

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

На правах рукописи

Летягин Николай Владимирович

Влияние дополнительного легирования (La, Cu, Mn) на структуру, технологичность и механические свойства композиционных алюмокальциевых сплавов

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор Белов Николай Александрович

Москва – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1 Среднепрочные промышленные алюминиевые сплавы. Возможности и недостатки ...	11
1.1.1 Литейные алюминиевые сплавы.....	11
1.1.2 Деформируемые алюминиевые сплавы	17
1.2 Современные подходы к созданию алюминиевых сплавов	21
1.3 Перспективные системы легирования алюмокальциевых композиционных сплавов ...	22
1.3.1 Сплавы системы Al-Ca-Fe-Si	23
1.3.2 Сплавы системы Al-Ca-Fe-Si-Zr-Sc	25
1.3.3 Сплавы системы Al-Ca-Ni-PЗМ.....	26
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1	32
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	34
2.1 Методика расчетно-экспериментального изучения фазового состава и характера кристаллизации.....	34
2.1.1 Расчетный методы.....	34
2.1.2 Экспериментальные методы	34
2.2 Плавка и литье экспериментальных сплавов.....	34
2.3 Методы получения деформированных полуфабрикатов.....	37
2.3.1 Продольная прокатка	37
2.3.2 Радиально-сдвиговая прокатка	38
2.4 Получение «single track» в процессе селективного лазерного плавления	39
2.5 Термическая обработка.....	40
2.6 Термический анализ	41
2.7 Определение литейных свойств модельных сплавов	42
2.7.1 Горячеломкость	42
2.7.2 Литейная усадка	42
2.8 Микроструктурные исследования и фазовый анализ сплавов.....	43
2.8.1 Подготовка образцов	43
2.8.2 Оптическая световая микроскопия.....	44
2.8.3 Растровая электронная микроскопия	44
2.8.4 Просвечивающая электронная микроскопия	45
2.8.5 Рентгенофазовый анализ	45
2.9 Определение механических свойств	46

2.9.1 Измерение твердости	46
2.9.2 Определение механических свойств на растяжение.....	47
2.10 Методика коррозионных испытаний.....	47
3 ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВА СПЛАВОВ РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ МЕТОДОМ.....	49
3.1 Сплавы системы Al-Ca-La	49
3.2 Сплавы системы Al-Ca-Cu.....	56
3.3 Сплавы системы Al-Ca-Mn.....	60
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3	62
4. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЛИТЕЙНЫЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ АЛЮМОКАЛЬЦИЕВЫХ СПЛАВОВ.....	64
4.1 Система Al-Ca-La-Mn.....	64
4.1.1 Микроструктура сплавов.....	64
4.1.2 Механические свойства	66
4.1.3 Литейные свойства.....	68
4.2 Система Al-Ca-Cu-Mn	70
4.2.1 Микроструктура сплавов.....	70
4.2.2 Механические свойства	72
4.2.3 Литейные свойства.....	72
4.3 Сравнительная оценка коррозионных свойств марочных и разрабатываемых алюмокальциевых сплавов	73
4.4 Эволюция структуры и свойств алюмокальциевых сплавов в процессе быстрой кристаллизации и аддитивного производства	75
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4	83
5. ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДЕФОРМАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И.....	85
СВОЙСТВА	85
5.1 Продольная прокатка	85
5.1.1 Система Al-Ca-La-Mn	85
5.1.2 Система Al-Ca-Cu-Mn.....	89
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5	93
ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ АЛЮМИНИЕВО-КАЛЬЦИЕВЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ	94
6.1 Исследование структуры и свойств литых образцов перспективных сплавов.	94

6.2 Исследование структуры и свойств образцов перспективного сплава после термдеформационной обработки	97
6.3 Радиально-сдвиговая прокатка.....	98
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	101
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	103
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	114
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	115

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

Развитие алюминиевого рынка автомобилестроительного литья и профиля (при прогнозируемом бурном развитии индустрии электромобилей и ужесточение экологических требований), литых алюминиевых изделий для машиностроительных отраслей, строительных полуфабрикатов с современными покрытиями, рынка высокотехнологичных производств (гибридные соединения, гибридные технологии) имеет перспективы развития как с точки зрения импортозамещения, так и инноваций, которые обеспечат экономические показатели (за счет использования вторичного алюминиевого сырья) и конкурентоспособный технологический уровень производства изделий из новых или модернизированных сплавов.

Однако существующие алюминиевые сплавы были созданы в большинстве своем во второй половине прошлого века, и в настоящее время в значительной мере исчерпали ресурсы повышения базовых эксплуатационных (мех. свойства, пластичность, жаропрочность, коррозионная стойкость) и технологических характеристик (требуют проведения модифицирования структуры, продолжительной операции термообработки, демонстрируют низкую технологичность в процессе гибридизации технологий). Данные ограничения требуют, как модернизации имеющихся сплавов, так и перехода к новым системам легирования.

Одним из направлений решения данных проблем является создание алюминиевых сплавов со структурой композиционного материала (КМ) при высокой дисперсности упрочняющих фаз, а также их равномерном распределении. Последние несколько десятилетий, для получения алюминиевых КМ используются специальные технологии, такие как введение упрочнителя в твердом виде, сверхбыстрая кристаллизация (RS/PM технология), напыление, пропитка расплавом преформы, замешивание наночастиц в расплав и др. Однако высокая стоимость таких технологий, а также их низкая эффективность с точки зрения достижения повышенного комплекса свойств исключают их широкое применение в будущем.

Как показали ряд исследований, альтернативным подходом к получению структуры КМ в алюминиевых сплавах с использованием простых технологических процессов (плавки и литья на стандартном промышленном оборудовании) является переход к новым систем легирования, в которых определяющая роль отводится малорастворимым в алюминии добавкам (Ca, Ni, PЗМ), образующим с алюминием диаграмму эвтектического типа. Среди последних наибольшую перспективность

представляет кальций с точки зрения характеристик образуемой с алюминием эвтектической структуры и стоимостных характеристик. Следует отметить, что в процессе кристаллизации сплавов системы Al-Ca формируется ультратонкая эвтектика с высокой объемной долей вторых фаз (более 15 об. %), обладающих пониженной плотностью (фаза $\text{Al}_4\text{Ca} \sim 2,4 \text{ г/см}^3$, тогда как плотность фаз типа $\text{Al}_{11}\text{PЗМ}_3$ составляет $\sim 4 \text{ г/см}^3$), для которой характерны высокая технологичность при плавке, литье, обработке давлением, а также прогнозируемая технологичность в развивающейся области аддитивных технологий. Достижение такой технологичности и свойств новых алюмоматричных сплавов позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов в технологиях гибридного формообразования, где основной идеей является соединение металлургических, аддитивных и субтрактивных технологий с целью создания топологически оптимизированных металлических изделий сложной геометрии (концепция бионического дизайна), обладающих минимальным весом при повышенных прочностных характеристиках и уникальным сочетанием физико-механических свойств, недостижимых при условии сольного использования традиционных металлургических технологий.

В настоящей работе рассматривается вопрос влияния дополнительного легирования, такими элементами как La, Cu, Mn при одиночном или комплексном введении на фазовый состав, эксплуатационные свойства, технологичность новой группы алюмокальциевых композиционных сплавов. Обоснование выбора данных легирующих элементов отвечает задачам расширения научной базы данных о влиянии различных легирующих элементов на сплавы системы Al-Ca, где помимо изученного влияния традиционных примесных элементов Fe, Si, вопросов целесообразности использования дорогостоящих эвтектикообразующих элементов Ni, PЗМ, актуальными будут являться наиболее доступные компоненты Cu, Mn, являющиеся частью химического состава вторичного алюминиевого сырья и оказывающие комплексное влияние на механизмы упрочнения алюминиевых сплавов.

