 10 % Ca, при концентрациях Zn ниже 8 % (1, 2 и 4) не наблюдается роста твердости, а даже наоборот, ее снижение. Стоит отметить, что максимальную твердость изучаемые сплавы демонстрируют при 150 °С. Оптимальный сплав Al-2,5Mg-4Ca-10Zn показывает довольно высокие показатели свойств.

Таблица 5.4. Твердость исследуемых сплавов системы Al-Ca-Zn-Mg.

Сплав	Маркировка	Режим термической обработки							
		Закалка	Степень старения						
			100	125	150	175	200	225	250
Al-2,5Mg-8Zn	10.1-1	144	159	179	189	169	131	105	87
Al-2,5Mg-10Zn	10.1-2	161	186	191	199	183	128	115	87
Al-2,5Mg-12Zn	10.1-3	167	175	195	198	185	132	117	89
Al-2,5Mg-7Ca	10.1-4	79	79	85	83	88	85	85	83
Al-2,5Mg-6Ca	10.1-5	80	77	84	81	80	79	81	82
Al-2,5Mg-4Ca-8Zn	10.1-6	74	147	140	154	172	171	136	121
Al-2,5Mg-4Ca-10Zn	10.1-7	79	156	151	169	171	169	137	116
Al-2,5Mg-4Ca-12Zn	10.1-8	113	185	188	190	192	169	140	121
Al-2,5Mg-10Ca-1Zn	№71	97	101	98	98	89	89	95	104
Al-2,5Mg-10Ca-2Zn	№72	94	108	100	98	103	92	100	104
Al-2,5Mg-10Ca-4Zn	№73	104	102	106	105	99	94	99	95
Al-2,5Mg-10Ca-8Zn	№74	99	101	97	97	105	102	102	103
Al-2,5Mg-6Ca-8Zn	№75	83	81	89	86	86	85	88	85
Al-2,5Mg-6Ca-10Zn	№76	114	101	117	126	140	127	116	101
Al-2,5Mg-6Ca-12Zn	№77	185	178	207	209	185	142	128	106

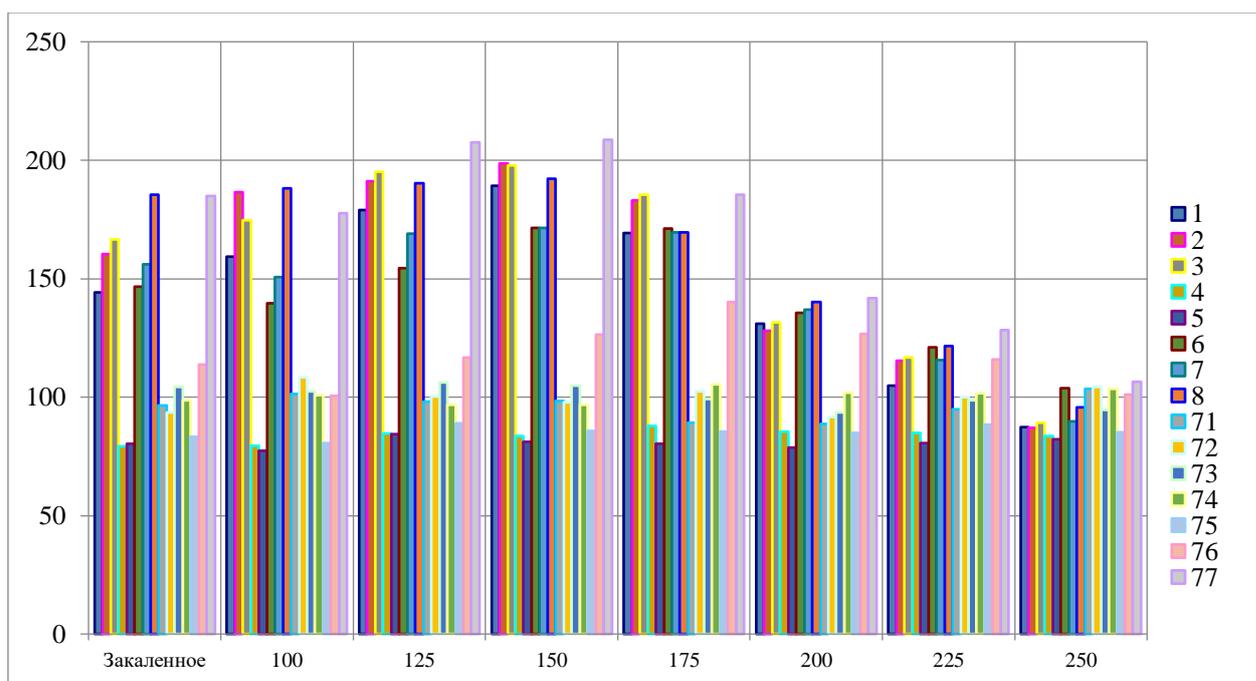


Рисунок 5.6. Твердость исследуемых сплавов системы Al-Ca-Zn-Mg.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Максимум твердости в алюминиево-кальциевых сплавах системы Al – Ca – Si – Sc достигается в диапазоне температур от 300 до 350 °С. Разупрочнение при более высоких температурах отжига обусловлено, с одной стороны, укрупнением вторичных выделений Al_3Sc , а с другой — формоизменением эвтектических частиц Ca-содержащих фаз (начиная с температуры равной 450 °С).

2. Добавка 0,3% скандия обеспечивает большее упрочнение, чем добавка 0,4% циркония (увеличение твердости на 50% у сплава Al-6%Ca-1%Fe-0,3%Sc и на 36% у сплава Al-6%Ca-1%Fe-0,4%Zr), при этом твердость образцов из сплава Al-6%Ca-1%Fe несколько снижается, после выдержки при высоких температурах, что объясняется процессами фрагментации и сфероидизации интерметаллидов, входящих в состав эвтектики.

3. Подтверждена эффективность совместного введения циркония и скандия. В сплавах Al-6%Ca-1%Fe-0,1%Sc-0,25%Zr и Al₂Ca₁Mn_{0,4}Fe_{0,25}Zr_{0,1}Sc уже при 300 °С достигается почти такое же упрочнение, как и в сплаве с 0,3%Sc, которое сохраняется вплоть до 450 °С.

4. После проведения термической обработки по режиму T4 для сплава AMg10 (выдержка при 440 °С в течение 3 часов с последующей закалкой в воде) сплавы, легированные кремнием и кальцием превосходят сплав AMg10 по твердости.

5. Термическая обработка сплавов системы Al-Ca-Zn-Mg, проведенная по режиму «выдержка при 450 °С в течении 3 часов, после чего выдержка при 520 °С в течении 3 часов и охлаждение в воде» приводит к фрагментации и сфероидизации кальций-содержащих эвтектических интерметаллидов, дополнительное старение позволяет достичь значительного повышения твердости сплавов.

ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ТЕХНОЛОГИЧНОСТЬ ПРИ ОБРАБОТКЕ ДАВЛЕНИЕМ СЛИТКОВ ИЗ АЛЮМИНИЕВО-КАЛЬЦИЕВЫХ СПЛАВОВ

В промышленности используются различные методы производства деформируемых полуфабрикатов из слитков сплавов на основе алюминия, в частности, прокатка, прессование, ковка. Полученные указанными методами деформированные полуфабрикаты могут подвергаться дополнительной деформационной обработке (штамповка, волочение и другим).

В данной работе не разрабатывается технология производства деформированных полуфабрикатов из алюминиево-кальциевых сплавов, отличающаяся по аппаратурному исполнению от применяемых в промышленности. Поскольку из перечисленных в п.1 способов наиболее жестким по своим условиям является прокатка, то был выбран именно этот способ оценки технологичности разрабатываемых сплавов при деформационной обработке. Для этого полученные плоские слитки с габаритами 10x40x180 и 15x60x180 мм подвергали прокатке (горячей и холодной). При прокатке использовались режимы, как с промежуточным отжигом, так и без него.

6.1 Сплавы системы Al–Ca–Mn–Fe–Si–Zr–Sc

Первоначально горячую прокатку проводили при температуре 450 °С, затем ее снизили до 400 °С. Все сплавы перед горячей прокаткой отжигали при 500 °С с течение 3 ч для придания эвтектическим алюминидам округлой формы. Показали, что при обеих температурах сплавы прокатались при суммарной деформации не менее 80%. Твердость после горячей прокатки несколько выше, чем перед прокаткой, что говорит о неполном прохождении рекристаллизации. Прочность сплава Al-7%Ca-1%Mn-0,3%Sc после горячей прокатки находится на уровне $\sigma_{\text{в}}=320-360$ МПа, причем, в поперечном направлении образцы более прочные, чем в долевом. Относительное удлинение составляет 11-12 %. Поскольку перед горячей деформацией и в ее процессе образцы нагревали до температур 450-500 °С, упрочнение, связанное с дисперсионным твердением, в них отсутствует. В данном случае мы рассматриваем деформируемость эвтектических композиций и их механические свойства в деформированном состоянии. Эвтектические интерметаллиды распределяются в алюминиевой матрице достаточно равномерно, образуя в направлении деформирования полосы с большей или меньшей плотностью частиц, излом образцов вязкий, ямочный.

