

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

Васина Мария Анатольевна

ОБОСНОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ТЕПЛОСТОЙКИХ  
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ AL-CA-CE С  
УЛУЧШЕННЫМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

2.6.1 - Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент  
Наумова Евгения Александровна

Москва, 2023

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы

Год от года использование сплавов на основе алюминия возрастает во всех областях промышленности, что обусловлено совокупностью физических, механических и технологических свойств, а также относительно невысокой стоимостью этого металла и большим запасом в земной коре. В настоящее время эти сплавы остаются лидерами по использованию среди цветных металлов и вторыми после сталей наиболее применяемыми техническими сплавами. Основными областями, где применяются алюминиевые сплавы, являются: автомобилестроение (конструктивные элементы, панели и колеса из сплавов бxxx серии), авиастроение (конструкционные элементы самолетов из сплавов 7xxx серии, обшивка и отсеки для ракет из сплавов 2xxx серии), аэрокосмическая промышленность (сплавы 2xxx серии), электротехника и компьютерная индустрия (сплавы с редкоземельными металлами), упаковочная промышленность (сплавы 8xxx и 1xxx серии), строительство (сплавы 5xxx серии), а также растёт доля алюминиевых сплавов в морских перевозках и судостроении (сплавы серии 5xxx и 6xxx, обеспечивающие удовлетворительную прочность в сочетании с отличной коррозионной стойкостью).

В настоящее время самыми часто применяемыми алюминиевыми сплавами литейного назначения являются традиционные силумины, а также силумины с добавками магния и меди. Как видно, алюминий-кремниевые сплавы являются ключевыми в этой категории, в основном, благодаря их высокой жидкотекучести из-за большого количества эвтектики. Легирование таких сплавов Mg и Cu делает возможным упрочнение с помощью термической обработки (ТО): магний и медь при старении создают фазы-упрочнители  $Mg_2Si$  и  $CuAl_2$ . Из недостатков таких сплавов можно отметить, что они могут быть использованы только при температуре до 200 °С, так как при более высокой температуре эти фазы быстро укрупняются, а жаропрочность снижается. Из широко используемых деформируемых сплавов можно выделить алюминиевые с добавкой меди. Эти сплавы сочетают в себе прочность и термостойкость, но и у них есть недостаток: пониженное сопротивление коррозии. Гранулируемые алюминиевые сплавы, легированные переходными металлами, позволяют получать сплавы, обладающие жаропрочностью, хорошей стойкостью к коррозии и свариваемостью, но технология производства таких сплавов более трудоёмкая и требует не только высокой культуры производства, но дополнительного оборудования по сравнению с получением сплавов традиционными методами. Также стоит отметить, что технологический цикл производства изделий из

вышеперечисленных сплавов за счет термообработки довольно долго. Как следствие, такие сплавы уже не в полной мере способны удовлетворить все возрастающие требования по сочетанию прочности, коррозионностойкости и теплостойкости. Современная техника и быстроменяющиеся технологии ставят всё большие вызовы перед инженерами, и, поэтому в последние годы внимание исследователей было сконцентрировано на новых системах легирования.

Алюминий формирует с большинством легирующих элементов эвтектические системы. Легирование никелем, церием и другими редкоземельными металлами (РЗМ) может обеспечить более высокую теплостойкость в сочетании с хорошей технологичностью при литье. Эти элементы почти не поддаются растворению в алюминиевом твёрдом растворе, а формируют высокодисперсные эвтектические структуры при сравнительно невысоком своем содержании в сплаве. Например, эвтектика в системе Al-Ni образуется при 6%Ni, поэтому ещё в 90-е годы XX века на основе алюминиево-никелевой системы были созданы сплавы, сочетающие в себе высокую прочность при комнатной и повышенной температурах. Было показано, что при содержании никеля 6 % и температуре 640 °C образуется намного более дисперсная эвтектика [(Al)+Al<sub>3</sub>Ni], чем алюминиево-кремниевая, а в процессе отжига фаза Al<sub>3</sub>Ni достаточно быстро приобретает форму округлых частиц, равномерно распределенных в алюминиевой матрице. Данные сплавы являются не только теплостойкими, но прочными, пластичными и технологичными при литье, а также из них можно получить деформированные полуфабрикаты. Известно, что структура тройной эвтектики более дисперсная, чем у двойной. Поэтому были исследованы несколько жаропрочных композиций системы Al-Ce-Ni, которые в своей структуре содержали именно тройную эвтектику. По комбинации механических и литейных свойств при различных температурах эти сплавы показывают лучшие свойства, чем такие марочные жаропрочные литейные сплавы, как АК12ММгН (АЛ30), АМ5 (АЛ19), АЦр1У. Но внедрение данных сплавов в массовое производство может быть затруднено из-за высокой стоимости никеля и церия.

Последние годы в НИТУ МИСИС было проведено достаточно много исследований алюминиевых сплавов с добавками кальция, которые показали себя достойными конкурентами силуминам. Диаграмма состояния Al-Ca также, как и Al-Si, является эвтектической, а структура эвтектики [(Al)+Al<sub>4</sub>Ca] дисперснее, чем алюминиево-кремниевая [(Al)+Si] и сопоставима с алюминиево-никелевой. Высокие литейные свойства эвтектических сплавов на основе алюминия с добавкой кальция предполагают возможность их использования в аддитивных технологиях. Добавление цинка и магния в сплавы данной системы приводит к значительному увеличению их прочностных свойств после закалки и

старения, а легирование марганцем, скандием и цирконием позволяет достигать значительного упрочнения без использования операции закалки.

В данной работе исследованы алюминиевые сплавы с кальцием и церием, дополнительно легированные никелем и цинком, с целью поиска новых теплостойких, коррозионностойких, износостойких высокотехнологичных композиций. Известно, что эвтектические сплавы обладают высокими литейными свойствами, а при наличии также высоких механических характеристик и теплостойкости могут стать перспективными материалами, получаемыми методами аддитивных технологий типа селективного лазерного плавления (SLM).

С помощью технологии селективного лазерного плавления уже сейчас можно производить уникальные сложнопрофильные изделия без использования механической обработки и дорогой оснастки, поэтому прикладное значение использования новых сплавов может быть очень велико. Аддитивное производство предпочтительнее традиционного при изготовлении единичных изделий и мелких партий уникальных деталей, когда стоимость станочной обработки высока либо она в принципе невозможна.

Учитывая вышесказанное, является актуальным создание новых теплостойких перспективных композиций на основе алюминиево-кальциевой системы с оптимальным комплексом технологических и прочностных свойств, которые в перспективе могут быть использованы в аддитивном производстве. Также создание таких материалов существенно расширит уже имеющуюся базу знаний по высокотехнологичным композиционным сплавам.

### **Цель работы:**

Анализ фазового состава, структуры и свойств алюминиевых сплавов, содержащих кальций в качестве основного элемента, и легированных дополнительными элементами, такими как: церий, никель, цинк, хром, цирконий, марганец для создания новых перспективных теплостойких сплавов и получения изделий из них с помощью различных технологий.

Из цели работы были выделены следующие задачи:

1. С использованием методов моделирования и расчёта, а также экспериментальных методик выполнить качественное и количественное исследование структуры и фазового состава алюминиево-кальциевых сплавов с дополнительными легирующими элементами (Ce, Ni, Zr, Zn, Sc, Cr).
2. Проанализировать изменения структуры и свойств сплавов обозначенных систем в процессе литья, термической и деформационной обработки.

3. Проанализировать влияние легирующих элементов в обозначенных сплавах с добавками Cr, Zr, Sc и Mn.
4. Провести сравнительный анализ механических и литейных свойств новых сплавов с известными промышленными сплавами.
5. Обосновать выбор составов литейных и деформируемых высокотехнологичных сплавов, обладающих повышенной термостойкостью.

### **Научная новизна**

1. Спрогнозировано строение элементов диаграмм состояния Al-Ca-Ce, Al-Ca-Ce-Zn, Al-Ca-Ce-Ni в области алюминиевого угла на основании данных расчётов и экспериментов. Впервые установлена взаимная растворимость кальция и церия в фазах  $Al_{11}Ce_3$  и  $Al_4Ca$ , соответственно, а также растворимость цинка в фазе  $Al_{11}Ce_3$ . Определено, что хром в алюминиево-кальциевых сплавах образует тройное соединение  $Al_{11}CaCr_2$ .
2. Установлено, что алюминиево-кальциевые сплавы с добавками церия, никеля и марганца демонстрируют литейные свойства на уровне силуминов.
3. Установлено, что из выбранных сплавов возможно получать качественные деформированные полуфабрикаты, в частности листовые горячекатаные образцы с обжатием не менее 70%, имеющие прочностные свойства на уровне среднепрочных алюминиевых сплавов.
4. Установлено, что выбранные композиции на основе исследованных систем демонстрируют повышенные прочностные характеристики в процессе испытаний на сжатие при температуре 300 °С по сравнению с марочным силумином АК12М2.
5. Установлено, что исследованные алюминиевые сплавы, содержащие кальций и церий в качестве основных элементов, имеют высокую коррозионную стойкость в литом состоянии, но дополнительное легирование магнием и цинком снижает коррозионную стойкость.
6. Показана перспективность использования эвтектических сплавов Al-8 %Ca, Al-10 %La, Al-10 %Ce и Al-6 %Ni для аддитивных технологий благодаря их узкому интервалу кристаллизации и формированию ультрадисперсной структуры при лазерном воздействии.