Прикладная значимость данной разработки будет определяться масштабами мегаполисов, где окружающая среда требует перехода к прочностным алюминиевым конструкциям строительного, декоративного, функционального назначения (входные группы, фасадные, светопрозрачные конструкции и т.д), транспортная политика направлена на обеспечение экологических норм с осуществлением поэтапной замены общественного и корпоративного транспорта на экологически дружелюбные модели, научная среда обеспечивает развитие высокотехнологичных сплавов, а промышленные предприятия ориентированы на вовлечение в производство повышенной доли вторичного алюминиевого сырья.

Учитывая вышесказанное, проведенные в настоящей работе исследования расширят научную базу разработки высокотехнологичных композиционных сплавов на основе системы Al-Ca. Используемые подходы анализа и оптимизации фазового состава позволят достичь оптимального сочетания эксплуатационных и технологических свойств и как следствие обеспечат превосходство экономических показателей производства изделий из новых сплавов в сравнении с промышленными конкурентами.

Цель работы:

Исследование структуры и фазового состава сплавов на базе системы Al-Ca, дополнительно легированных La, Cu, Mn, в процессе кристаллизации и последующей термомеханической обработки с целью разработки новых высокотехнологичных сплавов, предназначенных для получения изделий комбинированными методами, включающими литье, обработку давлением и селективное лазерное плавление.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

1. С использованием расчетно-экспериментальных методов провести анализ структуры и фазового состава сплавов систем Al-Ca-La, Al-Ca-Cu, Al-Ca-Mn в условиях равновесной и неравновесной кристаллизации.
2. Анализ эволюции структуры характерных сплавов изучаемых систем в процессе литья, термомеханической обработки и селективного лазерного плавления.
3. Анализ распределения легирующих элементов между различными структурными составляющими и оценка их влияния на технологические и физико-механические свойства сплавов.
4. Обосновать составы литейных сплавов, обладающих пределом текучести не менее 150 МПа в литом состоянии без необходимости проведения операций гомогенизации, закалки и старения.
5. Обосновать составы деформируемых сплавов, обладающих пределом текучести не менее 200 МПа после цикла термомеханической обработки, включающей операции гомогенизации исходных слитков, обработки на твердый раствор и старения полученных деформированных полуфабрикатов.
6. Оценить возможность производства новых сплавов с использованием вторичного алюминиевого сырья.
7. Сравнительный анализ физико-механических и технологических свойств новых перспективных сплавов, полученных в том числе с привлечением ломов и отходов алюминиевого производства, с марочными сплавами.

Научная новизна

1. Предложено строение тройных диаграмм системы Al-Ca-La, Al-Ca-Cu, Al-Ca-Mn в области алюминиевого угла, где выявлена значительная растворимость лантана и меди в соединении Al_4Ca , ведущая к сложным процессам атомной перестройки и изменению физико-механических свойств интерметаллического соединения. Установлены фазовые превращения, проведено количественное описание состава и свойств впервые выявленных эвтектических фаз $Al_{10}CaMn_2$, $Al_{10}CaCu_2$.

2. На примере четверных сплавов системы Al-3Ca-La(Cu)-1,5Mn показано, что они демонстрируют литейные свойства, сравнимые с наиболее технологичными литейными марками алюминиевых сплавов системы Al-Si.

3. На примере четверных сплавов системы Al-3Ca-La(Cu)-1,5Mn показано, что коррозионная стойкость сплавов в литом состоянии превосходит традиционные марочные сплавы системы Al-Si, но легирование лантаном и медью способствует развитию межкристаллитной коррозии по сравнению с базовым сплавом системы Al-Ca-Mn.

4. На примере заэвтектических сплавов системы Al-Ca-La-Mn показана возможность получения термостабильной (до 400 °C) квазиэвтектической структуры, содержащей более 25 об. % наноразмерных алюминидных фаз по технологии селективного лазерного плавления.

5. На примере модельных сплавов системы Al-3Ca-La(Cu)-1,5Mn показано, что компактная морфология интерметаллидных фаз $Al_4(Ca,La)$, $(Al,Cu)_4Ca$, $Al_{10}CaMn_2$ способствует получению качественных деформированных полуфабрикатов со степенью обжатия более 90%.

6. На примере сплавов системы Al-3Ca-Cu-Mn-Fe-Si показана возможность получения литейных и деформируемых алюминиевых сплавов, выплавляемых на основе вторичного алюминиевого сырья (в т.ч. алюминиевого баночного лома).

Практическая значимость

1. Предложены составы высокотехнологичных литейных алюминиевых сплавов системы Al-3Ca-Cu-Mn-Fe-Si, выплавляемых на основе вторичного сырья, не требующих термообработки и обладающих пределом текучести более 150 МПа при пластичности 6-8 % после гравитационного литья в кокиль (Патент РФ 2741874).

2. Предложены составы сплавов на основе систем Al-Ca-La-Mn, Al-Ca-Cu-Mn, Al-Ca-Cu-Mn-Fe-Si и технология их термомеханической обработки, позволяющая получать в листах и сортовом прокате предел текучести выше 200 МПа при пластичности до 15 % без использования закалки и старения.

3. Предложены составы заэвтектических алюмокальциевых сплавов системы Al-Ca-La-Mn содержащих в структуре не менее 25 об. % вторых фаз и демонстрирующие получение высоких показателей микротвердости в пределах 150 HV при сохранении термостойкости до 400 °С в процессе получения изделий по методу селективного лазерного плавления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90031 «Обоснование структуры и фазового состава литейных алюминиево-кальциевых сплавов, выплавляемых на основе вторичного сырья», РНФ № 18-79-00345 «Создание научных принципов конструирования новых наноструктурированных металломатричных композиционных материалов на основе алюминия, с высокой долей алюминидов Al(Ti, Ca, Ni, Ce(La), Zr)».

Положения, выносимые на защиту

1. Характер равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов систем Al-Ca-La, Al-Ca-Cu и Al-Ca-Mn, фазовый состав сплавов и морфология образующихся структурных составляющих.

2. Эволюция структуры сплавов системы Al-Ca-La-Mn, Al-Ca-Cu-Mn в процессе литья, термдеформационной обработки и селективного лазерного плавления.

3. Характер распределения элементов между структурными составляющими сплава и их влияние на технологичность и физико-механические свойства.

4. Обоснование выбора составов литейных сплавов, демонстрирующих предел текучести более 150 МПа без использования операций гомогенизации и закалки.

5. Обоснование выбора составов алюмокальциевых сплавов для нужд селективного лазерного плавления, обладающих сбалансированным набором прочностных свойств и термостойкости в выращенном состоянии.

6. Обоснование выбора составов деформируемых сплавов, обладающих пределом текучести не менее 200 МПа после цикла термдеформационной обработки, исключаящей операции гомогенизации исходных слитков, обработки на твердый раствор и старения полученных деформированных полуфабрикатов.

Апробация работы

Работа отмечена дипломом в конкурсе «Молодые ученые» в рамках XXIV международной промышленной выставки «Металл-экспо», 2018; по результатам работы выигран конкурс У.М.Н.И.К. «Фонд содействия инновациям», 2019 г, г. Москва, НИТУ «МИСиС», получен грант РФФИ в рамках конкурса «Аспиранты», 2019 г, а также

выигран «Всероссийский инженерный конкурс» в секции «Технологии материалов», 2019 г, г. Симферополь, КФУ им. В.И. Вернадского.

Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях: XVII, XVIII, XIX Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования», 2019, 2020, 2021 Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский горный университет; Международная научно-техническая конференция «Инновационные технологии в литейном производстве», 2019 Москва, МГТУ им. Баумана; Der 70. BHT-FREIBERGER UNIVERSITÄTSFORUM, 2019, Германия, Фрайбергская горная академия; Всероссийская школа – конференция с международным участием «Аддитивные технологии в цифровом производстве. Металлы, сплавы, композиты», 2019, г. Москва, НИТУ «МИСиС»;

Публикации

По результатам исследований опубликовано 13 научных статей в изданиях, входящих в базы данных Web of Science (Core Collection)/Scopus.

Достоверность научных результатов

О надежности результатов свидетельствует повторяемость результатов, высокая оценка представленных данных на многочисленных профильных конференциях, а также публикации в журналах, входящих в первый и второй квартиль Web of Science (Core Collection)/Scopus. Все испытания проводились согласно рекомендациям действующих ГОСТов. Текст диссертации и автореферата проверен на отсутствие плагиата с помощью программы "Антиплагиат" (<http://antiplagiat.ru>).

Личный вклад автора

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и авторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, а также списка литературы из 130 источников. Работа изложена на 115 страницах, содержит 63 рисунка и 29 таблиц.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Наибольшее распространение в промышленности нашли среднепрочные литейные и деформируемые алюминиевые сплавы. Однако повышение эксплуатационных свойств изделий, обеспечение конкурентоспособного технологического уровня производства требует, как модернизации имеющихся композиций сплавов, так и разработки сплавов на базе новых систем легирования.

1.1 Среднепрочные промышленные алюминиевые сплавы. Возможности и недостатки

1.1.1 Литейные алюминиевые сплавы

Наилучшее сочетание технологических свойств (жидкотекучесть, низкие значения литейной усадки и низкая склонность к образованию горячих трещин) демонстрируют сплавы системы Al-Si-Mg (АК12, АК9, АК9ч, АК9пч, АК7, АК7ч, АК7пч), используемые в получении сложных по конфигурации и тонкостенных отливок. Однако механические свойства данных сплавов (ГОСТ 1583-93 [1], табл. 1.1) имеют сравнительно невысокие значения, позволяя классифицировать их как «среднепрочные» сплавы.

Таблица 1.1 - Механические свойства сплавов (ГОСТ 1583-93).

Марка сплава	Способ литья	Вид термической обработки	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
АК12	К	-	157	2
	КМ	-	147	4
	Д	-	157	1
	К	T2	157	2
	КМ	T2	147	4
АК9ч	К, Д	-	147	2,0
	КМ	T1	196	1,5
	К, КМ	T6	235	3,0
АК7	К	-	157	1,0
	К	T5	196	0,5
АМг6л	К, Д	-	216	6,0
	К	T4	225	6,0

В тоже время, технология производства изделий из данных сплавов сложна и требует обязательного модифицирования при литье, полного цикла термической

обработки, включающей высокотемпературный гомогенизационный отжиг, нагрев под закалку и последующее длительное старение.

Железо является традиционным примесным элементом в промышленных сплавах и способно оказывать негативное влияние на силумины, связанное с образованием хрупкого соединения, как видно из диаграммы состояния системы Al–Si–Fe [2]. Данное соединение способно стать концентратором напряжений в свою очередь существенно снижая пластичность сплава, что объясняется морфологией данного соединения, форма которого имеет вид тонких пластин. При этом стоит отметить, что повышение содержания железа в сплаве способствует увеличению длины данных пластин. Решается данная проблема путем ввода марганца в силумины, который способствует образованию более компактных кристаллов фазы $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$, имеющих скелетообразную форму (см. Al_8 на рис. 1.1) и существенно повышающих пластичность сплавов.

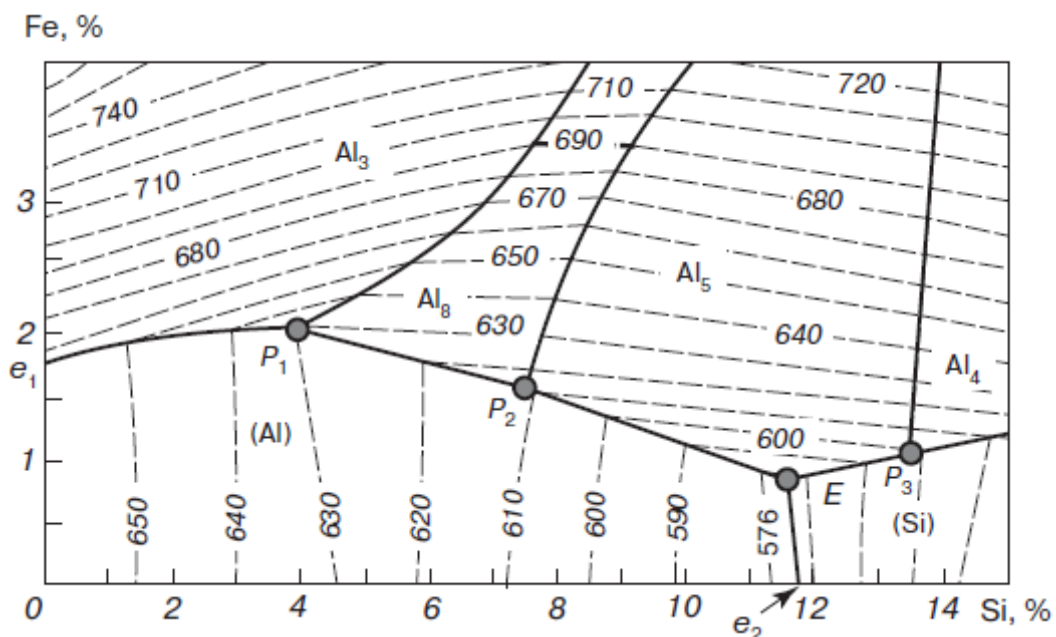


Рисунок 1.1 – Поверхность ликвидус системы Al-Si-Fe: Al_3 – Al_3Fe ; Al_5 – Al_5FeSi ; Al_8 – $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$; Al_4 – Al_4FeSi

Для повышения механических свойств данной группы сплавов применяют модифицирование, дополнительное легирование и термическую обработку.

Сплав АК12 является единственным представителем промышленных силуминов, относящимся к двойной системе Al-Si. Содержание кремния в пределах 10-13 масс. % способно обеспечить доэвтектическую, эвтектическую и заэвтектическую структуру данного сплава. Однако модифицирование данного сплава как основной путь повышения механических свойств ведет к смещению точки эвтектики в сторону больших

концентрация кремния, что ведет к образованию в модифицированном состоянии доэвтектической структуры. Доэвтектическая структура состоит из эвтектики (Al)+(Si) и небольшого количества первичных кристаллов (Al).

В целом для силуминов эффект модифицирования достигается добавлением в диапазоне 200 ppm Sr, Na, Ca, Ba, которые изменяют морфологию эвтектического Si из грубой пластинчатой в тонкую волокнистую (рис. 1.2), которая оказывает благотворное влияние на прочность и пластичность [3-5].