После горячей прокатки сплав Al-4%Ca-1%Mn-0,3%Sc отжигали при 400 °С в течение 1 ч, а затем прокатывали в холодную. В микроструктуре холоднокатаных образцов частицы интерметаллидов имели размер не более 0,5-1,5 мкм и были равномерно распределены в алюминиевом твердом растворе. Суммарная деформация составила 92 %, прочностные свойства прокатанных образцов: $\sigma_{\text{в}} = 230$ МПа, $\delta = 20$ %. Прочностные свойства экспериментального сплава близки к прочностным свойствам промышленных деформируемых сплавов типа АМц и АМг.

С целью определения возможности замены добавки скандия на добавку циркония был исследован сплав оптимального состава Al-4%Ca-1%Mn-0,4%Zr с доэвтектической структурой. Поскольку максимальное упрочнение при легировании цирконием происходит при температуре 450 °С, исследовали возможность упрочнения сплава в процессе горячей прокатки, причем обработка образцов перед прокаткой была разной: с отжигом по режиму 500 °С, 3 ч.; с отжигом по режиму 350 °С, 3 ч.; без отжига. С целью оценки возможности горячей прокатки без предварительного сфероидизирующего отжига прокатку проводили при температуре 500 °С, поскольку температура солидуса сплава позволяет это сделать. Во всех случаях степень деформации превышала 80 % (от 81 до 84 %). В случае проведения сфероидизирующего отжига перед прокаткой $\sigma_{\text{в}} = 210-24$ МПа, $\delta = 14,0$ %, а при отсутствии отжига перед прокаткой $\sigma_{\text{в}} = 260-280$ МПа, $\delta = 13$ %. То есть, структура сплава настолько дисперсна, что сфероидизация интерметаллидов перед прокаткой не обязательна, и поэтому упрочнение за счет выделения частиц фазы Al_3Zr в твердом растворе в процессе прокатки проходит наиболее полно. Пластичность сплава во всех случаях весьма высока. Возможно, при снижении температуры прокатки до 400-450 °С, можно добиться более высокой прочности, поскольку именно при этих температурах достигается максимальное упрочнение за счет распада пересыщенного цирконием алюминиевого твердого раствора, а при 500 °С частицы фазы Al_3Zr уже заметно укрупняются (из исследований 2015 года). Степень холодной деформации всех образцов составляла около 80 %, $\sigma_{\text{в}} = 260-290$ МПа, $\delta = 4 - 7$ %. У второго образца (который отжигали при 350 °С перед горячей прокаткой) самая высокая прочность $\sigma_{\text{в}} = 280-280$ МПа, $\delta = 7$ %. И опять мы наблюдали более высокую прочность у поперечных образцов по сравнению с долевыми. Изломы всех образцов вязкие, ямочные. В изломе горячекатаного образца ямки сплющены в высотном направлении, их размер порядка 5-15 мкм. Излом холоднокатаного образца отличается от излома горячекатаного формой, размерами и глубиной ямок. Ямки равноосные, не глубокие, размером 2-4 мкм. Таким образом, сплав, легированный цирконием, можно не отжигать перед прокаткой, поскольку дисперсность структуры позволяет осуществлять прокатку литого образца (это относится

к характеристике структуры всех сплавов системы Al-Ca-Mn), а также он может упрочняться дисперсными частицами фазы Al_3Zr уже в процессе горячей прокатки.



Рисунок 6.1. Холодный прокат экспериментального сплава $Al_2Ca_1Mn_{0,4}Fe$.

Применительно к получению деформированных полуфабрикатов на серийном оборудовании был выбран сплав $Al-4\%Ca-1\%Mn-0,4\%Zr-0,3\%Fe-0,3\%Si$. Горячую прокатку этого сплава проводили при $450\text{ }^\circ\text{C}$, степень деформации составила 87 %. Твердость в процессе прокатки повысилась с 63 НВ до 75 НВ, следовательно, структура после прокатки не рекристаллизованная или не полностью рекристаллизованная. Прочностные свойства: $\sigma_{\text{в}} = 270-280\text{ МПа}$, $\delta = 3 - 5\%$. После горячей прокатки образцы отжигали при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, а затем прокатывали в холодную. Степень деформации при этом составила 65 %, сразу после холодной прокатки $\sigma_{\text{в}} = 280-290\text{ МПа}$, $\delta = 0,5\%$. Затем образцы отжигали при $350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Прочностные свойства отожженных после холодной прокатки образцов: $\sigma_{\text{в}} = 250-260\text{ МПа}$, $\delta = 8-9\%$. В случае сплава $Al-4\%Ca-1\%Mn-0,4\%Zr-0,3\%Fe-0,3\%Si$ также отмечено, что прочность поперечных образцов несколько больше прочности продольных. Поскольку это явление наблюдалось при испытании значительного количества образцов, требуются дополнительные исследования для объяснения этого факта.

6.2. Сплавы системы Al-Ca-Mg-Mn-Fe-Zr-Sc

В качестве базовой была выбрана композиция $Al-2,5\%Mg-1\%Mn-0,4\%Fe$, т.е. с средней (для сплавов типа АМг2) концентрация магния и близкой к предельной (для магналиев) концентрацией марганца. Последний элемент при кристаллизации способен входить в состав (Al) и при нагреве формировать вторичные выделения фазы Al_6Mn , Это позволяет повысить прочностные свойства листов в отожженном состоянии. Предельное содержание примеси железа в сплаве АМг2 составляет 0,4% [3].

Назначение добавки кальция связывание примеси железа в соединение $Al_{10}CaFe_2$, что должно положительно сказаться на механических свойствах. Кроме того, по данным работы [145] в железо в виде данного тройного соединения не оказывает отрицательного влияния на коррозионную стойкость алюминия. Согласно предварительным экспериментам введение до 2,5% Ca в сплав $Al-2,5\%Mg-1\%Mn-0,4\%Fe$ не приводит к появлению первичных кристаллов интерметаллидов. Именно это и определило выбор концентрации кальция.

Цирконий и скандий необходимы для упрочнения за счет формирования наночастиц $L1_2$, как было отмечено ранее, оптимальное сочетание упрочняющего эффекта и экономности легирования может быть реализовано при $\sim 0,1\%Sc$ и $0,2-0,25\%Zr$. Таким образом, был обоснован состав экспериментального сплава: $Al-2,5Ca-2,5\%Mg-1\%Mn-0,4\%Fe-0,1\%Sc-0,2\%Zr$ (далее $Al_{2,5}Ca_{2,5}Mg$).

Изучение проводили на слитках и листовом прокате. Горячую прокатку слитков проводили на двухвалковом стане ДУО210 при $400\text{ }^\circ\text{C}$. Перед деформационной обработкой слиток нагревали до заданной температуры и выдерживали в течение 1 часа. Поскольку температура полного растворения магния в (Al) для сплава $Al_{2,5}Ca_{2,5}Mg$ достаточно низкая (около $170\text{ }^\circ\text{C}$), то специальную операцию гомогенизационного отжига не проводили. В процессе прокатки были получены листы толщиной 2 мм (степень обжатия 80%). Холодную прокатку проводили на вальцах ВЭМ-3М до толщины 0,5 мм (степень обжатия 75%). Отжиг горячекатаных и холоднокатаных листов проводили в муфельной электрической печи SNOL.



Рисунок 6.2. Слиток и прокат экспериментального сплава $Al_{2,5}Mg_{2,5}Ca$.

Микроструктура сплава $Al_{2,5}Ca_{2,5}Mg$, приведенная на рисунке 6.3, показывает наличие эвтектических прожилок, которые располагаются по границам дендритных ячеек (Al) средний размер которых составляет около 50 мкм. По данным МРСА эти прожилки обогащены кальцием и железом. Магний и марганец находятся в основном в ячейках (Al), в то время как концентрации железа и кальция в них, как это и следовало ожидать, весьма малы. Первичные кристаллы фазы $Al_3(Zr,Sc)$ не были обнаружены, из чего следует, что цирконий и скандий находятся в (Al). Анализ состава (Al) подтвердил это.

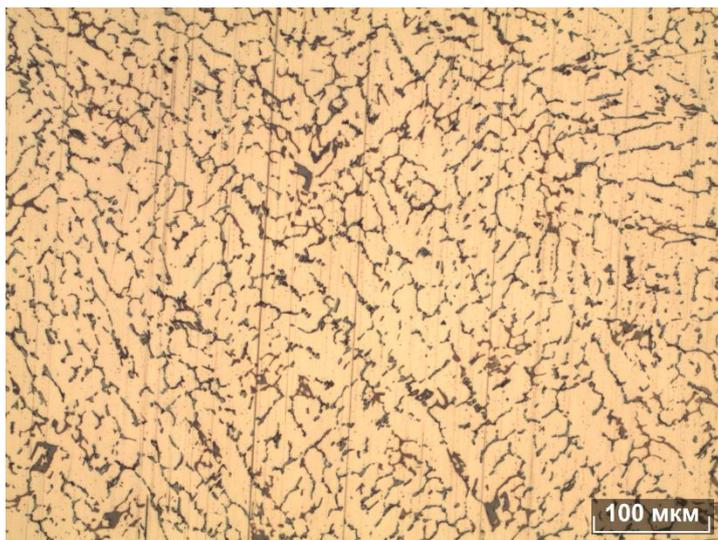


Рисунок 6.3. Микроструктура сплава $Al_{2,5}Ca_{2,5}Mg$ в литом состоянии, ОМ.