### **Практическая значимость**

1. Предложены перспективные композиции, которые могут быть применены в качестве литейных теплостойких алюминиевых сплавов и использованы для получения фасонных отливок: Al-5Ca-3Ce, Al-3Ca-3Ce-1Mn и Al-3Ca-4Ce-2Ni.
2. Предложены перспективные композиции, которые могут быть применены в качестве деформируемых теплостойких сплавов по технологии, не требующей закалки и гомогенизации: Al-1Ca-1Ce-0,2Zr-0,1Sc, Al-4Ca-3Ce-4Zn, Al-6Ca-2Ce-3Ni, Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr.
3. Полученные сведения о структуре и свойствах бинарных эвтектических сплавов после лазерного воздействия моделируют процессы формирования изделий методами аддитивных технологий и служат исходными данными для выбора оптимальных режимов.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Фазовый алюминиевых сплавов, содержащих кальций в качестве основного элемента, и легированных дополнительными элементами (церий, никель, цинк), в зависимости от характера кристаллизации.
2. Формирование структуры алюминиевых сплавов, содержащих кальций в качестве основного элемента, и легированных дополнительными элементами (церий, никель, цинк), в процессе литья, термической и деформационной обработки.
3. Распределение легирующих элементов в алюминиевой матрице и эвтектических интерметаллидных фазах, влияние взаимной растворимости легирующих элементов на механические свойства структурных составляющих экспериментальных сплавов.
4. Возможность дополнительного увеличения прочности алюминиевой матрицы в выбранных составах сплавов систем Al-Ca-Ce, Al-Ca-Ce-Ni.
5. Сравнительный анализ прочностных свойств при комнатной и более высоких температурах, а также литейных свойств экспериментальных сплавов и промышленного силумина.
6. Эволюция структуры и свойств бинарных сплавов Al-8 %Ca, Al-10 %La, Al-10 %Ce и Al-6 %Ni эвтектического состава в процессе лазерного воздействия.

### **Апробация работы**

Принципиальные положения и результаты данной работы были продемонстрированы на конференциях: VI Международная научно-практическая конференция молодых учёных и студентов «Металлургия XXI столетия глазами молодых»,

26-27 мая 2020, г. Донецк, ДОННТУ; XVII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 10-13 ноября 2020, г. Москва, ИМЕТ РАН; VI междисциплинарный молодёжный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», 23-27 ноября 2020, г. Москва, ИМЕТ РАН; Международная научная конференция «Современные материалы и передовые производственные технологии (СМПТТ-2021)», 21-23 сентября 2021, г. С.-Петербург, СПбПУ; Актуальные вопросы прочности: LXIV Международная конференция, 04 апреля 2022, г. Екатеринбург, УГГУ; IV Международная школа-конференция «Перспективные высокоэнтропийные материалы», 26-30 октября 2022, г. Черногоровка; Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», 21-25 августа 2023, г. Минск.

### **Публикации**

По теме исследования было выпущено 6 работ в изданиях, входящих в базы данных научного цитирования Web of Science (Core Collection)/Scopus и перечень ВАК.

### **Достоверность научных результатов**

Достоверность и надёжность продемонстрированных результатов подтверждена достаточно хорошей корреляцией между результатами математического моделирования с использованием методик Calphad и экспериментальными данными, полученными с использованием современного оборудования на базе НИТУ МИСИС. Также на надёжность результатов указывает их повторяемость и соотносимость с данными из литературных источников, а также публикации в ведущих научных изданиях, входящих в базы данных научного цитирования и демонстрация на тематических международных и российских конференциях.

### **Личный вклад автора**

Диссертация представляет собой законченное научное исследование, в котором автор обобщает результаты своих личных и совместных исследований. Автор играет главную роль в получении, обработке экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов. Обсуждение и интерпретация результатов проводилась вместе с научным руководителем и соавторами публикаций. Автором работы были сформулированы основные положения и выводы диссертации.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертация содержит введение, шесть глав, общие выводы и список использованных источников из 179 работ и изложена на 152 страницах, содержит 113 рисунков, 2 формулы и 33 таблицы.

## **Основное содержание работы**

**В первой главе** было выполнено исследование современного рынка алюминиевых сплавов: для применения при повышенных температурах и в аддитивных технологиях. Обоснован выбор альтернативных систем легирования алюминиевых сплавов на основе добавок кальция, церия и никеля для получения новых литейных и деформируемых термостойких сплавов с более удачным комплексом свойств. Рассмотрены двойные системы Al-Ca, Al-Ni и Al-Ce, а также тройные Al-Ca-Ni, Al-Ce-Ni и четверная Al-Ca-Ni-La, их диаграммы состояния в алюминиевом угле и механические свойства. Рассмотрены элементы, способные придать упрочнение алюминиевой матрице: цирконий, скандий, марганец, хром, а также цинк, и их влияние на микроструктуру и различные свойства сплавов с алюминием.

Был проведён обзор существующих материалов на основе Al-Ce, Al-Ca с различными добавками для применения в сфере 3Д печати. До сих не так много сведений по исследованию и применению алюминиево-кальциевых сплавов и сравнению их с системами Al-PЗМ и Al-Ni, что обуславливает перспективность исследования двойных эвтектических сплавов

**Во второй главе** приведены составы экспериментальных сплавов, разделённые по 2 системам: тройная алюминиевая система с добавками Ca и Ce и четверная алюминиевая система с Ca, Ce и Ni, а также методы их исследования.

С помощью расчётных методов (программное обеспечение Thermo-Calc с использованием баз данных TCAL4, TTAL5) проведён анализ фрагментов равновесных фазовых диаграмм состояния и неравновесных по модели Sheil-Guliver. С помощью экспериментальных методов были уточнены данные, которые были ранее получены расчётным способом. Прямой термический анализ был проведён при помощи термоизмерителя АКТАКОМ АТТ-2006, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – при помощи калориметра Setaram Labsys DSC 1600.

Выплавка проводилась в печи Graficarbo GF 1100 N4D. Для получения сплавов использовался алюминий высокой частоты согласно ГОСТ 11069-2001, а также лигатуры легирующих элементов и металлы в чистом виде.

Образцы получали разливкой в графитовую форму с размерами 15x30x180 мм и 10x30x180 мм. Сплавы для исследования поверхности после лазерной модификации получены в виде отливок диаметром 20 мм и длиной 200 мм. Для изучения литейных свойств сплавы заливали в карандашную и U- пробу на горячеломкость и жидкотекучесть, соответственно. Состав экспериментальных образцов отслеживался при помощи микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на растровом (сканирующем) электронном микроскопе (РЭМ/СЭМ) TESCAN VEGA 3.

Деформированные образцы с помощью горячей прокатки (ГП) в продольном направлении были получены на лабораторном стане Дуо 260. Температурный режим процесса зависел от состава сплава: ГП проводилась при 400 °С, 500 °С и 550 °С с условием обжатия не более 10% за один проход и общей степенью обжатия до толщины 2 мм (более 70 %).

Резка образцов производилась с помощью станка АТМ Brilliant250, а также электроэрозионного станка АРТА 200–2, для изготовления шлифов применяли шлифовально-полировальный станок Ata Saphir 360. Микроструктура сплавов была изучена на оптическом микроскопе Olympus GX51 (ОМ), сканирующем (растровом) электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 (РЭМ/СЭМ) и методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-2100 с рентгеноспектральным микроанализатором (EDS). Для определения параметров решётки, а также объёмной доли фаз, использовался метод проведения количественного фазового анализа с использованием дифрактометра ДРОН – 4. Термообработка сплавов была выполнена в муфельной электрической печи SNOL 8,2/1100.

Механические свойства были исследованы с помощью: измерения твёрдости по Виккерсу на установке Metkon Duroline МН-6, микротвёрдости и модуля упругости с помощью динамического ультрамикротвердомера DУН-211S (Shimadzu) и испытаниями на растяжение и сжатие на машине Zwick/Roell Z250. Измерения удельной электрической проводимости (УЭП) были проведены с помощью вихретокового структуроскопа ВЭ-26НП, а измерения плотности – с помощью гидростатического взвешивания на весах Adam HCB 1002. Сплошная модификация лазером производилась при помощи установки SLM Solutions 280HL. Оценка коррозионной стойкости проводилась в камере циклической коррозии Ascott CC1000iP.

**В третьей главе** показаны расчётные и экспериментальные исследования в области фазового состава выбранных алюминиевых сплавов с добавками Ca, Ce, Ni и Zn.