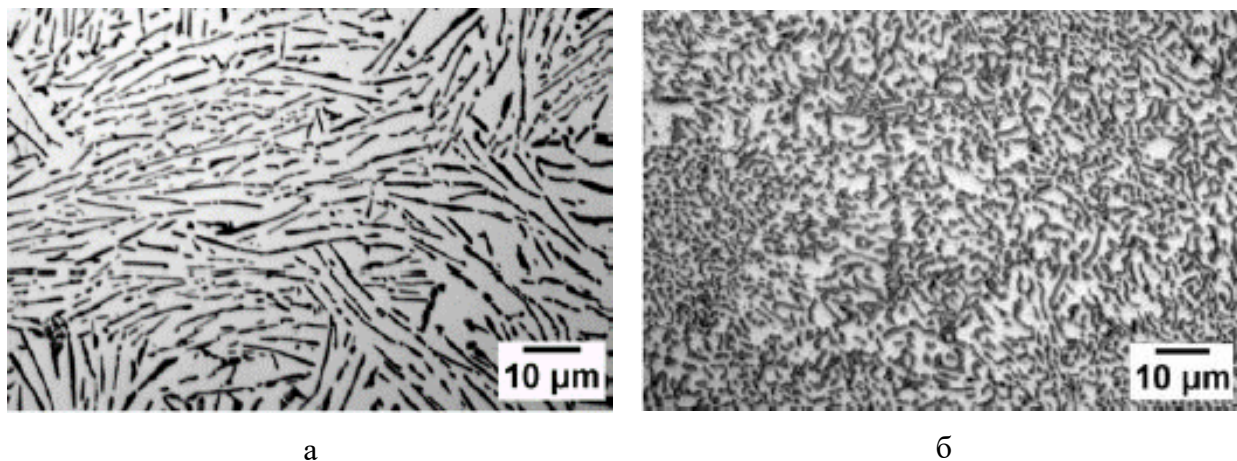


Рисунок 1.2 – Структура сплава Al-10Si-0,1Fe: до модифицирования (а); после модифицирования (б)

Добавка магния в силумины позволяет проводить упрочняющую термическую обработку, благодаря образованию при старении фаз β' и β'' , которые являются метастабильными модификациями Mg_2Si , что вытекает из диаграмм Al-Si-Mg (см. рис. 1.3). В литом состоянии добавка магния также способна оказывать модифицирующий эффект на кремниевую эвтектику (рис. 1.3 б) [6].

К наиболее популярным малым добавкам в данные сплавы с точки зрения исследований относится Cu и различные РЗМ. Так добавка Cu вызывает дисперсионное упрочнение сплава в процессе искусственного старения и увеличивает термостабильность, что связано с увеличением плотности метастабильных выделений, в том числе медь содержащих [7, 8]. А такие РЗМ как La, Ce, Pr при легировании до 0,5 масс. % способствуют повышению механические свойства сплавов (прочность, твердость), благодаря модифицирующей способности [9-11].

Несмотря на многочисленные работы по улучшения свойств сплавов системы Al-Si-Mg они обладают низкой литейной прочностью и не пригодны для изготовления полуфабрикатов с высокими степенями обжатия [12-13].

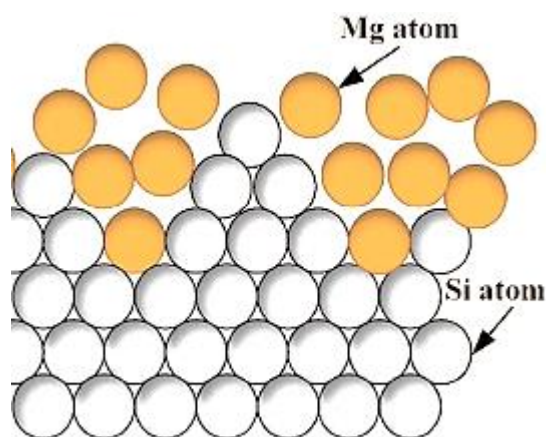
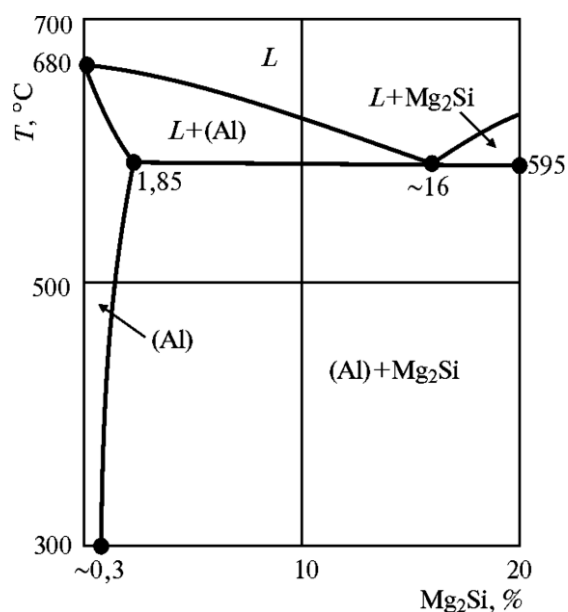


Рисунок 1.3 – Алюминиевый угол фазовой диаграммы Al-Mg-Si (а); схема модифицирующего влияния магния на кремниевую эвтектику (б)

В тоже время, опыт получения алюминиевых сплавов методом селективного лазерного плавления (СЛП) показал большой интерес к данной группе сплавов [14-16] в связи с их низкой склонностью к горячим трещинам при литье и обработке по методу СЛП. Так наиболее распространенный в российских и зарубежных публикациях сплав Al10SiMg проявил высокую технологичность при получении бездефектных изделий [17]. Получаемые механические свойства значительно превышают показатели литых изделий, в частности временное сопротивление после синтеза составляет 400 МПа, а относительное удлинение 5%. Однако отжиг свыше 200 °С, приводит к значительной деградации структуры и свойств.

Успешно решить проблему термостабильности удастся при дополнительном легировании сплавов нерастворимыми в алюминии элементами с низким коэффициентом диффузии, такими как переходные и редкоземельные металлы (РЗМ) [18] или переходом к новым сплавам на основе данных элементов. Следуя этому принципу, новые сплавы Al-12Si-1.4Fe-1.4Ni-Cu [19], Al-3Ce-7Cu-Zr [20] продемонстрировали хорошие механические свойства как при комнатной, так и при повышенной температуре (250 °С - 300 °С). Однако более высокая температура вызывала снижение прочности до 40 % из-за деградации эвтектической структуры.

С другой стороны, в процессе СЛП скорость охлаждения слоя расплавленного порошка может превышать 10^4 К/с [14, 15], что приводит к значительному отклонению от

равновесных и неравновесных условий кристаллизации. В зависимости от термодинамических факторов и кинетических эффектов [21], определяемых величиной переохлаждения, можно ожидать образования структуры, соответствующей метастабильному равновесию. Таким образом, заэвтектическая структура может трансформироваться в полностью эвтектическую или доэвтектическую, а переходные элементы (Mn, Zr, Cr и т.д.) способны образовывать пересыщенные твердые растворы, в которых растворимость этих элементов до 3-х раз выше максимальной растворимости в равновесном состоянии. Формирование такой структуры с высокой объемной долей ультрадисперсных частиц, гомогенно распределенных в пересыщенной алюминиевой матрице, благоприятно для достижения высокой твердости [22].