Экспериментальный сплав, несмотря на значительную долю фаз кристаллизационного происхождения (рис. 6.3) показал хорошую технологичность при горячей прокатке литого слитка, видимые дефекты не были выявлены (рис. 6.2). Прокатка привела к существенному улучшению микроструктуры, поскольку эвтектические включения, содержащие Fe и Ca, приобрели компактную форму, а их распределение стало более однородным (рис. 6.4). Состав алюминиевой матрицы при этом практически не изменился. Согласно данным МРСА она содержала большую часть марганца и практически все количество скандия и циркония (табл. 6.1). Однако в отличие от литого состояния в горячекатаных листах структура алюминиевой матрицы изменилась, поскольку в процессе предварительного нагрева и прокатки произошло образование вторичных выделений фаз $Al_3(Zr,Sc)$ и Al_6Mn , что отражено на рисунке 6.5. Размер первых не превышал 10 нм (рис. 6.5, а), что согласно оценочному расчету соответствует среднему расстоянию между ними около 100 нм. Марганец-содержащие частицы заметно крупнее (200-300 нм, см. рис. 6.5, б), что определяет их меньшую эффективность как антирекристаллизаторов [146].

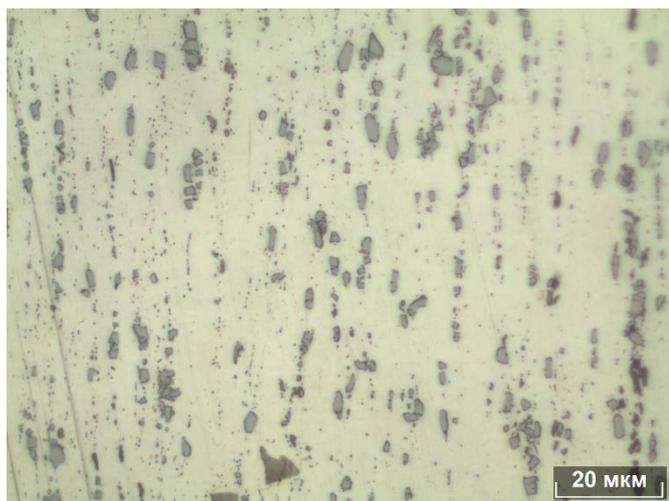
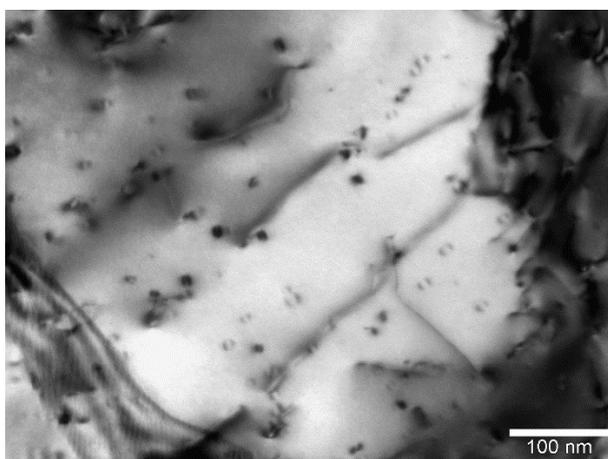


Рисунок 6.4. Микроструктура сплава $Al_{2,5}Ca_{2,5}Mg$ в горячекатаном состоянии, ОМ.



а



б

Рисунок 6.5. Вторичные выделения $Al_3(Zr,Sc)$ (а) и Al_6Mn (б) в сплаве $Al_{2,5}Ca_{2,5}Mg$ в горячекатаном состоянии, ПЭМ.

Таблица 6.1. Состав алюминиевой матрицы сплава $Al_{2,5}Ca_{2,5}Mg$ в горячекатаном состоянии.

Элементы	Mg	Si	Ca	Sc	Mn	Fe	Zr	Al
Масс.%	2,84	<0,01	0,05	0,09	0,71	0,06	0,33	95,92
Атом.%	3,17	<0,01	0,03	0,05	0,33	0,03	0,10	96,27

В результате горячей прокатки твердость сплава значительно повысилась (с 88 до 120 HV), что позволяло предположить достаточно высокие механические свойства. Испытания на растяжение подтвердили это предположение: значения σ_B и $\sigma_{0,2}$, приведенные в табл. 6.2, сопоставимы со свойствами термически упрочняемых среднепрочных сплавов типа АД35 и 1915 [3]. Последующий отжиг при 350 °C привел к

двукратному повышению пластичности при умеренном снижении прочностных свойств, которые значительно выше, чем у марочных алюминиево-магниевого сплавов.

Таблица 6.2. Механические свойства горячекатаных листов сплава Al₂,5Ca₂,5Mg.

Состояние	№ образца	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Горячекатаное (400 °С)	1	394	358	2,7
	2	387	351	3,2
	3	393	358	2,0
	Среднее	391±3	356±3	2,6±0,4
Отожженное (350 °С, 3 часа)	1	368	300	5,0
	2	366	301	5,3
	3	367	298	4,8
	Среднее	367±1	300±1	5,0±0,2

Экспериментальный сплав продемонстрировал достаточно высокую технологичность и при холодной прокатке (рис. 6.2). Благодаря значительному деформационному упрочнению твердость повысилась до 145 HV, а предел текучести до 450 МПа. Однако пластичность в холоднокатаном состоянии оказалась низкой (менее 0,5 %), что явилось причиной обоснования режима отжига. Первым шагом было определение термической стабильности нагартованного состояния. Для этого изучали влияния температуры отжига на твердость и микроструктуру холоднокатаных листов. Как видно из рисунка 6.6, с повышением температуры происходит плавное снижение твердости. При этом до 400 °С сохраняется нерекристаллизованная структура, что обусловлено высокой объемной долей вторичных алюминидов, как Al₃(Zr,Sc) (рис. 6.5, а), так и Al₆Mn (рис. 6.5, б). Полностью рекристаллизованная структуры выявляется после отжига при 500 °С, поэтому более высокая температура мало снижает твердость (рис. 6.6).

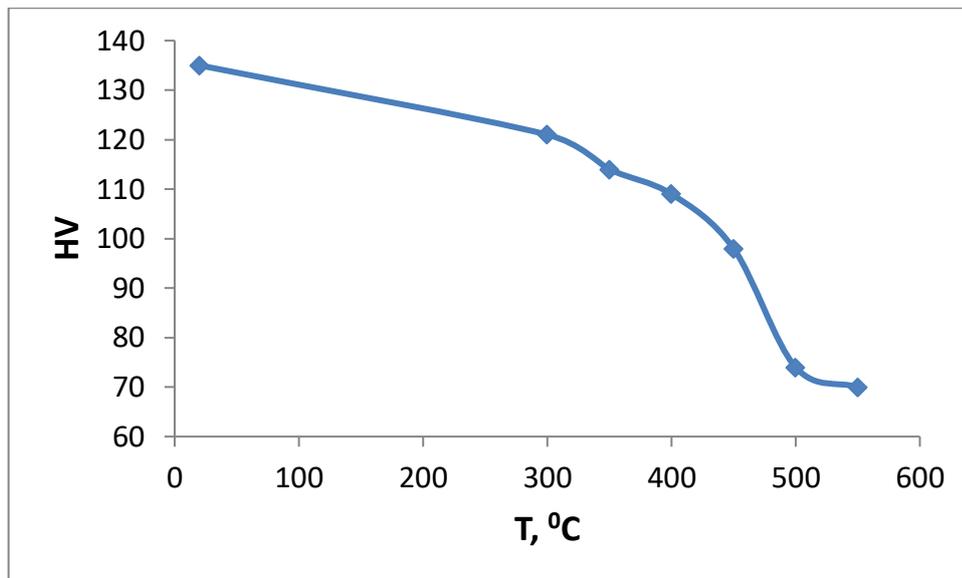


Рисунок 6.6. Влияние температуры отжига на твердость холоднокатаного листа сплава Al_{2,5}Ca_{2,5}Mg.

6.3 Сплавы системы Al-Ca-Zn-Mg

Провели исследования технологических и механических свойств сплава Al-10%Zn-3%Mg-3,5%Ca. Плоские отливки выбранного сплава с размерами 10x15x180мм отжигали при 500 °C в течение 3 ч (для сфероидизации эвтектических интерметаллидов), а затем деформировали при температуре 450°C. Задаваемое расстояние между валками от 13,2 до 2,4 мм. Толщина образца экспериментального сплава после прокатки 3,2 мм. Максимальная общая деформация составила 79%. Частицы фазы Al₄Ca равномерно распределены в твердом растворе на основе алюминия (Al). Твердость до прокатки составила (5/250) 122 НВ, а после прокатки 112 НВ.