*Система Al-Ca-Ce.* Для данной системы был произведён расчёт элементов фазовой диаграммы и исследование структуры сплавов, используя программное обеспечение

Thermo-Calc. Микроструктурный анализ продемонстрировал, что наиболее перспективные для дальнейшего изучения сплавы находятся по составу в области первичной кристаллизации (Al), а именно, сплавы, содержащие 5% Ca и 4%Ce (рис. 1а) и 5% Ca и 3%Ce, и имеющие доэвтектическую структуру: тонкую эвтектику и дендриты (Al). Анализ микроструктуры сплавов показывает, что строение диаграммы состояния Al-Ce-Ca в области алюминиевого угла, полученное с помощью экспериментальных методов, в основном, совпадает с расчётными данными. Прямой термический анализ и ДСК демонстрируют, что тройная эвтектическая реакция протекает при температуре 610–611 °С (рис. 1б). Эти результаты хорошо согласуются с расчётом.

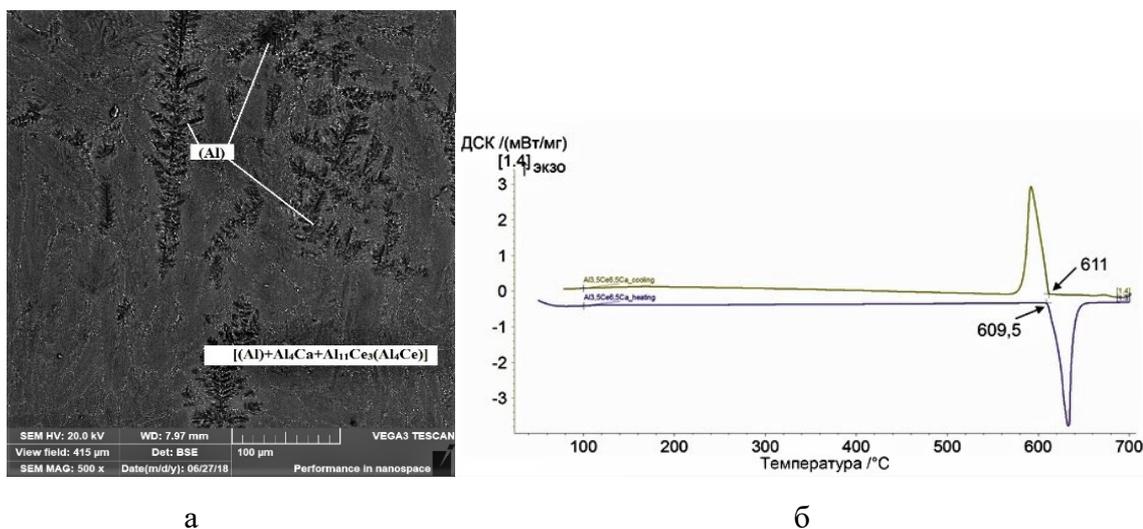


Рис. 1 – а – Микроструктура сплава Al-5Ca-4Ce в литом состоянии, СЭМ, б – ДСК кривые сплава Al-6,5Ca-3,5Ce

В процессе исследования первичных кристаллов с помощью МРСА было установлено, что в кристаллах фазы  $Al_{11}Ce_3(Al_4Ce)$  содержится некоторое количество кальция, а в кристаллах  $Al_4Ca$  содержится некоторое количество церия (рис. 2), поэтому, соответственно, они могут быть записаны, как  $Al_{11}(Ce,Ca)_3$  и  $Al_4(Ca,Ce)$ .

Светлые частицы в сплаве Al-6Ca-6Ce идентифицировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Результаты показывают, что в сплаве также присутствуют кристаллы фазы  $Al_4Ca$ . В этом сплаве они находятся только в эвтектике, но их доля весьма велика (около 50 об.%). В сравнении с данными для двойных систем, в фазе  $Al_4Ca$

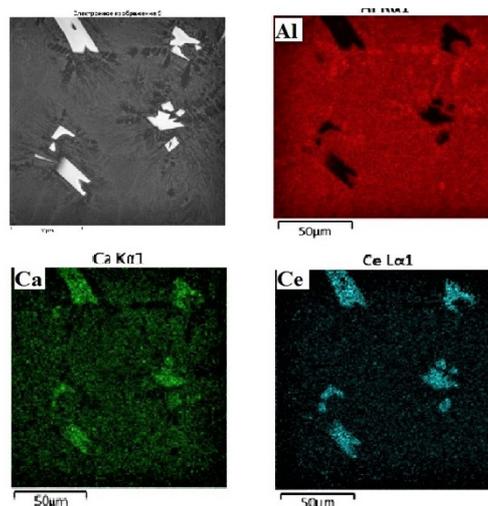


Рис.2 – Распределение элементов в сплаве Al-6Ca-6Ce

незначительно (на 0,0077нм) увеличен параметр с, а у фазы  $Al_{11}Ce_3$  увеличены параметры b и c (табл.1). Согласно данным МРСА, в первичных кристаллах  $Al_{11}(Ce,Ca)_3$  содержится кальция и церия примерно поровну – около 10-12 ат.%.

Табл. 1 – Результаты рентгенофазового анализа образца сплава Al-6Ca-6Ce

Фаза	Структ.тип	Об.доля, %	Вес.доля, %	Периоды, нм
(Al) (type A1)	eF4/1	44,8 ± 0,1	46,6 ± 0,1	a= 0,4046
$Al_4Ca$ (type D1.3)	tI10/1	49,2 ± 0,1	43,9 ± 0,1	a= 0,4355, c=1,1186
$Al_{11}Ce_3$	σI128/4	6,0 ± 0,0	9,5 ± 0,0	a= 0,4395, b=1,2937, c=1,0099

Как показали эксперименты, Табл. 2 – Результаты индентирования твёрдость кристаллов фазы  $Al_4(Ca,Ce)$  эвтектики и первичных кристаллов сплавов практически не зависит от количества Al-10Ca-(1-4) Ce растворенного церия. Но значения модуля упругости E при индентировании заметно увеличиваются с увеличением содержания церия в сплаве и, соответственно, в кристаллах фазы  $Al_4(Ca,Ce)$  (табл.2). Таким образом, изменяя соотношение кальцийсодержащих и церийсодержащих кристаллов, можно регулировать свойства в сплавах алюминиево-кальциево-цериевой системы.

Сплав	E, ГПа	HV
Al-10Ca-1Ce, эвтектика, нагрузка 10 г	37,9	82,4
Al-10Ca-2Ce, эвтектика, нагрузка 10 г	46,6	87,3
Al-10Ca-4Ce, эвтектика, нагрузка 10 г	41,6	89,6
Al-10Ca-1Ce, первичные кристаллы, нагрузка 2 г	47,6	293,6
Al-10Ca-2Ce, первичные кристаллы, нагрузка 2 г	56,1	306,1
Al-10Ca-4Ce, первичные кристаллы, нагрузка 2 г	73,7	275,0

Схематичное изображение предполагаемого распределения фазовых областей в твёрдом состоянии будет выглядеть, как показано на рисунке 3. Область тройной эвтектики достаточно узкая, поэтому большинство сплавов заканчивают кристаллизацию в области двойных эвтектик.

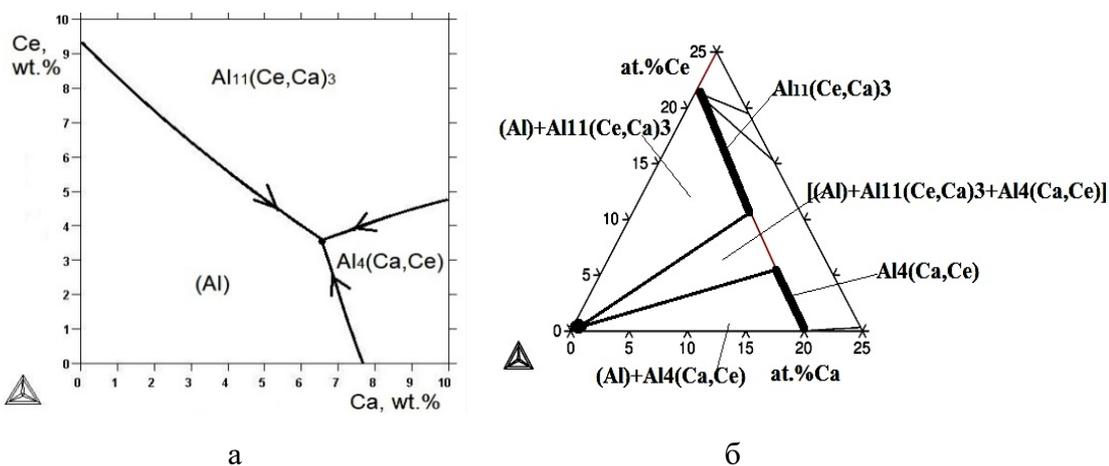


Рис. 3 – а – Предполагаемая схема поверхности ликвидус в системе Al-Ca-Ce в богатом Al угле; б – схематичное распределение фазовых областей системы Al-Ca-Ce в твёрдом состоянии