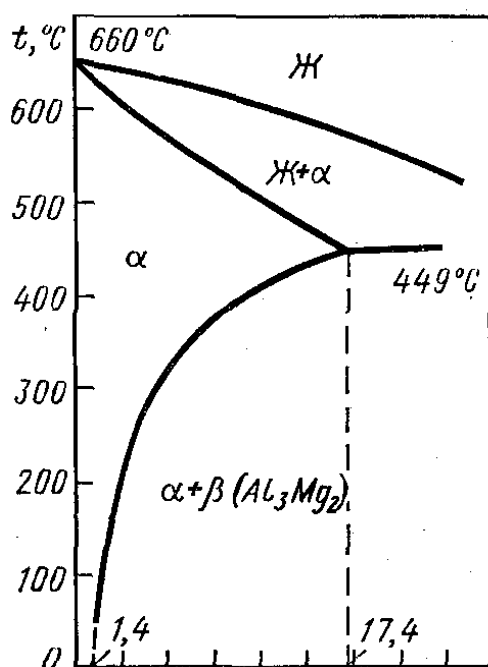
В частности, в качестве заэвтектического сплава рассматривался сплав Al-20Si [23]. В результате высокой скорости охлаждения во время обработки по методу СЛП сформировалась ультратонкая структура, состоящая из кристаллического кремния, дендритных ячеек (Al) и мелкодисперсной эвтектики (Al+Si). Термообработка показала значительное огрубление эвтектики, что привело к существенному изменению механических свойств. Предел текучести и предел прочности выращенных образцов СЛП снижается во время отжига при 400 °C с 374 и 506 МПа до 162 и 252 МПа соответственно, тогда как пластичность возрастает с 1,6 до 8,7 %. Это дает возможность предсказывать микроструктуру и соответствующие свойства деталей, выращенных по методу СЛП из заэвтектического сплава Al-20Si в соответствии с конкретными требованиями.

Другой группой среднепрочных сплавов являются сплавы на основе системы Al-Mg, которые широко применяются в различных отраслях промышленности благодаря коррозионной стойкости и повышенным механическим свойствам в литом состоянии [24, 25]. В дополнение к Mg, который является основным легирующим элементом в этих сплавах, в них содержатся малые добавки Zr, Ti и Be, которые не оказывают ощутимого влияния на фазовый состав, а также некоторые примеси, такие как железо, кремний, медь, марганец, олово, свинец, висмут, никель и цинк [26-31]. Использование высокочистого алюминия для коррозионностойких компонентов подавляет действия, направленные на дальнейшее удешевление этих сплавов, а, следовательно, и расширение сферы их применения. Использование вторичного сырья является надежным решением этой проблемы [32, 33]. Несмотря на то что повышенное содержание примесных элементов не оказывает существенного влияния на механические свойства сплавов [34-36], оно может сказываться на литейных свойствах алюминиевых сплавов.

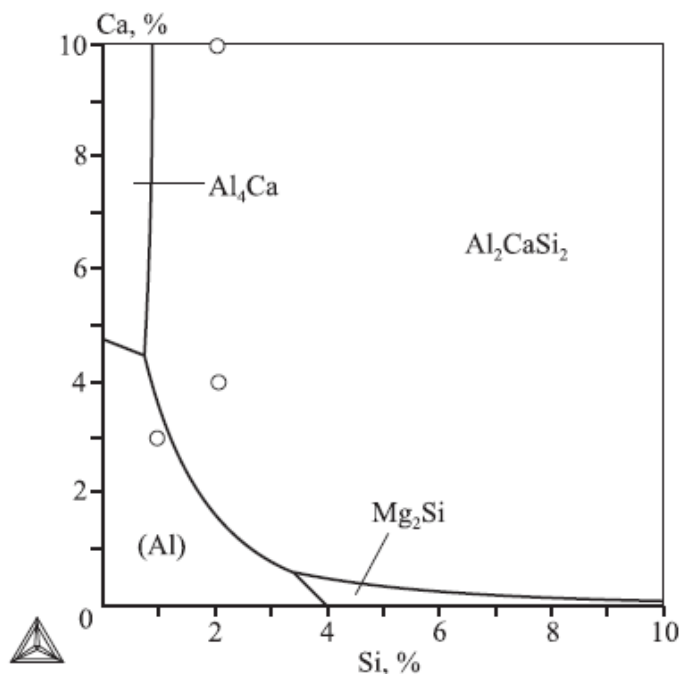
Для литья используют сплавы с содержанием Mg 4,5-7 % для обеспечения оптимального сочетания прочности и пластичности.

Наиболее популярными являются сплавы АМгбл и АМгблч. Как показано в таблице 1.1, предел прочности и относительное удлинение сравнительно невысоки, также рабочая температура данных сплавов не превышает 150 °С. Данные сплавы используются, в основном, для производства изделий, работающих в коррозионно-активных средах при сравнительно невысоких нагрузках. Следует отметить и их низкую технологичность, обусловленную большим интервалом кристаллизации, который приводит к образованию рассеянной пористости в литых полуфабрикатах. Кроме, того указанные сплавы характеризуются высокой окисляемостью при плавке. В тоже время, благодаря относительно невысокой склонности к образованию горячих трещин они хорошо свариваются аргонно-дуговой сваркой (прочность таких сварных соединений составляет 80-90 % от прочности основного материала).

Как следует из фазовой диаграммы системы Al-Mg, представленной на рисунке 1.4, в сплавах после закалки из однофазной области возможен распад пересыщенного твердого раствора на основе алюминия. Однако этот распад не приводит к существенному упрочнению, хотя закаленные сплавы и проявляют заметную склонность к естественному старению, в результате которого увеличиваются показатели прочности, снижается пластичность и устойчивость к коррозии под напряжением.



а



б

Рисунок 1.4 – Диаграмма состояния Al-Mg (а); Проекция линии ликвидус системы Al-Ca-Mg-Si при содержании 10 % Mg (б)

Уменьшение содержания примесей в данных сплавах приводит к существенному возрастанию как прочностных свойств, так и пластических свойств при достижении относительного удлинения порядка 10 % и более, что наблюдается при литье в кокиль или после термической обработки (по режиму Т4). Главной вредной примесью для данной группы сплавов, снижающей уровень механических свойств, является кремний. В соответствии с ГОСТ 1583-93 в сплаве АМгбл содержание кремния не должно превышать 0,2 %. Это ограничивает возможность использования для производства данного сплава технического алюминия, лома и отходов алюминиевых сплавов, что снизило бы себестоимость его производства.

В последние годы добавление Са в сплавы Al-Mg (рис. 1.4 б) показало интересные результаты [37, 38]. Кальций, как и кремний, является эвтектикообразующим элементом. Он снижает массу, повышает коррозионную стойкость, а также значительно повышает литейные свойства сплавов Al-Mg. Кроме того, установлено, что кальций связывает железо и кремний в тройные интерметаллидные соединения, снижая их негативное влияние на механические свойства сплавов, а также отрицательное влияние железа на коррозионную стойкость. Это говорит о возможности добавления кальция в процессе плавки вторичных сплавов с целью повышения их литейных свойств без заметного снижения механических свойств сплава [39].

1.1.2 Деформируемые алюминиевые сплавы

Сплавы бxxx серии на основе системы Al-Mg-Si имеют подавляющую популярность среди деформируемых алюминиевых сплавов в связи с их относительно высокими механическими и эксплуатационными свойствами, а также отработанными технологиями плавки, литья, экструдирования в сложнофасонные профили различного назначения [40]. Важно отметить, что в отличие от высокопрочных сплавов 2xxx и 7xxx серии, сплавы бxxx серии преимущественно получают с привлечением до 80 % вторичного сырья [41], что обуславливает их относительно низкую стоимость и энергоэффективность производства, но в тоже время сопровождается наличием примеси 0,5-0,7 % Fe и требует микроструктурного контроля на предмет присутствия иглообразных включений Fe-содержащих фаз (рис. 1.5). Наиболее популярные сплавы демонстрируют следующие прочностные свойства: 6063 ($\sigma_B = 240$ МПа, Т6), 6061 ($\sigma_B = 240$ МПа, Т6) и 6082 ($\sigma_B = 330$ МПа, Т6).