Прочностные характеристики проката исследовали на образцах, вырезанных в продольном и поперечном направлениях после термической обработки по режиму: закалка 500 °C, 3 ч и искусственное старение при 170 °C, 3 ч (режим Т6). Свойства после прокатки: $\sigma_{\text{в}} = 353\text{-}361$ МПа, $\delta = 9\text{-}13$ %. Свойства после закалки: $\sigma_{\text{в}} = 395$ МПа, $\delta = 3$ %. Свойства после закалки и искусственного старения (Т6): $\sigma_{\text{в}} = 460\text{-}580$ МПа, $\delta = 2\text{-}3$ %. Горячекатаные образцы сплава Al-3,5%Ca-10%Zn-3%Mg отжигали при температуре 400 °C в течение 1 ч, а затем подвергали холодной прокатке на вальцах электромеханических со смазочной системой ВЭМ-ЗСМ. Общая деформация в процессе холодной прокатки до разрушения составила около 65 %. Фотографии листов показаны рисунке 6.7. После холодной прокатки сплав нагревали под закалку до 450 °C, выдерживали в течение 0,6 ч и охлаждали в воде. Температура старения варьировалась:

120°C, 140°C, 160°C, 170°C, 180°C, 200°C. Время выдержки на каждой ступени старения составляло 3 ч. После термической обработки из листовых полуфабрикатов вырезали образцы для испытаний на растяжение. Максимальная прочность достигается после старения при температуре 180 °С. После термообработки по режиму Т6 экспериментальный сплав по прочности не уступает известному промышленному сплаву В95.

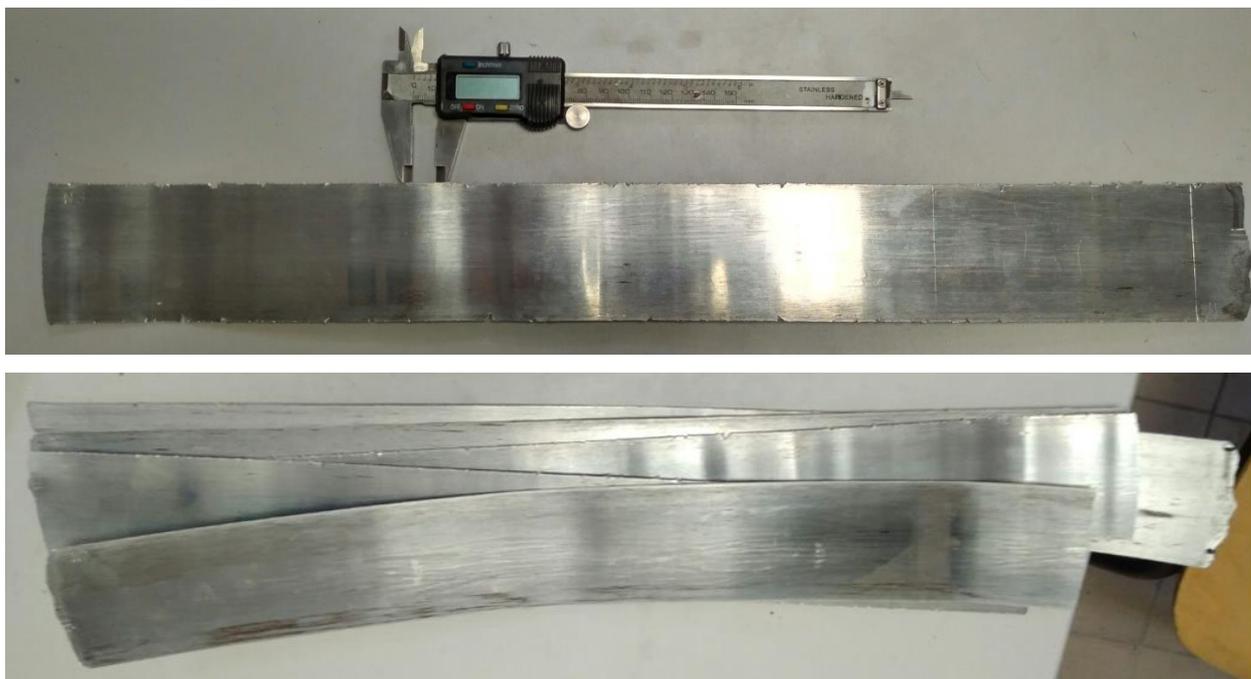


Рисунок 6.7. Фотографии полученных полуфабрикатов (листов) из сплава Al-3,5%Ca-10%Zn-3%Mg.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6

1. Сплавы системы Al – Ca – Mn – Fe – Si – Zr – Sc демонстрируют высокую технологичность, как при горячей, так и при холодной прокатке, при этом структура сплавов данной системы настолько дисперсна, что сфероидизация интерметаллидов перед горячей прокаткой в интервале температур 350-500 °С не обязательна. Упрочнение сплавов достигается за счет образования в структуре метастабильных выделений фазы Al₃(Zr, Sc). Прочность поперечных образцов более высокая по сравнению с долевыми. После горячей прокатки механические свойства сплава Al-4%Ca-1%Mn-0,4%Zr находятся на уровне $\sigma_{\text{в}} = 260\text{-}280$ МПа, $\delta = 13$ %, а после холодной $\sigma_{\text{в}} = 260\text{-}290$ МПа, $\delta = 4\text{-}7$ %.

2. Показано, что введение в базовый сплав Al-2,5%Mg-1%Mn-0,4%Fe (масс.%) добавок кальция, скандия и циркония (в количествах около 2,5 %, 0,1 % и 0,2 % соответственно) позволяет повысить прочность при сохранении высокой деформационной технологичности. На примере сплава Al-2,5Ca-2,5%Mg-1%Mn-0,4%Fe-0,1%Sc-0,2%Zr продемонстрирована принципиальная возможность получения из литых (негомогенизированных слитков) слитков листового проката с свойствами термически упрочняемых сплавов типа АД35 и 1915 без использования закалки.

3. Сплавы системы Al-Ca-Zn-Mg требуют предварительного отжига при 500 °С в течение 3 ч для сфероидизации эвтектических интерметаллидов. При температуре прокатки 450 °С и максимальной общей деформацией 79 % в образцах из сплава Al-10%Zn-3%Mg-3,5%Ca наблюдается рекристаллизованная структура с равномерно распределенными частицами фазы Al₄Ca в твердом растворе на основе алюминия. После закалки и искусственного старения механические свойства указанного сплава находятся на уровне $\sigma_{\text{в}} = 460\text{-}580$ МПа, $\delta = 2\text{-}3$ %. Общая деформация в процессе холодной прокатки до разрушения горячекатаного образца из сплава Al-10%Zn-3%Mg-3,5%Ca составила около 65 %, при этом максимальное упрочнение достигается после термической обработки по режиму Т6 (закалка и старение), после которой его свойства не уступают свойствам сплава В95.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. С использованием экспериментальных (ОМ, СЭМ, ПЭМ, ДСК, МРСА и др.) и расчетных (Thermo-Calc) методов построены фрагменты фазовых диаграмм многокомпонентных систем Al – Ca – (Fe, Si, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Sc, Zr) в области алюминиевого угла, включая проекции ликвидус, политермические и изотермические сечения. В большинстве систем обнаружены тройные алюминиды типа (Al,Ca,X), что обуславливает их достаточно сложное строение.

2. Спрогнозировано строение фазовой диаграммы Al – Ca – Fe – Si, согласно которому в равновесии с алюминиевым твердым раствором могут находиться 3 кальций-содержащие фазы, в том числе ранее неизвестное тройное соединение, состав которого отвечает формуле $Al_{10}CaFe_2$. Установлено, что в данной системе имеется неинвариантная эвтектическая реакция $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_2CaSi_2 + Al_{10}FeSi_2$ при 611 °С. Четверная эвтектика характеризуется высокодисперсным строением, что позволяет рассматривать железо и кремний в качестве легирующих элементов.

3. На примере экспериментальных сплавов Al_6Ca_1Fe и $Al_6Ca_1Fe_{0.6}Si$, содержащих более 20 об.% интерметаллидных фаз, показано, что сплавы на основе алюминиево-кальциевой эвтектики могут обладать высокой технологичностью при литье под давлением превосходить по механическим свойствам эвтектические силумины.

4. На примере системы Al – Ca – Mn(Fe,Si) обоснована возможность создания высокотехнологичных литейных и деформируемых сплавов, что обусловлено сочетанием узкого интервала кристаллизации и дисперсного строения Ca-содержащей эвтектики.