Система Al-Ca-Ce-Ni. Для сплавов из данной системы также был проведён расчёт в программе Thermo-Calc и анализ микроструктуры сплавов. С практической стороны интерес представляет четверной алюминиевый сплав состава 6% Ca, 2% Ce и 3% Ni, который по расчёту попадает в область первичной кристаллизации никелевой фазы. По данным эксперимента его структура оказалась полностью эвтектической, без первичных кристаллов (рис. 4а). Затем этот сплав был ещё раз переплавлен, чтобы подвергнуться

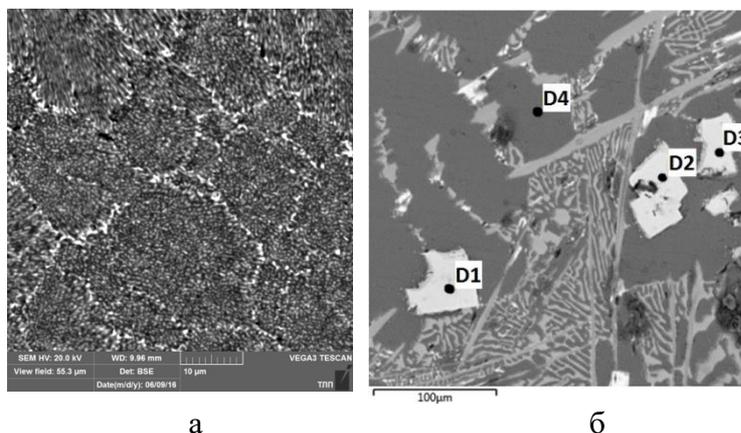


Рис. 4 – Микроструктура сплава Al-6Ca-2Ce-3Ni: а – графит, скорость кристаллизации 10 °C/с, x1000; б – охлаждение с печи, скорость охлаждения 0,1°C/с

Табл. 3 – Данные по составу отдельных составляющих сплава Al-6Ca-2Ce-3Ni, показанных на рис. 4б, % ат.

Номер спектра	Al	Ca	Ni	Ce	Фаза
D 1	74,44	7,80	16,73	1,05	Al <sub>9</sub> Ni <sub>2</sub> Ca
D 2	75,49	7,67	15,68	1,16	Al <sub>9</sub> Ni <sub>2</sub> Ca
D 3	74,98	7,81	16,10	1,12	Al <sub>9</sub> Ni <sub>2</sub> Ca
D 4	100,00	-	-	-	(Al)

медленному охлаждению вместе с печью. На рисунке 4б показана структура сплава Al-6Ca-2Ce-3Ni при небольшой скорости кристаллизации. В структуре сплава находится довольно много светлых равноосных кристаллов. С помощью МРСА эти кристаллы были исследованы, и их состав можно описать как соединение Al<sub>9</sub>Ni<sub>2</sub>Ca (табл.3). В нём

происходит растворение малого количества церия, но из эвтектикообразующих элементов ни один не растворяется в (Al). Таким образом, подтверждено наличие в системе Al-Ca-Ce-Ni тройного соединения  $Al_9Ni_2Ca$ , которое не учитывается при расчете в системе Thermo-Calc.

Также для исследования свойств был выбран сплав состава Al-3Ca-4Ce-2Ni, согласно расчёту попадающий в область первичной кристаллизации (Al). По данным эксперимента его структура оказалась доэвтектической с участками первичных дендритов (Al) (рис.5) и небольшого количества эвтектики (предположительно на фото можно увидеть 2 эвтектики, что подтверждено МРСА анализом). Данный состав также может быть рассмотрен, как перспективный.

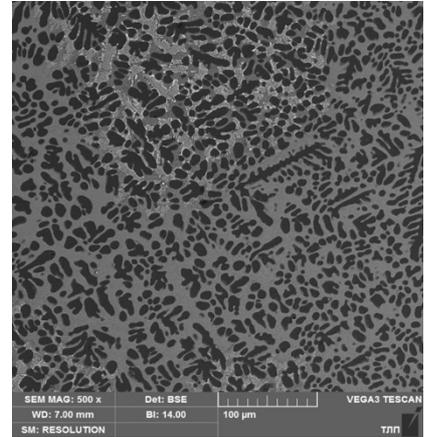


Рис. 5 – Микроструктура сплава Al-3Ca-4Ce-2Ni в литом состоянии

Исходя из полученных данных, было предложено строение проекции поверхности ликвидус, согласующееся с условиями проведённых экспериментов (рис. 6а) и распределение фаз в твёрдом состоянии для четверной диаграммы Al-Ca-Ce-Ni (рис. 6б)

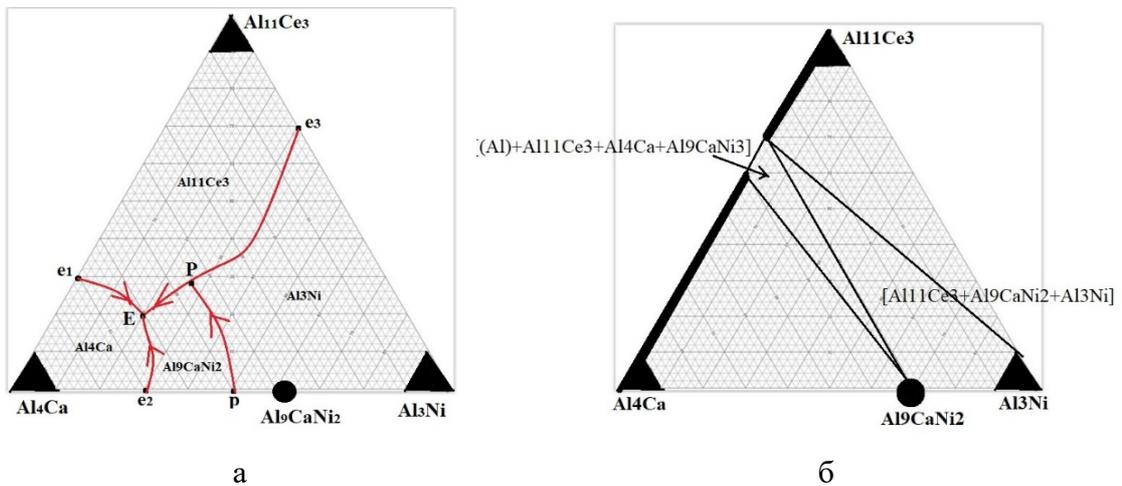


Рис. 6 – а – Предполагаемое схематичное изображение поверхности ликвидус при 6%Ca в системе Al-Ca-Ce-Ni; б – предположительная схема распределения фаз в твёрдом состоянии в системе Al-Ca-Ce-Ni

Система Al-Ca-Ce-Zn.

Изучение строения  
микроструктуры тройных  
сплавов Al-Ce-Zn  
демонстрирует следующее:  
частицы  $Al_4Ce$  ( $Al_{11}Ce_3$ ) при  
8% Ce возникают только  
тогда, когда содержание

цинка >8%, но расчётные  
данные говорят о том, что эти  
частицы должны возникнуть  
уже при содержании Zn 4%  
(рис.3.20). Значит, что при

скорости кристаллизации 10 К/с, как в эксперименте, область существования (Al) становится шире. Согласно МРСА, в первичных кристаллах  $Al_4Ce$  ( $Al_{11}Ce_3$ ) тройных сплавов Al-Ce-Zn растворяется цинк. Повышая содержание Zn в сплавах от 2 до 8%, повышается его содержание в первичных кристаллах приблизительно от 2 до 7 ат. %.

Структура в литом состоянии всех исследованных сплавов Al-Ca-Zn-Ce, содержащих 10% Ca, заэвтектическая (рис.8а), содержащая первичные кристаллы  $Al_4Ca$  и довольно дисперсную эвтектическую составляющую [(Al)+ $Al_4Ca$ ].

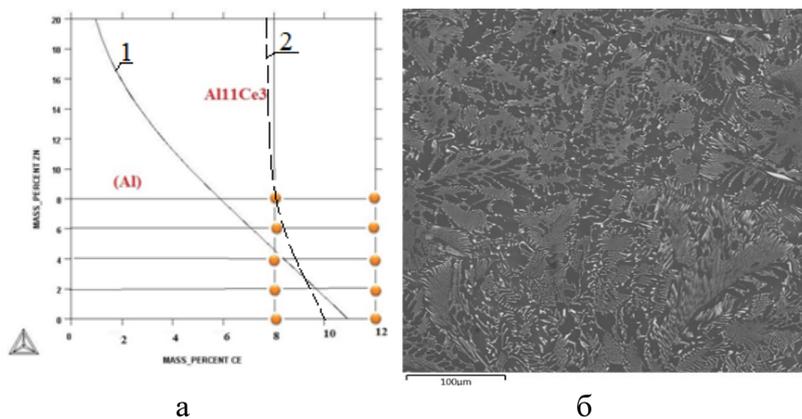


Рис.7 – а – Поверхность ликвидус системы Al-Ce-Zn в алюминиевом углу: 1 – межфазная граница (расчёт); 2 – межфазная граница (эксперимент); б – микроструктура уже при содержании Zn 4% тройного сплава Al-8Ce-8Zn