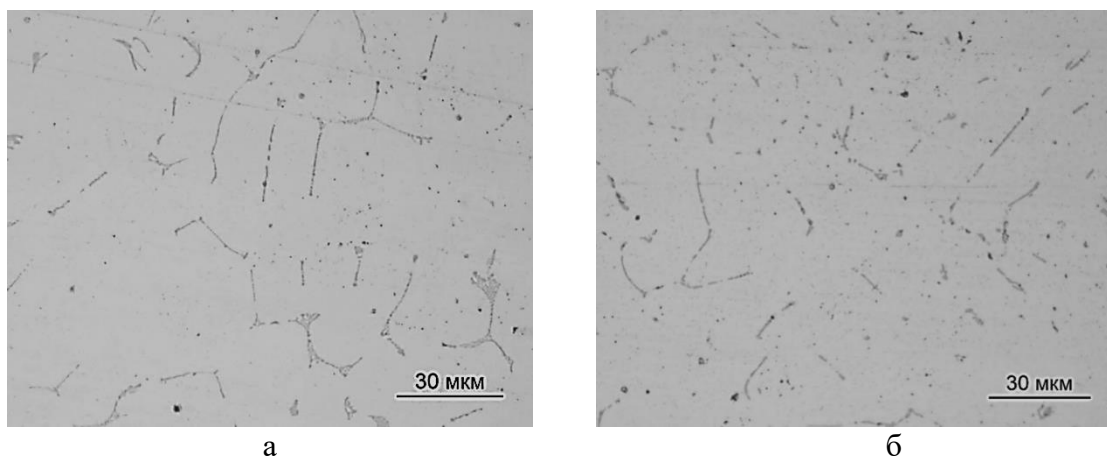


Рисунок 1.5 – Включения Fe-содержащих фаз: а) до гомогенизационного отжига; б) после гомогенизационного отжига (фрагментированные включения)

Однако технологический процесс производства деформированных полуфабрикатов из таких сплавов достаточно сложен, так как включает гомогенизационный отжиг слитков при температуре порядка 560 °С с выдержкой до 15 часов, а также закалку и старение (рис. 1.6) для обеспечения дисперсионного упрочнения за счет метастабильных выделений β'' (Mg_5Si_6) [42]. Состояние исследований в области улучшения составов бxxx сплавов не показывает значительного прикладного прогресса. В частности, современный стандарт ГОСТ 4784-2019 [43] применительно к указанной серии сплавов не содержит существенных изменений относительно стандарта ГОСТ 4784-74. Однако, множество современных публикаций свидетельствуют о значительном ресурсе повышения свойств и сокращения производственного цикла полуфабрикатов из сплавов бxxx серии за счет дополнительного легирования, оптимизации технологического процесса, разработки новых технологий.

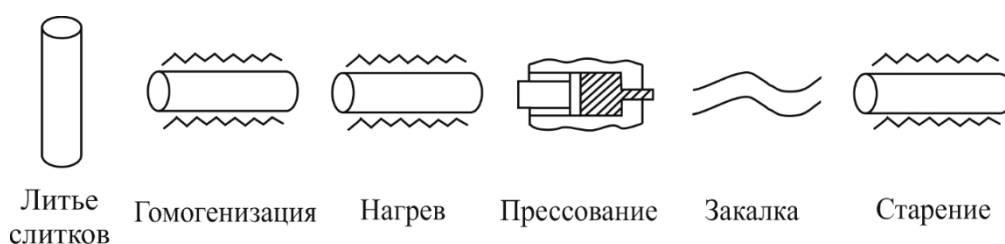


Рисунок 1.6 – Схема технологического процесса производства прессованных полуфабрикатов из сплавов бxxx серии

Установлено, что малые добавки элементов Cu, Ag, Sc, Zr, Li, In, Sn, Cd [44-56] имеют упрочняющий эффект вследствие изменения механизма дисперсионного упрочнения в процессе старения. Медь является наиболее классической микродобавкой, которая присутствует в Al-Mg-Si сплавах типа 6061 (0,15-0,4 % Cu), где формирование

прекурсоров медь содержащих фаз в виде мелкодисперсных выделений с высокой плотностью обеспечивает более высокую степень упрочнения медьсодержащих Al-Mg-Si сплавов. В частности, добавка 0,3 % Cu позволила повысить прочность сплава 6082 на 10 % в состоянии Т6 [47]. Более того, в работах [47, 48] показано, что медь, из-за относительно малой диффузии в алюминии, снижает кинетику естественного старения на начальных стадиях. Гораздо меньше изучено влияние малых добавок легкоплавких элементов группы Sn, In, Cd, микролегирование которыми имеет чрезвычайно высокий эффект в термоупрочняемых сплавах системы Al-Cu [53]. Согласно результатам [54], добавка всего 0,04 % Sn в сплав Al-1%Mg-0,6%Si полностью подавляет эффект естественного старения, но при этом повышает прочность на 20 МПа в состоянии Т6. Еще большего прироста (60 МПа) возможно добиться в случае совместной добавки Sn и Cu [55]. Согласно работе [56] аналогичного эффекта можно ожидать и от индия. Показано, что как Sn, так и In, обеспечивают повышение энергии активации необходимой для формирования атомных кластеров на ранних стадиях старения. Таким образом, значительно ускоряется распад твердого раствора, что означает снижение времени достижения максимального упрочнения. Аналогичная добавка 0,26 % Cd в сплав Al-1%Si-0,5%Mg-0,2%Fe-0,5%Mn способствовала повышению предела текучести на 57 % всего за 30 мин старения при 185 °С.

С другой стороны, значительного повышения механических свойств при сохранении пластичности и эксплуатационных свойств возможно добиться способами обработки давлением. В частности, методы интенсивной пластической деформации (ИПД), такие как равноканальное угловое прессование и кручение под высоким давлением (КВД) предполагают повышение предела прочности до уровня выше 500 МПа прежде всего за счет достижения наноструктурного состояния при сохранении химического состава сплава [57]. В работе [58] показано достижение предела прочности 566 МПа для сплава 6063 после КВД как за счет ультрамелкозернистой структуры, так и за счет значительного уменьшения линейного размера упрочняющих выделений β'' до уровня 10-20 нм, интенсивность образования которых возросла за счет значительного количества межфазных границ и дислокаций. Ввиду того, что методы ИПД невозможно применить на практике из-за малого размера получаемых материалов, а также дорогостоящего и сложного оборудования, множество работ посвящено термомеханической обработке сплавов бxxx серии, которые могут включать в себя многоступенчатые нагревы в сочетании с обработкой давлением. В работе [59] холодная и последующая теплая прокатка в сочетании с термообработкой по режиму Т6 сплава 6061 позволила получить предел прочности 406 МПа, а в [60] показано, что предварительное

старение, холодная прокатка и повторное старение при относительно низкой температуре 100 °С позволяют достичь еще большего показателя $\sigma_b = 560$ МПа за счет дислокационного упрочнения и высокой плотности упрочняющих выделений. Несмотря на впечатляющие результаты, эти многоступенчатые режимы также представляются труднореализуемыми в условиях промышленного производства из-за необходимости тщательного контроля низкотемпературных режимов и внедрения специального оборудования в цеха, специализирующихся на экструзии.

Данные показывают, что достичь существенных изменений в прочностных свойствах, технологичности без использования радикальных подходов является мало возможным. Одним из таких подходов кардинального улучшения является переход к новым системам легирования.