5. Показано, что в многокомпонентных сплавах на основе кальций-содержащих эвтектик можно добиться существенного упрочнения за счет Zr- и Sc-содержащих наночастиц фазы L_{12} без использования закалки. Наилучшее сочетание эффекта дисперсионного упрочнения, технологичности и экономности легирования может быть достигнуто при ~0,1 % Sc и 0,2 – 0,25 % Zr. Предложены режимы упрочняющего отжига многокомпонентных алюминиево-кальциевых сплавов, содержащих добавки Zr и Sc.

6. Показано, что высокопрочные сплавы нового поколения на основе системы Al – Zn – Mg – Ca могут быть получены с использованием традиционных технологий литья и обработки давлением. Это обусловлено положительным влиянием кальций-содержащей эвтектики на литейные свойства (жидкотекучесть и горячеломкость) и способностью фазы $(Al,Zn)_4Ca$ к сфероидизации при отжиге, что улучшает технологичность при деформационной обработке.

7. Предложены составы и технологии получения коррозионностойких литейных сплавов на систем Al–Ca–Fe–Si и Al–Ca–Mn(Fe, Si, Zr, Sc), которые защищены патентами РФ. Для выплавки данных сплавов и получения из них фасонных отливок может быть использовано серийное оборудование. Данные сплавы пригодны для получения из них деформированных полуфабрикатов, в частности методами горячей и холодной прокатки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. ГОСТ 1583–93. Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия. — Введ. 1997–01–01.
2. ГОСТ 4784–97. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. — Введ. 2000–07–01.
3. Алиева С. Г., Альтман М. Б., Амбарцумян С. М. Промышленные алюминиевые сплавы : справочник. — М. : Metallurgia. 1984. — 528 с.
4. Альтман М. Б., Андреев Г. Н., Арбузов Ю. П. и др. Применение алюминиевых сплавов : справочник. — М. : Metallurgia, 1985. — 344 с.
5. Плавка и литье алюминиевых сплавов : справочник / под ред. В. И. Добаткина. — М. : Metallurgia, 1983. — 352 с.
6. Kaufman J. G., Rooy E. L. Aluminum alloy castings: properties, processes, and applications. — Materials Park : ASM International, 2004. — 340 p.
7. Zolotarevsky V. S., Belov N. A., Glazoff M. V. Casting aluminum alloys. — Elsevier Science, 2007. — 530 p.
8. Золоторевский В. С., Белов Н. А. Metallovedenie liteynykh aluminiyevykh spлавov. — М. : МИСиС, 2005. — 376 с.
9. Белов Н. А., Савченко С. В., Хван А. В. Фазовый состав и структура силуминов. — М. : МИСиС, 2007. — 284 с.
10. Белов Н. А., Савченко С. В., Белов В. Д. Атлас микроструктур промышленных силуминов. — М. : МИСиС, 2009. — 204 с.
11. Мондольфо Л. Ф. Структура и свойства сплавов ; пер. с англ. — М. : Metallurgia, 1979. — 640 с.
12. Белов Н. А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. — М. : МИСиС, 2010. — 511 с.
13. Philips H. W. L. Annotated Equilibrium Phase Diagrams of Some Aluminum Alloy Systems. — London : Institute of Metals, 1959.
- 14.. Белов Н. А. Анализ неравновесной кристаллизации доэвтектических силуминов с использованием многокомпонентных диаграмм состояния // Металлы. 1995. № 1. С. 44–51.
15. Диаграммы состояния металлических систем. - М.: ВИНТИ, Вып. 1955–1995 гг.
16. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. – М.: Машиностроение, 1996-2000 г.

17. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов: перевод с английского. – М.: Металлургия, 1970. т. 1 – 448 с., т. 2 – 445 с.
18. Mohamed A., Samuel F., Alkahtani S. Microstructure, tensile properties and fracture behavior of high temperature Al–Si–Mg–Cu cast alloys // *Materials Science and Engineering A*. – 2013. - vol.577. - p. 64-72.
19. Lijun Zhang, Yong Dua, Ingo Steinbach, Qing Chen, Baiyun Huang, Diffusivities of an Al–Fe–Ni melt and their effects on the microstructure during solidification // *Acta Materialia*. – 2010. - vol.58. - p. 3664–3675.
20. Хэтч Дж. Алюминий. Свойства и физическое металловедение: Перевод с английского. - М.: Металлургия, 1989.
21. Barlock J.G., Mondolfo L.F. // *Z. Metallkunde*, 1975, V.66, №10. – P. 605-611.
22. Пригунова А.Г., Белов Н.А. и др. Под ред. Тарана Ю.Н., Золоторевского В.С. Силумины: Атлас структур и фрактограмм: Справ.изд. – М.: МИСиС, 1996 – 175 с.
23. Belov N. A., Aksenov A. A., Eskin D. G. Iron in aluminum alloys: impurity and alloying element. — Taylor and Fransis, 2002. — 360 p.
24. Дриц М. Е., Бочвар Н. Р., Кадапер Э. С. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния : справочник. — М. : Наука, 1977. — 228 с.
25. Backerud L., Krol E., Tattinen J. Solidification Characteristics of Aluminum Alloys. V.2: Foundry Alloys, Des Plaines: AFS / SkanAluminium, 1990.
26. Захаров А.М. Диаграммы состояния четверных систем. М.: Металлургия, 1964. – 240 с.
27. Bo Lin, WeiWen Zhang, ZhaoHui Lou, DaTong Zhang, YuanYuan Li Comparative study on microstructures and mechanical properties of the heattreated Al–5.0Cu–0.6Mn–xFe alloys prepared by gravity die casting and squeeze casting // *Materials and Design*. – 2014. - vol.59. - p. 10–18.
28. Захаров А.М. Промышленные сплавы цветных металлов. Фазовый состав и структурные составляющие. - М.: Металлургия, 1980. – 256 с.
29. Колобнев И.Ф. Жаропрочность литейных алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1973. - 320 с.
30. Talamantes-Silvaa M., Rodríguezb A., Talamantes-Silvab J., Valtierab S., Rafael Colás Characterization of an Al–Cu cast alloy // *Materials Characterization*. – 2008. - vol.59. - pp. 1434–1439.
31. Белов Н.А. Фазовый состав алюминиевых сплавов. - М.: Издательский Дом МИСиС, 2009. – 392 с.

32. Belov N.A., Eskin, D.G., Aksenov A.A. *Multicomponent Phase Diagrams: Applications for Commercial Aluminum Alloys* // Elsevier. – 2005. – 414 p.
33. Mohammed, K.S., Naeem, H.T., Iskak, S.N. Study of the feasibility of producing Al–Ni intermetallic compounds by mechanical alloying. *Physics of Metals and Metallography* 117(8), 2016, pp. 795-804.
34. Muthaiah, V.M.S., Mula, S. Effect of zirconium on thermal stability of nanocrystalline aluminium alloy prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* 688, 2016, pp. 571-580.
35. Caballero, E.S., Cintas, J., Cuevas, F.G., Montes, J.M., Herrera-García, M. Improvement in the Mechanical Behavior of Mechanically Alloyed Aluminum Using Short-Time NH₃ Flow *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 47(12), 2016, pp. 6481-6486.
36. Makhlof, M.B., Bachaga, T., Sunol, J.J., Dammak, M., Khitouni, M. Synthesis and characterization of nanocrystalline Al-20 at. % Cu powders produced by mechanical alloying. *Metals* 6(7), 2016, 145 p.
37. Chaubey, A.K., Scudino, S., Mukhopadhyay, N.K., Eckert, J. Processing, microstructure and mechanical properties of Al-based metal matrix composites reinforced with mechanically alloyed particles. *Journal of Materials Research* Volume 31, Issue 9, 14 May 2016, pp. 1229-1236.
38. Cintas, J., Cuevas, F.G., Montes, J.M., Herrera, E.J. Microstructural control of sintered mechanically alloyed Al-1%Ni material. *Scripta Materialia*. Volume 52, Issue 5, March 2005, pp. 341-345.
39. Kubota, M. Enhanced hardness of pure aluminum powder by mechanical milling and heating. *Keikinzoku/Journal of Japan Institute of Light Metals*. Volume 62, Issue 11, 2012, pp. 419-423.
40. Mahdi, A.S., Mustapa, M.S., Lajis, M.A., Rashid, M.W.A. Effect of compaction pressure on mechanical properties of aluminium particle sizes AA6061al alloy through powder metallurgical process. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences* 11(8), 2016, pp. 5155-5160.
41. Lang, L., Wang, G., Huang, X., Yu, S., Bu, G. Effect of powder size on microstructure and properties of 2A12 aluminium alloy prepared by hot isostatic pressing. *Fenmo Yejin Cailiao Kexue yu Gongcheng/Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy* 21(1), 2016, pp. 85-94.
42. Chen, L., Wang, L., Wang, L., Liang, X., Zhang, S. Effect of copper content on the