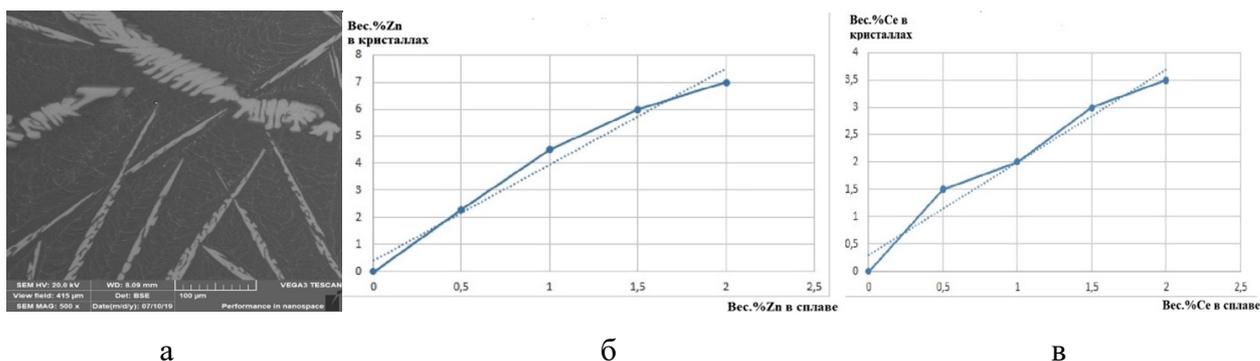


Рис. 8 – а – Микроструктура сплава Al-10Ca-1Zn-1Ce, СЭМ; б – зависимость растворимости элементов в кристаллах  $Al_4Ca$  при различном содержании их в сплаве: а) Zn, вес.%; б) Ce, вес.%.

Для установления растворимости цинка и церия в первичных кристаллах системы Al-Ca-Ce-Zn помощью МРСА был исследован их состав (табл.4). Согласно анализу, растворимость Zn и Ce в частицах  $Al_4Ca$  повышается с повышением концентрации Zn и Ce

соответственно (рис.3.24). Согласно ранним работам, цинк в кристаллах  $Al_4Ca$  может заменять атомы алюминия, образуя соединение  $(Al,Zn)_4Ca$ . Атомы церия могут таким же образом заменять атомы кальция, образуя соединение  $Al_4(Ca,Ce)$ . Поэтому в сплавах четверной системы Al-Ca-Ce-Zn в первичных кристаллах идёт замена атомов алюминия атомами цинка в кристаллах  $Al_4Ca$  и формируется соединение  $(Al,Zn)_4Ca$ , а атомы кальция заменяются на атомы церия и формируют соединение  $Al_4(Ca,Ce)$ .

Таблица 4 – Химический состав эвтектики и первичных кристаллов в экспериментальных сплавах

№	Сплав	Состав эвтектики [(Al)+(Al,Zn) <sub>4</sub> (Ca,Ce)]				Состав первичных кристаллов (Al,Zn) <sub>4</sub> (Ca,Ce)				
		Al	Ca	Ce	Zn	Al	Ca	Ce	Zn	
1	Al-10Ca-0,5Zn-1,5Ce	wt%	90,90	7,09	1,69	0,32	69,71	24,96	3,05	2,82
		at%	94,56	4,96	0,34	0,14	79,18	19,09	0,67	1,07
2	Al-10Ca-1,5Zn-0,5Ce	wt%	91,74	6,52	0,70	1,04	67,56	24,99	1,42	6,04
		at%	94,87	4,54	0,14	0,44	77,52	19,30	0,31	2,86
3	Al-10Ca-1Zn-1Ce	wt%	91,55	6,72	1,06	0,67	68,91	24,77	1,85	4,47
		at%	94,81	4,69	0,21	0,29	78,50	19,00	0,40	2,10

Исходя из полученных данных, представляется перспективным состав сплава Al-4Ca-3Ce-4Zn. В нём достаточно высока доля эвтектики, которая может обеспечить на высоком уровне литейные свойства, и значительное количество алюминиевого твёрдого раствора, что может обеспечить высокую технологичность в процессе деформационной обработки. Его структура в литом состоянии доэвтектическая (рис. 9), размер дендритов алюминиевого твёрдого раствора не более 5-10 мкм в поперечном сечении, также присутствует высокодисперсная эвтектика. Согласно данным МРСА, в эвтектике содержится около 4,5 вес.%Ca, 5,5 вес.%Zn, 4,8 вес.%Ce, в алюминиевом твёрдом растворе содержится примерно 1,8-2 вес.%Zn.

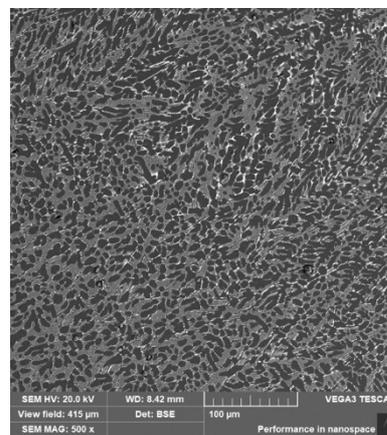


Рис.9 – Микроструктура сплава Al-4Ca-3Ce-4Zn в литом состоянии, СЭМ

На основании проведённого анализа были установлена область перспективных составов для создания литейных сплавов: от 4–6,5% Ca и 1,5–4% Ce и выбраны сплавы следующих составов: Al-5Ca-3Ce, Al-3Ca-4Ce-2Ni, Al-6Ca-2Ce-3Ni и Al-4Ca-3Ce-4Zn, которые являются перспективными «естественными композитами».

В четвёртой главе было исследовано действие легирующих элементов на упрочнение алюминиевой матрицы.

Сплавы системы Al-Ca-Ce + (Mn, Zr, Sc). Литейные композиции. Для исследования были выбраны доэвтектические композиции, в которых количество церия и кальция подбирали на основе анализа расчётных кривых неравновесной кристаллизации так, чтобы в структуре было достаточное количество (Al) и не слишком увеличивался интервал кристаллизации. Таким условиям удовлетворяют сплавы, содержащие от 3 до 5%Ca и от 3 до 5%Ce. Сплавы дополнительно легировали марганцем, цирконием и скандием.

В микроструктуре в литом состоянии четверного сплава Al-3Ca-3Ce-1Mn присутствуют дендриты (Al) и эвтектическая составляющая, которая более дисперсна, чем у силуминов типа АК7пч (рис. 10). Если сравнить структуру этого четверного сплава с тройным доэвтектическим алюминиевым сплавом с добавками Ca и Ce, то новые структурные компоненты в нём не обнаружены. Сплав Al-3Ca-3Ce-1Mn в своей структуре содержит около 25 масс.% интерметаллидов. Марганец растворён и в алюминиевом твёрдом растворе, и содержится в эвтектике в виде фазы  $Al_{10}CaMn_2$ .

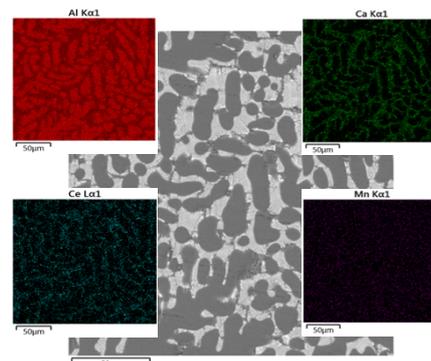


Рис.10 – Микроструктура и распределение элементов в сплаве Al-3Ca-3Ce-1Mn

Легирование этим элементом может дополнительно упрочнить алюминиево-кальциевые сплавы: уже в литом состоянии он обеспечивает твёрдорастворное упрочнение.

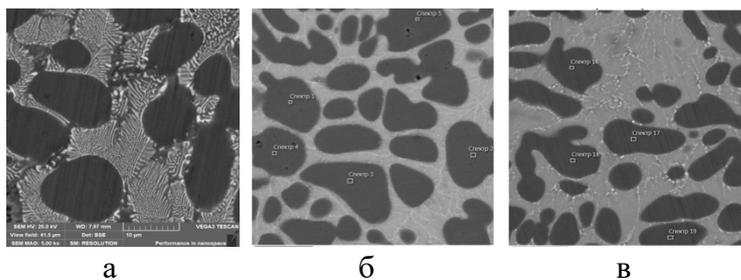


Рис.11 – Микроструктура сплавов в литом состоянии, СЭМ: а – Al-4Ca-4Ce-1Mn-0,2Zr, б – Al-4Ca-2Ce-0,3Zr,

в – Al-4Ca-2Ce-0,3Mn-0,3Zr с небольшими добавками марганца и циркония и соотношением кальция к церию 2:1 в литом состоянии имеют более тонкую структуру, чем сплавы с соотношением

Исследование сплава с добавкой циркония Al-4Ca-4Ce-1Mn-0,2Zr в литом состоянии (рис.11а) показало, что также, как и в сплаве Al-3Ca-3Ce-1Mn, его структура доэвтектическая, но с меньшей долей дендритов (Al), и с большим – эвтектической составляющей, и содержит около