Примером удачной реализации данного подхода являются сплавы 3xxx серии на базе системы Al-Mn-Cu дополнительно легированные Zr [61, 62]. Предпосылкой модернизации сплавов 3xxx серии послужили их высокая коррозионная стойкость, технологичность (отсутствие продолжительной термообработки) и широкое использование в архитектуре, упаковочном производстве, автомобильной промышленности, позволяющие вовлекать в производство более экономичное вторичное сырье. В базовом варианте прочность таких сплавов относительно невысока (в отожженном состоянии $\sigma_b < 150$ МПа), однако наличие в сплаве до 0,3 % Zr обуславливает возможность дисперсионного упрочнения полуфабрикатов в процессе отжига за счет распада алюминиевого твердого раствора с одновременным формированием когерентных наночастиц фазы типа $L1_2$ (Al_3Zr). Комплексное упрочнение от добавок Zr в сочетании с базовыми структурными составляющими, включающими эвтектические железосодержащие фазы $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ и Mn-содержащие дисперсоиды Al_6Mn или $Al_{20}Cu_2Mn_3$ формирующиеся в процессе отжига дает возможность данным сплавам конкурировать с 6xxx серией. Преимуществами являются отсутствие продолжительных операций гомогенизационного отжига и закалки полуфабрикатов (рис. 1.7) при достижении сопоставимых прочностных свойств, стабильность свойств и структуры при температурах до 300 °С (в 6xxx сплавах не более 200 °С, что определяется термостойкостью метастабильной упрочняющей фазы Mg_2Si).

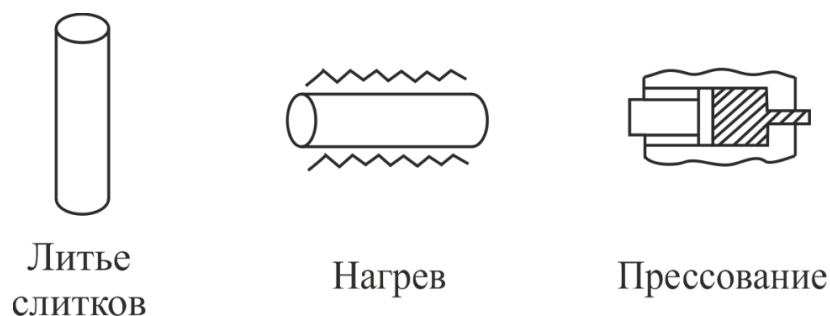


Рисунок 1.7 – Схема технологического процесса производства прессованных полуфабрикатов из сплава 3xxx+Zr

1.2 Современные подходы к созданию алюминиевых сплавов

Оптимальные сочетания различных физико-механических свойств часто достигаются при использовании композитов, в том числе и на основе алюминия [63-67]. Отличительной особенностью многих композитов является сочетание легкой и пластичной матрицы с упрочняющими частицами второй фазы (или нескольких фаз) в количестве не менее ~15 об.%. Эти частицы обеспечивают требуемое сочетание специальных свойств. Упрочняющие частицы могут быть введены в алюминиевые сплавы с использованием различных методов, например, замешиванием твердых частиц в расплав [64], механическим легированием [65], пропиткой расплавом преформы [66] и др. Эти технологии требуют специального оборудования, что усложняет коммерческое изготовление алюмоматричных композитов и делает их довольно дорогими по сравнению с марочными сплавами.

Как показали ряд исследований, альтернативным подходом к получению структуры КМ в алюминиевых сплавах с использованием простых технологических процессов (плавки и литья на стандартном промышленном оборудовании) является переход к новым системам легирования, в которых определяющая роль отводится малорастворимым в алюминии добавкам, образующих с алюминием диаграмму эвтектического типа. Среди последних наиболее известны так называемые природные композиты на эвтектической основе [68-78]. Обычно это бинарные сплавы, например, (Al)-Ni [68-71], (Al)-Mg₂Si [72-76], (Al)-Ce [77] и Al-Ge [78]. Наиболее широко используемые литые сплавы на основе эвтектики алюминия и кремния также часто рассматриваются как природные композиты [79, 80]. При этом дополнительное упрочнение может быть достигнуто при увеличении объемной доли вторых фаз и создании сплавов на основе многофазной эвтектики, например, Al-Ce-Ni [81, 82] и Al-Si-Mg-Ni [83].

В соответствии с последними работами [2] особую актуальность в создании естественных алюмоматричных композиционных сплавов имеет кальций с точки зрения, как образуемой с алюминием эвтектической структуры, так и стоимостных характеристик. Следует отметить что в процессе кристаллизации сплавов системы Al-Ca (табл. 1.2) формируется ультратонкая эвтектика (размер эвтектических интерметаллидов ~ 1 мкм) с высокой объемной долей вторых фаз (более 15 об. %), обладающих пониженной плотностью (фаза $Al_4Ca \sim 2,4$ г/см³, тогда как плотность фаз типа $Al_{11}P_3M_3$ составляет ~ 4 г/см³), для которой характерны высокая технологичность при плавке, литье, обработке давлением, а также прогнозируемая технологичность в развивающейся области аддитивных технологий. Достижение такой технологичности и свойств новых алюмоматричных сплавов позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов в технологиях гибридного формообразования, где основной идеей является соединение металлургических, аддитивных и субтрактивных технологий с целью создания топологически оптимизированных металлических изделий сложной геометрии (концепция бионического дизайна), обладающих минимальным весом при повышенных прочностных характеристиках и уникальным сочетанием физико-механических свойств, недостижимых при условии сольного использования традиционных металлургических технологий.

Таблица 1.2 – Сравнительная характеристика бинарных эвтектических систем

Элемент	ρ , г/см ³	Эвтектика	$C_{эвт}$, масс. %	$Q_{фаза}$, об. %	$\rho_{фаза}$, г/см ³
Si	2,328	(Al)+(Si)	12,0	12,1	2,328
Ni	8,907	(Al)+ Al_3Ni	6,0	10,4	3,950
Ce	6,789	(Al)+ $Al_{11}Ce_3$	9,8	12,2	4,270
Ca	1,550	(Al)+ Al_4Ca	7,6	31,1	2,350

1.3 Перспективные системы легирования алюмокальциевых композиционных сплавов

Химические составы подавляющего большинства алюминиевых сплавов, производящихся в промышленных масштабах, содержат небольшой набор легирующих элементов (Si, Cu, Mg, Zn, Ni, Fe, Mn), при этом, некоторые сплавы содержат переходные и редкоземельные металлы.

Классификация основных легирующих и примесных элементов по их влиянию на структурные составляющие представлена в табл. 1.3 [2].