- properties of powder metallurgy Al-Cu-Mg-Si alloy. *Fenmo Yejin Cailiao Kexue yu Gongcheng/Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy* 21(6), 2016, pp. 917-923.
43. Yildirim, M., Özyürek, D., Gürü, M. The Effects of Precipitate Size on the Hardness and Wear Behaviors of Aged 7075 Aluminum Alloys Produced by Powder Metallurgy Route. *Arabian Journal for Science and Engineering* 41(11), 2016, pp. 4273-4281.
 44. Guo, Z., Ma, D., Yuan, X., Dong, X. Effect of Mg addition on the foaming behaviour of AlSi7 based alloy prepared by powder metallurgy method. *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Metal Materials and Engineering* Volume 45, Issue 12, 1 December 2016, pp. 3068-3073.
 45. Chen, L., Wang, L., Wang, L., Liang, X., Zhang, S. Effect of copper content on the properties of powder metallurgy Al-Cu-Mg-Si alloy. *Fenmo Yejin Cailiao Kexue yu Gongcheng/Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy* Volume 21, Issue 6, 1 December 2016, pp. 917-923.
 46. Gökçe, A., Findik, F., Kurt, A.O. Sintering and aging behaviours of Al₄CuXMg PM alloy. *Canadian Metallurgical Quarterly* Volume 55, Issue 4, 1 October 2016, pp. 391-401.
 47. Pribytkov, G.A., Firsina, I.A. Structure, physical and mechanical properties, and fracture of hot consolidate Al-Ti, Al-Ti-Si powder composites. *Inorganic Materials: Applied Research*. Volume 7, Issue 2, 1 March 2016, Pp. 244-250.
 48. Huo, S., Mais, B., Gradl, J. Processing characteristics of alumix PM aluminum alloys. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 2012, Proceedings of the 2012 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, PowderMet 2012*, pp. 7143-7154.
 49. Добаткин В.И., Елагин В.И., Федоров В.М. Быстрозакристаллизованные алюминиевые сплавы. – М.: ВИЛС. 1995. – 341 с.
 50. Добаткин В.И., Федоров В.М., Бондарев Б.И. и др. Гранулируемые алюминиевые сплавы с высоким содержанием переходных металлов. *Технология легких сплавов* №3, 2004, с. 22–29.
 51. Kubota, M. Properties of pure aluminum fabricated through mechanical milling and spark plasma sintering process. *Keikinzo/Journal of Japan Institute of Light Metals* Volume 62, Issue 11, 2012, pp. 424-428.
 52. Belov N.A., Zolotarevskij V.S. and Luzgin D.V. Effect of heat treatment on the morphology of iron-bearing phases in aluminium alloys // *Journal of Advanced materials*.

1996. 3 (3), pp. 228–238.
53. Koutsoukis, T., Makhlof, M.M. Alternatives to the al-si eutectic system in aluminum casting alloys. *International Journal of Metalcasting*. Volume 10, Issue 3, July 2016, pp. 329-337.
 54. Hao, D., Hu, B., Zhang, K., Zhang, L., Du, Y. The quaternary Al-Fe-Ni-Si phase equilibria in Al-rich corner: Experimental measurement and thermodynamic modeling. *Journal of Materials Science*. Volume 49, Issue 3, February 2014, pp. 1157-1169.
 55. Raghavan, V. Al-Fe-Ni-Ti (Aluminum-Iron-Nickel-Titanium) *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2012, pp. 1-2.
 56. Goto, Sh., Aso, S., Komathsu, Y., Belov, N.A., Zolotarevsky, V.S. Strength of eutectic alloys of the Al-Ce-Ni system. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenij. Tsvetnaya Metallurgiya*, Issue 5, 2005, pp. 40-47.
 57. Belov, N.A., Naumova, E.S. Prospects for the design of structural cast eutectic Al-Ce-Ni alloys. *Russian Metallurgy (Metally)* Issue 6, 1996, pp. 130-136.
 58. Belov, N.A., Naumova, E.A., Eskin, D.G. Casting alloys of the Al-Ce-Ni system: Microstructural approach to alloy design *Materials Science and Engineering A*. Volume 271, Issue 1-2, 1 November 1999, pp. 134-142.
 59. Tang, C., Du, Y., Zhou, H. The phase equilibria of the Al-Ce-Ni system at 500 °C *Journal of Alloys and Compounds*. Volume 470, Issue 1-2, 20 February 2009, pp. 222-227.
 60. Raghavan, V. Al-Ce-Ni (Aluminum-Cerium-Nickel) *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. Volume 30, Issue 3, June 2009, pp. 265-267.
 61. Хван А.В. Оптимизация фазового состава высокотехнологичных алюминиевых сплавов с композитной структурой на основе Ce- и Ca-содержащих эвтектик: диссертация кандидата технических наук: 05.16.01 - Москва, 2008. - 121 с
 62. Belov, N.A., Khvan, A.V. The ternary Al-Ce-Cu phase diagram in the aluminum-rich corner *Acta Materialia*. Volume 55, Issue 16, September 2007, pp. 5473-5482.
 63. Belov, N.A., Khvan, A.V. Structure and phase composition of alloys of the Al-Ce-Cu system in the region of the Al-Al₈CeCu₄ quasi-binary join *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. Volume 48, Issue 1, 2007, pp. 45-50.
 64. Bo, H., Jin, S., Zhang, L.G., Chen, X.M., Chen, H.M., Liu, L.B., Zheng, F., Jin, Z.P. Thermodynamic assessment of Al-Ce-Cu system *Journal of Alloys and Compounds*. Volume 484, Issue 1-2, 18 September 2009, pp. 286-295.
 65. Raghavan, V. Al-Ce-Cu (aluminum-cerium-copper) *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. Volume 31, Issue 3, June 2010, pp. 275-278.

66. Jiang, B., Zhou, G., Dai, J., Xia, X., Wan, Y., Pan, F. Effect of second phases on microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-Ca-Sn magnesium alloy. *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Metal Materials and Engineering*. Volume 43, Issue 10, 1 October 2014, pp. 2445-2449.
67. Ozturk, K., Zhong, Y., Liu, Z.-K., Luo, A.A. Computational Thermodynamics and Experimental Investigation of Mg-Al-Ca Alloys. *Essential Readings in Magnesium Technology*. March 03, 2014, pp. 415-419.
68. Koo, S.M., Jeong, H.-G., Kim, T.-S., Kim, H.S. A study on microstructural change and properties of Mg-1.4 wt%Ca-xwt%Zn alloys by two-step solid solution and aging treatment. *Journal of Korean Institute of Metals and Materials*. Volume 53, Issue 9, 1 September 2015, pp. 670-680.
69. Li, X., Jiang, B., Yang, H., Xia, X.S., Dai, J.H., Pan, F.S. Solid-liquid diffusion and phase growth kinetics in Mg-Ca binary system. *Materials Science Forum*. Volume 816, 2015, pp. 418-423.
70. Zander, D., Zumdick, N.A. Influence of Ca and Zn on the microstructure and corrosion of biodegradable Mg-Ca-Zn alloys. *Corrosion Science*. Volume 93, 1 April 2015, pp. 222-233.
71. Zuo, Y.B., Fu, X., Mou, D., Zhu, Q.F., Li, L., Cui, J.Z. Study on the role of Ca in the grain refinement of Mg-Ca binary alloys. *Materials Research Innovations*. Volume 19, 1 April 2015, pp. S194-S197.
72. Istrate, B., Crimu, C.-I., Munteanu, C. Microstructural analysis of Mg-Ca and Mg-Si-Ca biodegradable alloys. *International Journal of Modern Manufacturing Technologies*. Volume 7, Issue 1, 2015, pp. 36-41.
73. Pan, H., Qin, G., Ren, Y., Wang, L., Sun, S., Meng, X. Achieving high strength in indirectly-extruded binary Mg-Ca alloy containing Guinier-Preston zones. *Journal of Alloys and Compounds/* Volume 630, 5 May 2015, pp. 272-276.
74. Hou, R.-Q., Ye, C.-Q., Chen, C.-D., Dong, S.-G., Lv, M.-Q., Zhang, S., Pan, J.-S., Song, G.-L., Lin, C.-J. Localized corrosion of binary Mg-Ca alloy in 0.9 wt% sodium chloride solution. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. Volume 29, Issue 1, January 2016, pp. 46-57.
75. Nam, N.D. Role of zinc in enhancing the corrosion resistance of Mg-5Ca alloys. *Journal of the Electrochemical Society*. Volume 163, Issue 3, 2016, pp. C76-C84.
76. Wei, Y.K., Zhang, H.B., Qiao, Y., Guo, P.Q. Research on the preparation and cutting experiment of magnesium-calcium alloy. *Materials Science Forum*. Volume 861, 2016,