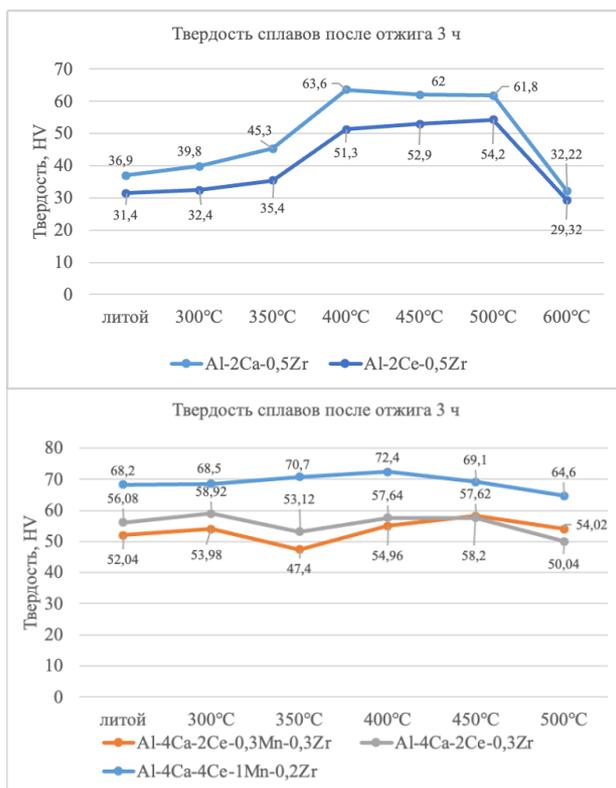


Рис. 12 – Зависимости твёрдости сплавов от температуры отжига

добавка марганца обеспечивает некоторый эффект твёрдорастворного упрочнения. Были приготовлены дополнительные модельные сплавы Al-2Ca-0,5Zr и Al-2Ce-0,5Zr для изучения характера распада алюминиевого твёрдого раствора в структурах двойных эвтектик по отдельности. Установлено, что максимальное упрочнение при отжиге тройных модельных сплавов Al-2%Ca-0,5%Zr и Al-2%Ce-0,5%Zr достигается при температурах 400–450 °C и составляет от 20 до 30HV (рис.12).

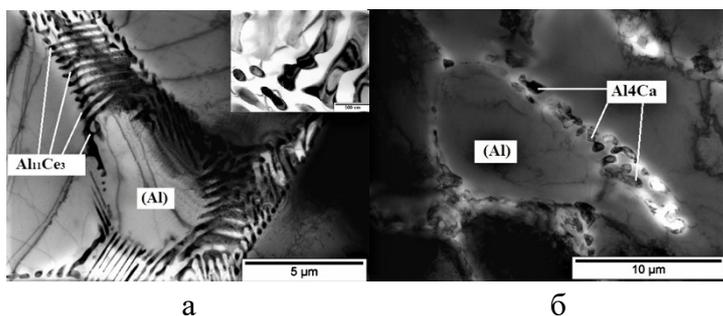


Рис. 13 – Тонкая структура сплавов после отжига 400°C, 3 ч: а – Al-1,5Ca-0,2Zr; б – Al-0,5Ce-0,2Zr

фрагментированы, а в алюминиево-цериевом сплаве частицы фазы Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub> практически не фрагментированы и имеют пластинчатую форму. Это говорит о большей термической стабильности алюминиево-цериевой эвтектики.

кальция и церия 1:1 (рис. 11 б,в). По-видимому, они попадают в область тройной эвтектики  $[(Al)+Al_4Ca+Al_{11}Ce_3]$ , а два предыдущих сплава содержат значительную долю двойных эвтектик. Сплавы Al-4Ca-2Ce-0,3Zr и Al-4Ca-2Ce-0,3Mn-0,3Zr содержат около 20 масс.% интерметаллидов.

Сплавы были отожжены при температурах 300 °C-500 °C с интервалом в 50 °C в течение 3 часов (рис. 12). Потенциальные литейные композиции на основе алюминия, кальция и церия содержащие в сумме от 6 до 8% (Ca+Ce), дополнительно легированные марганцем и цирконием во всем интервале температур отжига не демонстрируют какого-либо эффекта дисперсионного упрочнения, хотя

Исследование тонкой структуры образцов модельных сплавов, отожженных при 400 °C (рис. 13), показало, что плотность и равномерность выделения частиц фазы Al<sub>3</sub>Zr (L1<sub>2</sub>) в обоих сплавах примерно одинаковы. В алюминиево-кальциевом сплаве частицы фазы Al<sub>4</sub>Ca уже заметно

Деформируемые композиции. При одинаковом содержании кальция и церия в алюминиевых сплавах добавка 0,3 % скандия даёт больший упрочняющий эффект, чем совместная добавка 0,1 % Sc и 0,2 % Zr (рис.14а). Вероятно, это происходит потому, что в расчёте на атом скандий является значительно более сильным упрочнителем, чем цирконий, что может происходить из-за неравномерного распределения частиц  $Al_3(Sc,Zr)$ . Исследование тонкой структуры сплавов показывает, что плотность выделения частиц  $Al_3Sc$  в сплаве Al-1Ca-1Ce-0,3Sc значительно превосходит плотность выделения соединения  $Al_3(Zr,Sc)$  в сплаве Al-1Ca-1Ce-0,2Zr-0,1Sc (рис. 14б, в). Поскольку последний является экономно легированным, представляет интерес разработка более эффективного режима отжига для получения максимально возможного упрочнения алюминиевого твёрдого раствора в этом сплаве.

Таким образом, потенциальные деформируемые алюминиевые сплавы, содержащие в качестве основных легирующих элементов (Ca+Ce) до 2% и дополнительно легированные скандием и цирконием, заметно упрочняются при отжиге, что говорит о возможности упрочнения малолегированных сплавов этой системы частицами  $L_{12}$  без применения закалки.

Сплавы системы Al-Ca-Ce-Ni + (Sc, Cr). Поскольку хром ранее не использовался для легирования алюминиево-кальциевых сплавов, было выплавлено два модельных сплава с кальцием и хромом (рис.15а, б). Структура сплава Al-7Ca-1Cr является заэвтектической, в ней присутствуют первичные кристаллы и эвтектика (рис. 15а). Согласно МРСА, хром, по большей части, содержится в первичных кристаллах, а кальций равномерно распределён в эвтектике и первичных кристаллах. Состав первичных кристаллов, согласно данным МРСА, указывает на соединение  $Al_{11}CaCr_2$ . Сплав Al-4Ca-0,3Cr является доэвтектическим, состоящим из большого количества дендритов алюминиевого твёрдого раствора и

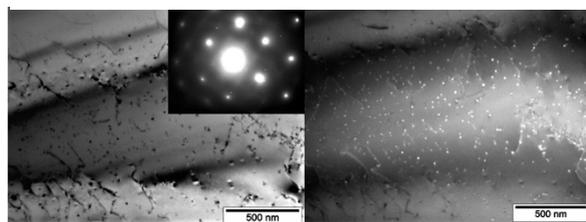
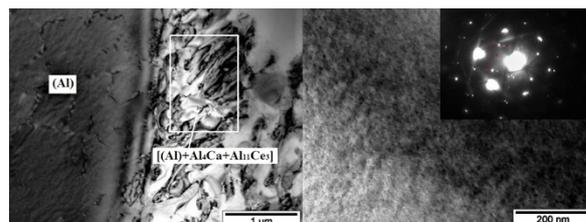
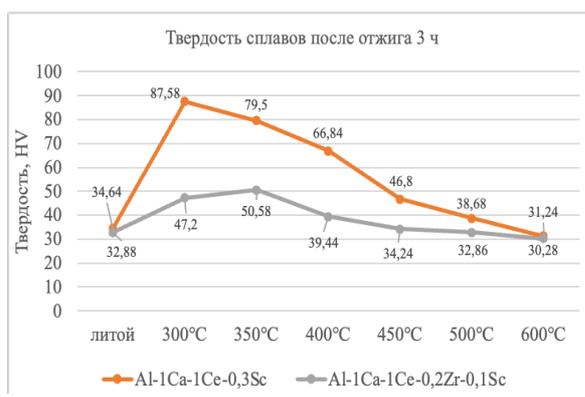


Рис. 14 – а – Зависимости твёрдости сплавов от температуры отжига; тонкая структура сплавов после отжига 400°C, 3 ч: б – Al-1Ca-1Ce-0,3Sc; в – Al-1Ca-1Ce-0,1Sc-0,2Zr

эвтектики, которая по структуре является высокодисперсной (рис.15б). Согласно МРСА, кальций, в основном, растворён в эвтектике, а хром – равномерно по всему объёму.