- pp. 97-101.
77. Singh, A., Dudekula, A.B., Ikeo, N., Somekawa, H., Mukai, T. Lattice ordering and microstructure of ultra-high strength Mg-Ca-Zn alloys. *Magnesium Technology*. Volume 2016-January, 2016, pp. 83-88.
 78. Kono, N., Tsuchida, Y., Muromachi, S., Watanabe, H. Study of the Al-Ca-Zn ternary phase diagram. *Journal of Japan Institute of Light Metals*. Volume 35, Issue 10, 1985, pp. 574-580.
 79. Perez-Prado M.T., Cristina M.C., Ruano O.A., Gonza G. Microstructural evolution of annealed Al-5%Ca-5% Zn sheet alloy, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 1313-1318.
 80. Ganiev I.N., Shukroev M.S., Nazarov Kh.M. Effect of phase composition on the electrochemical behavior of aluminum–zinc–calcium alloys. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 68 (10) (1995), pp. 1646–1649.
 81. Kevorkov D., Schmid-Fetzer R. The Al–Ca system, Part 1; experimental investigation of phase equilibria and crystal structures. *Zeitschrift fur Metallkunde*, 92 (2001), pp. 946–952.
 82. Ильенко В.М. Сверхпластичность эвтектических сплавов на основе системы алюминий-кальций и разработка материалов для сверхпластической формовки, дис. канд. тех. наук -М., 1985г.
 83. Белов Н.А., Наумова Е. А., Акопян Т. К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. Москва: Руда и Металлы, 2016.
 84. Roynet, N.Ryum. Scandium in aluminum alloys. *International Materials Reviews* 2005, vol.50 no.1.
 85. Marquis E.A., Seidman D.N. Nanoscale structural evolution of Al₃Sc precipitates in Al (Sc) alloys *Acta mater.* 49(2001) 1909–1919.
 86. Seidman D.N., Marquis E.A., Dunand D.C. Precipitation strengthening at ambient and elevated temperatures of heat-treatable Al(Sc) alloys. *Acta materialia* 50 (2002) 4021–4035.
 87. Costa S., Puga H., Barbosa J., Pinto A.M.P. The effect of Sc additions on the microstructure and age hardening behaviour of as cast Al–Sc alloys, *Materials and Design* 42 (2012) 347–352.
 88. Filatov Yu.A., Yelagin V.I., Zakharov V.V. New Al-Mg-Sc alloys. II, *Materials Science and Engineering*, A280 (2000) 97-101.
 89. Zhang, W., Liu, Y., Yang, J., Dang, J., Xu, H., Du, Z. Effects of Sc content on the microstructure of As-Cast Al-7 wt.% Si alloys. *Materials Characterization*. Volume 66,

April 2012, pp. 104-110.

90. Zhao, B., Li, P., Xu, J., Xue, K.-M., Wu, Y.-C. Semi-solid material preparation and microstructure analysis for A356 alloy with a content of scandium. *Cailiao Rechuli Xuebao/Transactions of Materials and Heat Treatment*. Volume 36, 30 December 2015, pp. 23-28.
91. Xu, C., Xiao, W. , Zheng, R., Hanada, S., Yamagata, H., Ma, C. The synergic effects of Sc and Zr on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Mg alloy. *Materials and Design*. Volume 88, December 25, 2015, pp. 485-492.
92. Belov N.A., Alabin A.N. and Eskin D.G. Improving the Properties of Cold Rolled Al–6% Ni sheets by alloying and heat treatment // *Scripta Materialia*. 2004. V. 50/1. P. 89–94.
93. Lefebvre, W. ; Danoix, F.; Hallem, H.; Forbord, B.; A. Bostel, B.; Marthinsen, K. Precipitation kinetic of Al₃(Sc,Zr) dispersoids in aluminum. *Journal of Alloys and Compounds* 2009, 470, 107–110.
94. Fuller C.B., Seidman D.N. Temporal evolution of the nanostructure of Al(Sc,Zr) alloys: Part II-coarsening of Al₃(Sc_{1-x}Zr_x) precipitates, *Acta Materialia* 53 (2005) 5415–5428.
95. Lefebvre W., Danoix F., Hallem H., Forbord B., Bostel A., Marthinsen K. Precipitation kinetic of Al₃(Sc,Zr) dispersoids in aluminium, *Journal of Alloys and Compounds*. 470 (2009), pp. 107–110.
96. Fuller C.B., Seidman D.N. Temporal evolution of the nanostructure of Al(Sc,Zr) alloys: Part II-coarsening of Al₃(Sc_{1-x}Zr_x) precipitates, *Acta Materialia* 53 (2005), pp. 5415–5428.
97. Belov N.A., Alabin A.N., Eskin D.G., and Istomin-Kastrovskiy V.V. Optimization of Hardening of Al–Zr–Sc Casting Alloys, *Journal of Material Science*. 41 (2006), pp. 5890-5899
98. Knipling K.E., Karnesky R.A., Lee C.P., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al–0.1Sc, Al–0.1Zr and Al–0.1Sc–0.1Zr (at.%) alloys during isochronal ageing, *Acta Materialia* 58 (2010), pp. 5184–5195
99. N.A.Belov, A.N. Alabin, I.A.Matveeva, Optimization of Phase Composition of Al–Cu–Mn–Zr–Sc Alloys for Rolled Products without Requirement for Solution Treatment and Quenching, *Journal of Alloys and Compounds*, 583 (2014), pp. 206–213.
100. Booth-Morrison C., Seidman D. N., Dunand D.C. Effect of Er additions on ambient and high-temperature strength of precipitation-strengthened Al–Zr–Sc–Si alloys, *Acta Materialia*, 60 (2012), pp. 3643–3654.
101. Belov N.A., Alabin A.N., Matveeva I.A. “Optimization of Phase Composition of Al–Cu–

- Mn–Zr–Sc Alloys for Rolled Products without Requirement for Solution Treatment and Quenching”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.583 (2014), pp.206–213.
102. LI, B., PAN, Q.-L., CHEN, C.-P., YIN, Z.-M. Effect of aging time on precipitation behavior, mechanical and corrosion properties of a novel Al-Zn-Mg-Sc-Zr alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* Volume 26, Issue 9, September 2016, pp. 2263-2275.
 103. Huang, H., Jiang, F., Zhou, J., Wei, L., Qu, J., Liu, L. Effects of Al₃(Sc,Zr) and Shear Band Formation on the Tensile Properties and Fracture Behavior of Al-Mg-Sc-Zr Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*. Volume 24, Issue 11, 1 November 2015, pp. 4244-4252.
 104. Duan, Y.L., Xu, G.F., Peng, X.Y., Deng, Y., Li, Z., Yin, Z.M. Effect of Sc and Zr additions on grain stability and superplasticity of the simple thermal-mechanical processed Al-Zn-Mg alloy sheet. *Materials Science and Engineering A*. Volume 648, November 11, 2015, pp. 80-91.
 105. Наумова Е.А., Белов Н.А. «Влияние термообработки на структуру и упрочнение эвтектических сплавов на основе системы Al-Ca с добавкой скандия», *Новости материаловедения. Наука и техника*. 2016. № 1 (19). С. 3.
 106. Белов Н.А., Алабин А.Н. Перспективные алюминиевые сплавы с добавками циркония и скандия // *Цветные металлы*. 2007. № 2. с. 99–106.
 107. Белов Н. А., Шуркин П. К., Акопян Т. К. Структура и свойства деформированных полуфабрикатов из высокопрочного алюминиевого сплава системы Al – Zn – Mg – Ni – Fe. *Цветные металлы* выпуск 11 (887), ноябрь 2016.
 108. Belov, N.A. Aluminium Casting Alloys with High Content of Zirconium. *Materials Science Forum* 1996, 217-222, 293-298.
 109. N.A.Belov, E.A.Naumova, A.N.Alabin, I.A.Matveeva “Effect of Scandium on Structure and Hardening of Al–Ca Eutectic Alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol.646, P.741-747.
 110. Синявский В. С., Вальков В. Д., Будов Г. М. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1979. – 224 с.
 111. Синявский В. С., Вальков В. Д., Калинин В. Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1986. – 368 с.
 112. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 480 с.
 113. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Коррозия и коррозионностойкие сплавы. – М.:

- Металлургия, 1973. – 78 с.
114. Жук Н. П. Курс коррозии и защиты металлов. - М.: Metallurgy, 1968. – 407 с.
 115. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов. - М.: Metallurgy, 1969. – 448 с.
 116. Скорчеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1973. – 263 с.
 117. Кеше Г. Коррозия металлов. / Пер. с нем. М.: Metallurgy, 1984. – 400 с.
 118. Колотыркин Я. М. Металл и коррозия. – М.: Metallurgy, 1985. – 88с.
 119. Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И. В. Семеновой – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
 120. Lukas H., Suzana G. Computational Thermodynamics: The Calphad Method. Cambridge University Press, 2007.
 121. ГОСТ 11069-2001 Алюминий первичный. Марки. – Введ. 2003-01-01.
 122. ТУ 95.768-80 Кальций металлический. – Введ. 1981-01-01.
 123. ГОСТ Р 53777-2010 Лигатуры алюминиевые. Технические условия (с Изменением N 1). – Введ. 2010-07-01.
 124. ТУ 0752-003-17084679-2013.
 125. ГОСТ 2169-69 Кремний технический. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3). – Введ. 1970-07-01.
 126. ГОСТ 1583-93 Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия. – Введ. 1997-01-01.
 127. ГОСТ 859-2001 Медь. Марки. – Введ. 2002-03-01.
 128. ГОСТ 804-93 Магний первичный в чушках. Технические условия. - Введ. 1997-01-01.
 129. ГОСТ 3640-94 Цинк. Технические условия. - Введ. 1997-01-01.
 130. ГОСТ 849-2018 Никель первичный. Технические условия. - Введ. 2019-06-01.
 131. ТУ 0752-003-17084679-2013.
 132. Тигли графитосодержащие ТУ 1590-023-00221209-2009.
 133. ГОСТ 7727-81. Сплавы алюминиевые. Методы спектрального анализа. М.: Стандартинформ, 2015.
 134. ГОСТ 2789-73 Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики (с Изменениями N 1, 2). – Введ. 1975-01-01.
 135. ГОСТ 16438-70 Формы песчаная и металлическая для получения проб жидкотекучести металлов (с Изменениями N 1, 2). – Введ. 1972-01-01.
 136. ГОСТ 1497-84 (ИСО 6892-84, СТ СЭВ 471-88) Металлы. Методы испытаний на