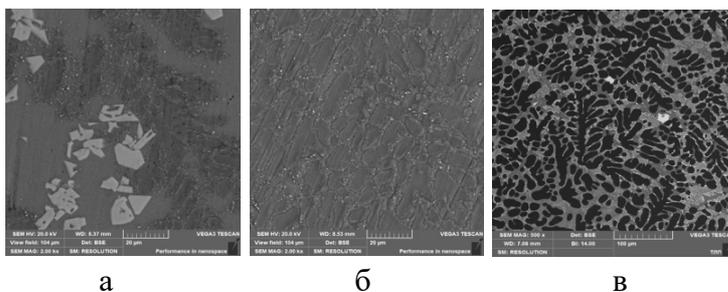


Рис.15 – Микроструктура сплавов: а – Al-7Ca-1Cr, б – Al-4Ca-0,3Cr, в – Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr

Для оценки влияния хрома и скандия на алюминиевый твёрдый раствор были проведены отжиги в интервале температур от 300 °С до 500 °С с шагом в 50 °С и измерена твёрдость сплавов. Добавка хрома во всем интервале температур эффекта упрочнения не обеспечила. Твёрдость сплавов оставалась на уровне литого состояния. В сплаве Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr (рис. 15в) при температуре 350 °С твёрдость составила 92HV, а после 450°С снизилась до 54HV, поскольку на её снижение действовали два фактора – укрупнение упрочняющих частиц Al<sub>3</sub>Sc и фрагментация эвтектических интерметаллидов. Скандий обеспечил упрочнение на 25HV, что говорит о возможности упрочнения сплавов этой системы частицами L1<sub>2</sub> без применения закалки.

**В пятой главе** были рассмотрены свойства выбранных композиций.

Литейные свойства сплавов систем Al-Ca (-Ce, -Ni) были оценены с помощью карандашной и U-проб по сравнению с марочным сплавом АК7пч (табл. 5). Установлено, что все выбранные экспериментальные композиции не уступают известным промышленным силуминам, что делает их перспективными для литейного применения.

Табл. 5 – Литейные свойства экспериментальных сплавов

№	Сплав	Показатель горячеломкости (мин диаметр образца без трещин, мм)	Показатель жидкотекучести (длина, мм)	Интервал кристаллизации (ΔTs), °С
1	АК7пч	4	190	40,0
2	Al-5Ca-3Ce	3	210	15,9
3	Al-3Ca-3Ce-1Mn	4	225	41,8
4	Al-3Ca-4Ce-2Ni	4	230	18,8
5	Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr	6	160	58,8

Механические свойства сплавов после продольной прокатки. Перед горячей прокаткой литейные композиции Al-5Ca-3Ce и Al-3Ca-4Ce-2Ni были выдержаны 2 часа при 500 °С. Остальные сплавы были подвержены горячей прокатке без предварительного отжига (рис. 16). Механические свойства сплавов после горячей прокатки и испытаний на одноосное растяжение показаны в табл. 6. Стоит отметить высокую деформационную пластичность всех

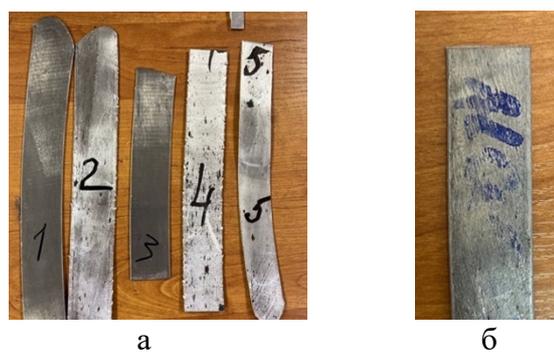


Рис. 16 – Внешний вид некоторых прокатанных образцов: а – 1) Al-3Ca-4Ce-2Ni, 2) Al-5Ca-3Ce, 3) Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr, 4) Al-3Ca-3Ce-1Mn, 5) Al-1Ca-1Ce-0,2Zr-0,1Sc, б – Al-4Ca-3Ce-4Zn

выбранных экспериментальных композиций: методами горячей прокатки из них получены листовые образцы с общими степенями обжатия более 70%.

Табл. 6 – Механические свойства сплавов после горячей прокатки и испытаний на одноосное растяжение

№	Сплав	Температура ГП, °С	Степени обжатия, %	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_{0,2}$ , МПа	НV
1	Al-3Ca-4Ce-2Ni	500	88	233±4	6±1	178,5±3	69±1
2	Al-5Ca-3Ce	400	85	277±4	11±1	217±3	74±1
3	Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr	500	88	254±5	9±1	192±3	76,5±1
4	Al-3Ca-3Ce-1Mn	400	71	288±5	8±0,5	230±3	77±1
5	Al-1Ca-1Ce-0,2Zr-0,1Sc	400	82	247±5	16±1	212±3	54±1
6	Al-4Ca-3Ce-4Zn	400	71	179±3	9,5±0,5	107±4	50±0,6
7	Al-6Ca-2Ce-3Ni	500	70	201±4	0,5	172±2	68±1
8		550	86	258±4	3±0,5	216±3	77±1

Механические свойства сплавов после испытаний при повышенной температуре.

Все экспериментальные сплавы перед испытанием на сжатие при повышенной температуре (300 °С) были отожжены 3 ч при 500 °С, кроме АК12М2: для него режим отжига был 450 °С, 3 ч. Можно сделать вывод, что теплостойкость алюминиевых сплавов с основными добавками кальция и церия выше, чем у марочного силумина АК12М2, а дополнительное

Табл. 7 – Механические свойства сплавов после испытаний на сжатие при температуре 300 °С

№	Сплав	Степень обжатия, %	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа
1	Al-3Ca-4Ce-2Ni	50	100±2	53±1
2	Al-6,5Ca-3,5Ce		84±1	39±0,5
3	Al-4Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr		142±2	70±1
4	Al-3Ca-3Ce-1Mn		161±3	62±1
5	Al-3Ca-2Ce-6Zn-0,4Zr		108±2	39±1
6	AK12M2		61±1	30±0,5

легирование Ni, Mn, Cr, Sc дополнительно повышает показатели прочности и теплостойкость (табл.7).

Поэтому рассмотренные композиции могут стать основой для новых теплостойких сплавов.

Табл. 8 – Плотность экспериментальных сплавов

№	Сплав	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
1	Al-4Ca-0,3Cr-0,2Zr	2,62
2	Al-1Ca-1Ce-0,3Sc	2,67
3	Al-4Ca-4Ce-1Mn-0,2Zr	2,64
4	AK7	2,63
5	AK12M2	2,69

По результатам измерения плотности некоторых сплавов установлено, что плотность алюминиевых сплавов, содержащих кальций, церий, хром, скандий, марганец и цирконий сопоставима с плотностью промышленных силуминов (табл.8).



Рис.17 – Общий вид образцов после испытаний на коррозионную стойкость: 1 – Al-4Ca-2Ce-2Ni, 2 – Al-3,5Ca-3Mg-10Zn, 3 – Al-3,5Ca-3Mg-10Zn-0,4Zr, 4 – Al-2Ca-8Ce, 5 – Al-6,5Ca-3,5Ce, 6 – Al-5Ca-3Ce

Изучена коррозионная стойкость алюминиевых сплавов с основными добавками кальция и церия, а также легированных Ni, в сравнении с некоторыми промышленными сплавами: тройные алюминиевые сплавы с Ca и Ce не теряют массу и их поверхность остается светлой. Образец четверного алюминиевого сплава с Ca, Ce и Ni тоже не теряет массу, но его поверхность темнее. Добавление в сплавы магния и цинка снижает коррозионную стойкость сплавов (рис.17, табл. 9).

Табл. 9 – Коррозионная стойкость экспериментальных сплавов

№	Сплав	Изменение массы при коррозии		
		Масса до эксперимента, г	Масса после эксперимента, г	Потеря массы, %
1	Al-4Ca-2Ce-2Ni	4,43	4,43	0
2	Al-3,5Ca-3Mg-10Zn	3,72	3,33	0,30
3	Al-3,5Ca-3Mg-10Zn-0,4Zr	3,38	3,28	0,03
4	Al-2Ca-8Ce	3,72	3,72	0
5	Al-6,5Ca-3,5Ce	3,38	3,38	0
6	Al-5Ca-3Ce	3,57	3,57	0

**В шестой главе** было проведено исследование влияния

лазерной модификации поверхности на структуру и механические свойства эвтектических алюминиевых сплавов.

Средняя толщина наплавленного слоя для бинарных сплавов Al-8Ca, Al-10Ce, Al-10La и Al-6Ni составила  $62\pm 8$ ;  $90\pm 9$ ;  $70\pm 10$  и  $148\pm 9$  мкм соответственно. В наплавленном слое для всех сплавов распределение второго компонента, в основном, однородно по сравнению со структурой основного металла (рис.18).