- растяжение (с Изменениями N 1, 2, 3). – Введ. 1986-01-01.
137. ГОСТ 11701-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение тонких листов и лент (с Изменениями N 1, 2). – Введ. 1986-01-01.
 138. ГОСТ 9012-59 (ИСО 410-82, ИСО 6506-81) Металлы. Метод измерения твердости по Бринеллю (с Изменениями N 1, 2, 3, 4, 5). - Введ. 1960-01-01.
 139. ГОСТ 25281-82 Metallurgy порошковая. Метод определения плотности формовок (с Изменением N 1). - Введ. 1983-01-01.
 140. ГОСТ 27333-87 Контроль неразрушающий. Измерение удельной электрической проводимости цветных металлов вихретоковым методом. - Введ. 1988-07-01.
 141. Криштал М.М., Ясников И.С. Мир физики и техники. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения. М.: Техносфера, 2009 .
 142. Гусенко И.В. Методы исследования топологии поверхности пьезокерамики. – Ростов-на Дону: ЮФУ. 2008.
 143. Williams D. B., Carter C. B. Transmission Electron Microscopy. Huntsville AL: Springer. 2009.
 144. Belov N. A., Naumova E. A., Akopyan T. K. Eutectic alloys based on the Al – Zn – Mg – Ca system: microstructure, phase composition and hardening // Materials Science and Technology. 2017. Vol. 33, Iss. 6. pp. 656–666.
 145. Волкова О. В., Дуб А. В., Ракоч А. Г., Гладкова А. А., Самошина М.Е. Склонность к питтинговой коррозии отливок из экспериментальных сплавов Al - 6%Ca, Al-1%Fe, Al-6%Ca-1%Fe и промышленного сплава АК12М2. Известия вузов. Цветная металлургия, 2017 №5, С 75-81.
 146. M. Vlach, I. Stulikova, B. Smola, J. Piesova, H. Cisarova, S. Danis, J. Plasek, R. Gemma, D. Tanprayoon, V. Neuber, Effect of cold rolling on precipitation processes in Al–Mn–Sc–Zr alloy, Materials Science and Engineering A., 2012, vol. 548, pp. 27–32

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2660492

Литейный алюминиево-кальциевый сплав

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Авторы: *Белов Николай Александрович (RU), Наумова Евгения Александровна (RU), Дорошенко Виталий Владимирович (RU)*

Заявка № 2017138380

Приоритет изобретения 03 ноября 2017 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 06 июля 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 03 ноября 2037 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

XXII Московский международный
Салон изобретений и инновационных технологий



«АРХИМЕД-2019»

ДИПЛОМ

Решением Международного Жюри
награждается

ЗОЛОТОЙ МЕДАЛЬЮ

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)
за разработку «Литейный алюминиево-кальциевый сплав»
(Белов Николай Александрович, Наумова Евгения
Александровна, Дорошенко Виталий Владимирович)

Председатель
Международного Жюри,
академик,
член президиума РАН

С.М. Алдошин

Президент Салона

Д.И. Зезюлин

Руководитель
Федеральной службы
по интеллектуальной
собственности

Г.П. Ивлиев

Россия, Москва, 26.03 – 29.03.2019 г.



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) **RU** (11) **2 672 653** (13) **C1**

(51) МПК
C22C 21/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C22C 21/00 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017139941, 16.11.2017
(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.11.2017
Дата регистрации:
16.11.2018
Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 16.11.2017
(45) Опубликовано: 16.11.2018 Бюл. № 32
Адрес для переписки:
119991, Москва, ГСП-1, В-49, Ленинский пр-кт,
4, НИТУ "МИСиС", отдел интеллектуальной
собственности

(72) Автор(ы):
Белов Николай Александрович (RU),
Наумова Евгения Александровна (RU),
Дорошенко Виталий Владимирович (RU)
(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Национальный
исследовательский технологический
университет "МИСиС" (RU)
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: WO 2017/077137 A2, 11.05.2017. CN
101519748 A, 02.09.2009. US 20150122378 A1,
07.05.2015. RU 2478131 C2, 27.03.2013.

(54) Коррозионностойкий литейный алюминиевый сплав

(57) Реферат:
Изобретение относится к области металлургии
материалов на основе алюминия и может быть
использовано для изготовления отливок,
предназначенных для получения деталей
ответственного назначения, работающих в
коррозионной среде при температурах до 300-
350°C. Литейный сплав на основе алюминия
содержит, мас. %: кальций 2,0-2,6, железо 0,3-0,5,
кремний 0,1-0,5, марганец 0,8-1,2, цирконий 0,2-
0,3, скандий 0,08-0,12, алюминий - остальное,
причем сплав содержит цирконий и скандий в
своей структуре в виде наночастиц фазы Al₃(Zr,
Sc) с кристаллической решеткой L1₂, имеющих
средний размер не более 20 нм. Сплав после
выдержки в водном растворе 3%NaCl+0,3%Н₂О₂

в течение до 3 суток включительно обладает
следующими свойствами на растяжение:
временное сопротивление (σ_B) не менее 240 МПа,
предел текучести ($\sigma_{0,2}$) не менее 160 МПа,
относительное удлинение (δ) - не менее 3%.
Техническим результатом изобретения является
создание нового экономнолегированного
коррозионностойкого алюминиевого сплава,
предназначенного для получения фасонных
отливок сложной формы и обладающего
высокими и стабильными механическими
свойствами, не требующего операции закалки в
ходе проведения термической обработки. 1 з.п.
ф-лы, 4 ил., 1 табл., 2 пр.

RU 2 672 653 C1

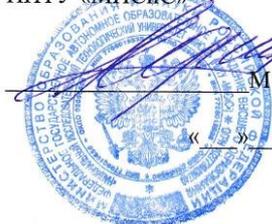
RU 2 672 653 C1

УТВЕРЖДАЮ

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям
НИТУ «МИСиС»

Проректор по учебной
и научной работе



М.Р. Филонов



Ю.М. Боровин

2017

» 2017

АКТ

о проведении опытного опробования технологии получения отливок методом литья под давлением из новых литейных коррозионностойких алюминиевых сплавов Al6Ca1Fe и Al6Ca1Fe0,6Si разработанных в НИТУ «МИСиС»

Настоящий АКТ составлен о том, что в результате выполнения совместной инициативной работы между НИТУ «МИСиС» и Московским Политехническим Университетом по опробованию технологии получения отливок способом литья под давлением из новых алюминиево-кальциевых сплавов Al6Ca1Fe и Al6Ca1Fe0,6Si (на основании Договора на выполнение работ по изготовлению образцов алюминиевых сплавов методом литья под давлением № Р316-2016/444 от 28 октября 2016 г.) были получены следующие результаты:

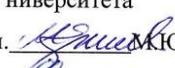
1. Составлены технологические рекомендации на производство отливок из новых литейных алюминиево-кальциевых сплавов Al6Ca1Fe и Al6Ca1Fe0,6Si применительно к литейной машине модели 71108.
2. В лаборатории кафедры «Машины и технологии литейного производства» Московского Политехнического Университета получены партии отливок из сплавов Al6Ca1Fe и Al6Ca1Fe0,6Si в виде стандартных плоских образцов, предназначенных для испытания на растяжение.
3. В МИСиС исследована микроструктура и определены коррозионные и механические свойства (Приложения 1 и 2).
4. Сплавы Al6Ca1Fe и Al6Ca1Fe0,6Si показали высокие физико-механические и технологические свойства при литье под давлением. По сравнению с силумином АК12 – более высокий уровень прочностных характеристик и существенно более высокую коррозионную стойкость.

Приложения 1 и 2 на двух страницах.

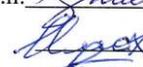
От НИТУ «МИСиС»

От Московского Политехнического
Университета

Профессор, д.т.н.  Н.А.Белов

Профессор, д.т.н.  А.Ю. Ершов

Докторант, к.т.н.  Е.А.Наумова

Доцент, к.т.н.  В.Д.Илюхин

Аспирант  В.В.Дорошенко

Магистрант  Д.Д. Ткачѐв


Ю.М. Боровин
31.10.17