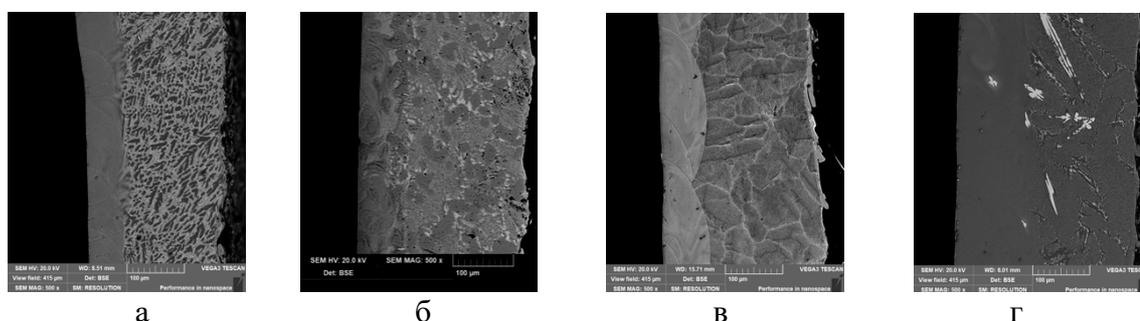


Рис.18 – Поперечное сечение образцов с модифицированной поверхностью, СЭМ:  
а – Al-8Ca, б – Al-10Ce, в – Al-10La, г – Al-6Ni

В бинарном сплаве Al-8Ca наблюдается наибольший упрочняющий эффект (в 2,6 раз) из-за влияния пересыщенного твёрдого раствора Ca в Al и формирования множества дислокационных петель в условиях быстрой кристаллизации, который, однако, способствует охрупчиванию при растяжении (табл. 9). Тем не менее, модифицированный сплав Al-8 %Ca может представлять интерес с точки зрения повышенной износостойкости. Модификация поверхностей образцов сплавов Al-10 %Ce, Al-10 %La и Al-6 %Ni лазером демонстрирует меньший упрочняющий эффект (в 1,5–2,2 раза), но повышает их прочность при растяжении и формирует вязкий или смешанный вязко-хрупкий излом (табл. 10).

Лазерная обработка Табл. 10 – Значения микротвёрдости экспериментальных поверхностей оказала сплавов

различное влияние на изменение механических свойств образцов алюминиевых сплавов, но общее для всех

Сплав	Микротвёрдость основного металла, HV	Микротвёрдость модифицированной поверхности, HV
Al-8 %Ca	$86\pm 3$	$228\pm 27$
Al-10 %Ce	$48\pm 3$	$80\pm 9$
Al-10 %La	$61\pm 3$	$94\pm 3$
Al-6 %Ni	$59\pm 3$	$133\pm 12$

модифицированных сплавов то, что предел текучести продольного образца выше предела текучести поперечного образца; а предел прочности продольного образца выше или сопоставим с пределом прочности поперечного образца (табл. 11).

Табл. 11 – Механические свойства алюминиевых сплавов до и после модификации поверхности

Сплав	Ориентация	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
Al-8 %Ca	Литой	157	159	1,3
	продольный	171	180	1,2
	поперечный	154	171	1,2
Al-10 %Ce	Литой	80	120	6,9
	продольный	137	171	4,4
	поперечный	112	114	3,1
Al-10 %La	Литой	142	159	3,9
	продольный	182	197	3,4
	поперечный	149	158	1,5
Al-6 %Ni	Литой	83	134	3,3
	продольный	180	221	1,9
	поперечный	147	225	1,3

Полученные результаты подтверждают перспективность использования двойных алюминиевых сплавов с Ca, Ce, La и Ni в аддитивном производстве.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С использованием методов моделирования и расчёта, а также экспериментальных методик были выполнены исследования алюминиевых сплавов с добавками кальция и церия в качестве основных легирующих элементов, а также алюминиевых сплавов с добавками кальция, церия, никеля и кальция, церия, цинка в области алюминиевого угла: построены политермические и изотермические разрезы, участки проекций поверхностей ликвидус и др. Установлена взаимная растворимость компонентов с образованием следующих соединений:  $(Al,Zn)_4Ca$ ,  $(Al,Zn)_{11}Ce_3$ ,  $Al_4(Ca,Ce)$ ,  $Al_{11}(Ce,Ca)_3$ ,  $(Al,Zn)_4(Ca,Ce)$ ,  $(Al,Zn)_{11}(Ce,Ca)_3$ .

2. В каждой из систем выбраны наиболее перспективные композиции для применения в качестве литейных и/или деформируемых сплавов: Al-5Ca-3Ce, Al-3Ca-3Ce-1Mn, Al-3Ca-4Ce-2Ni и Al-1Ca-1Ce-0,2Zr-0,1Sc, Al-4Ca-3Ce-4Zn, Al-6Ca-2Ce-3Ni, Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr.

3. Исследована возможность упрочнения сплавов добавками марганца, циркония, скандия и хрома. Установлено, что литейные композиции с высокой долей эвтектических интерметаллидных фаз слабо упрочняются добавками циркония и скандия, а деформируемые композиции, в которых доля эвтектических интерметаллидов мала, возможно упрочнять этими элементами без использования закалки. Марганец обеспечивает твёрдорастворное упрочнение, а также способствует упрочнению за счёт диспергирования структуры сплавов.

4. Установлено, что хром образует тройное соединение  $Al_{11}CaCr_2$ , что приводит к обеднению алюминиевого твёрдого раствора этим компонентом. Поэтому упрочнение алюминиево-кальциевых сплавов хромом не целесообразно.

5. Показано, что литейные свойства (жидкотекучесть и горячеломкость) выбранных экспериментальных композиций не уступают известным промышленным силуминам.

6. Показана высокая деформационная пластичность всех выбранных экспериментальных композиций: методами горячей прокатки из них получены листовые образцы с общими степенями обжатия более 70%.

7. Показана теплостойкость алюминиевых сплавов с добавками кальция и церия в качестве основных легирующих элементов: она выше, чем у марочного силумина АК12М2, а дополнительное легирование Ni, Mn, Cr, Sc дополнительно повышает показатели прочности и теплостойкости. Поэтому рассмотренные композиции могут стать основой для новых теплостойких высокотехнологичных сплавов.

8. Установлено, что плотность алюминиевых сплавов, содержащих кальций, церий, хром, скандий, марганец и цирконий сопоставима с плотностью промышленных силуминов.

9. Исследована коррозионная стойкость алюминиевых сплавов с добавками кальция и церия, а также кальция, церия и никеля в качестве основных легирующих элементов, в сравнении с некоторыми промышленными сплавами. Показано, что сплавы тройной системы Al-Ca-Ce не теряют массу и их поверхность остается светлой. Образец сплава четверной системы с Ni тоже не теряет массу, но его поверхность заметно потемнела. Добавление в сплавы магния и цинка снижает коррозионную стойкость сплавов.

10. Подтверждена перспективность использования бинарных алюминиевых сплавов эвтектического состава с Ca, Ce, La и Ni в аддитивном производстве. По результатам исследования влияния воздействия лазером на литой алюминиевый сплав Al-8 %Ca наблюдается наибольший упрочняющий эффект (в 2,6 раз), который способствует охрупчиванию при растяжении, но этот сплав может представлять интерес с точки зрения повышенной износостойкости. Модификация поверхностей образцов сплавов Al-10 %Ce, Al-10 %La и Al-6 %Ni лазером демонстрирует меньший упрочняющий эффект (в 1,5–2,2 раза), но повышает их прочность при растяжении и может увеличить их ресурс как конструкционных материалов, работающих в условиях нагружения.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ОТРАЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Naumova E. A., Akopyan T. K., Letyagin N. V., **Vasina M. A.** Investigation of the structure and properties of eutectic alloys of the Al – Ca – Ni system containing REM. // Russian Journal of Non-ferrous Metals, 2018, No. 2, pp. 29–36 (Web of Science, Scopus, ВАК)
2. Наумова Е. А., Белов Н. А., **Васина М. А.**, Дорошенко В. В. Обоснование выбора состава высокопрочного алюминиево-кальциевого сплава. // Цветные металлы, 2019, №5 (917), с.53-59 (Web of Science, Scopus, ВАК)
3. Дорошенко В. В., Барыкин М. А., Короткова Н. О., **Васина М. А.** Влияние кальция и цинка на структуру и фазовый состав литейных магналиев // Физика металлов и металловедение, 2022, Т. 123, № 8, с. 872-880 (Web of Science, Scopus, ВАК)
4. Дорошенко В. В., Барыкин И. А., **Васина М. А.**, Аксенов А. А. Совместное влияние кальция и цинка на горячеломкость сплавов системы Al – Mg // Цветные металлы, 2022, №12, с.53-59 (Web of Science, Scopus, ВАК)
5. Rogachev S. O., Naumova E. A., **Vasina M. A.**, Tabachkova N. Yu., Andreev N. V., Komissarov A. A. Anomalous hardening of Al-8%Ca eutectic alloy due to a non-equilibrium phase state transition under laser irradiation // Materials Letters, 2022, V. 317, p. 132129 (Scopus)
6. Rogachev S. O., Naumova E. A., Komissarov A. A., **Vasina M. A.**, Pavlov M. D., Tokar A. A. Effect of Laser Surface Modification on the Structure and Mechanical Properties of Al–8% Ca, Al–10% La, Al–10% Ce, and Al–6% Ni Eutectic Aluminum Alloys // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2022, Vol. 63, No. 6, pp. 671–680 (Web of Science, Scopus, ВАК)