Таблица 1.3 – Классификация легирующих элементов и примесей в алюминиевых сплавах по их влиянию на структурные элементы

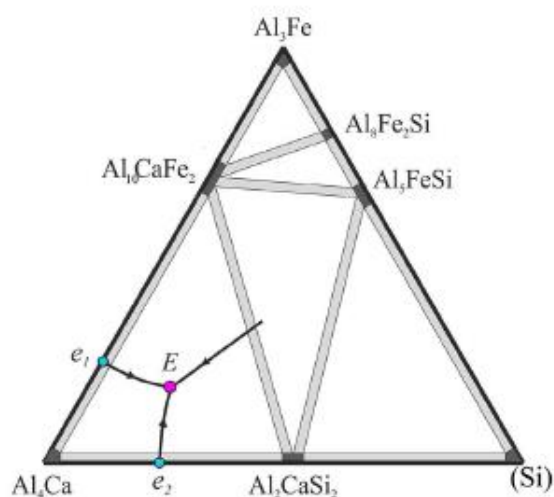
Воздействие на структуру	Ca	Fe	Si	Ni	Ce	La	Cu	Mn	Mg	Zn	Zr	Sc
Образование нерастворимых (при отжиге) эвтектических фаз	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+
Твердорастворное упрочнение (Al) и образование фаз упрочнителей при старении	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	-	-
Образование дисперсоидов	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+
Образование первичных кристаллов	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	+	-

В процессе изучения новой группы алюмокальциевых сплавов с целью обоснования структуры и фазового состава, оценки эксплуатационных свойств, технологичности в процессе литья и термомеханической обработки были рассмотрены следующие системы легирования: Al-Ca-Fe-Si [84, 85], Al-Ca-Zr-Sc [86, 87], Al-Ca-Zn-Mg [88, 89], Al-Ca-Mg-Si [38], Al-Ca-Ni [90], Al-Ca-Ni-PЗМ [91-93]. Однако исходя из классификации элементов, представленных в табл. 1.3, требуется расширение базы данных о влиянии различных легирующих элементов на структуру и свойства как рассмотренных ранее Al-Ca сплавов, так и для разработки новых, позволяющих вовлекать наиболее распространенные элементы вторичного алюминиевого сырья с целью повышения добавочной стоимости продукции. Не исключением являются ранее не изученные Cu и Mn.

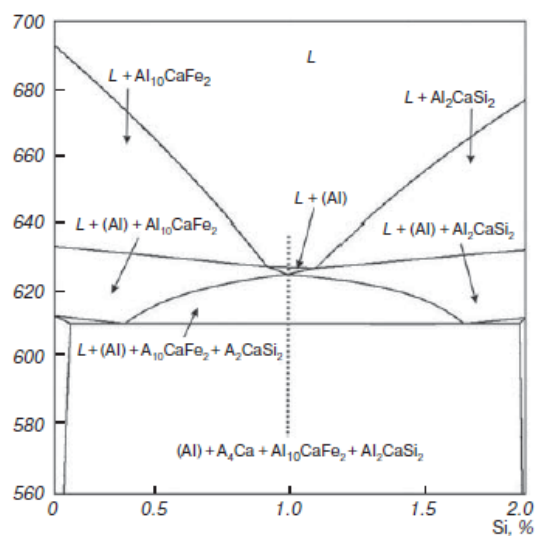
1.3.1 Сплавы системы Al-Ca-Fe-Si

Авторы статей [84, 85], рассматривая систему Al-Ca-Fe-Si показывают, что кальций способен участвовать в образовании фаз с железом и кремнием, являющихся

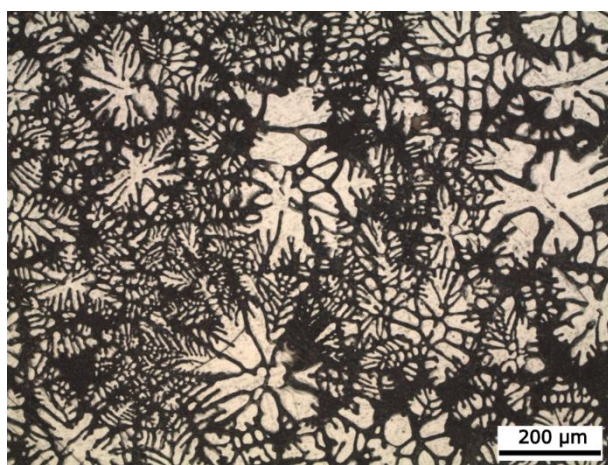
неотъемлемыми примесными элементами в промышленных алюминиевых сплавах. Добавление железа и кремния в алюмокальциевые сплавы приводит к появлению тройных соединений Al_2CaSi_2 и $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$ (рис. 1.8). Эти фазы участвуют в инвариантной эвтектической реакции $L(\text{Al}) + \text{Al}_4\text{Ca} + \text{Al}_2\text{CaSi}_2 + \text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$ при температуре 611 °С. При этом фазы с Fe и Si имеют благоприятную морфологию без игольчатых включений.



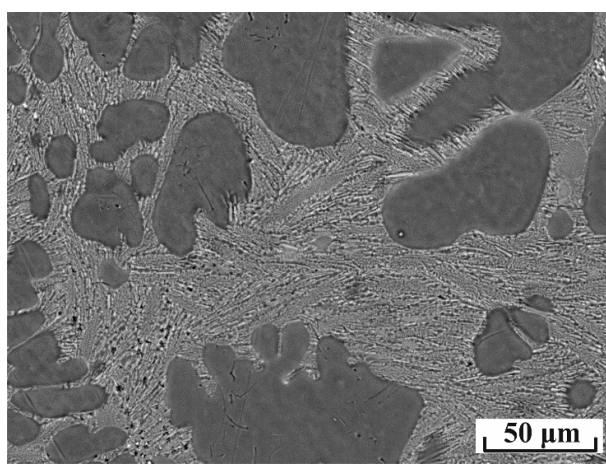
а



б



в



г

Рисунок 1.8 – Фазовая диаграмма системы Al-Ca-Fe-Si в алюминиевом углу (распределение фаз в твердом состоянии) (а); Политермический разрез системы Al – Ca – Fe – Si в области алюминиевого твердого раствора при содержании 94 % Al и 4 % Ca, (Fe + Si = 2 %) (б); Микроструктура доэвтектического сплава 4Ca1Fe0.5Si: ОМ (в), СЭМ (г)

На основе экспериментальной модели сплава вблизи точки эвтектики, содержащего 6 % Ca, 1 % Fe и 0,5 % Si было показано, что алюмокальциевые эвтектические сплавы перспективны для разработки новых литейных алюминиевых сплавов. Это связано с сочетанием узкого температурного диапазона затвердевания и благоприятной морфологии

эвтектики. В процессе литья под давлением данных сплавов удалось получать разрывные образцы (толщиной от 1,9 до 6,5 мм), характеризующиеся стабильностью механических свойств, где значения предела прочности превышали 200 МПа [94].

1.3.2 Сплавы системы Al-Ca-Fe-Si-Zr-Sc

В качестве дополнительных легирующих элементов, обеспечивающих образование фаз-упрочнителей и выступающих в качестве антирекристаллизаторов в сплавах системы Al-Ca-Fe-Si выступают Zr и Sc, которые образуют с алюминием наночастицы фаз $L1_2$ (Al_3Zr , Al_3Sc или $Al_3(Zr, Sc)$) [95, 96]. Указанные наночастицы выделяются в результате распада твердого раствора в процессе термической обработки (выдержка при $\sim 300^\circ\text{C}$) или обработки давлением при повышенных температурах, например, горячей прокатки.

Суммируя эффект от эвтектикообразующих фаз и упрочнения алюминиевой матрицы можно вывести принцип достижения благоприятной структуры в эвтектическом композите, который схематично проиллюстрирован на рис. 1.9. Цель состоит в том, чтобы получить литую структуру с высокой объемной долей ультратонкой Ca-содержащей эвтектики и пересыщенный твердый раствор алюминия. При этом процесс отжига приведет к дисперсионному упрочнению сплавов в литом состоянии. А процесс термдеформационной обработки обеспечит фрагментацию Ca-содержащих фаз на субмикронные частицы с одновременным образованием наночастиц фазы $L1_2$, которые будут являться эффективными антирекристаллизующими агентами, сохраняющими при этом эффект деформационного упрочнения при отжиге до $350\text{--}400^\circ\text{C}$.

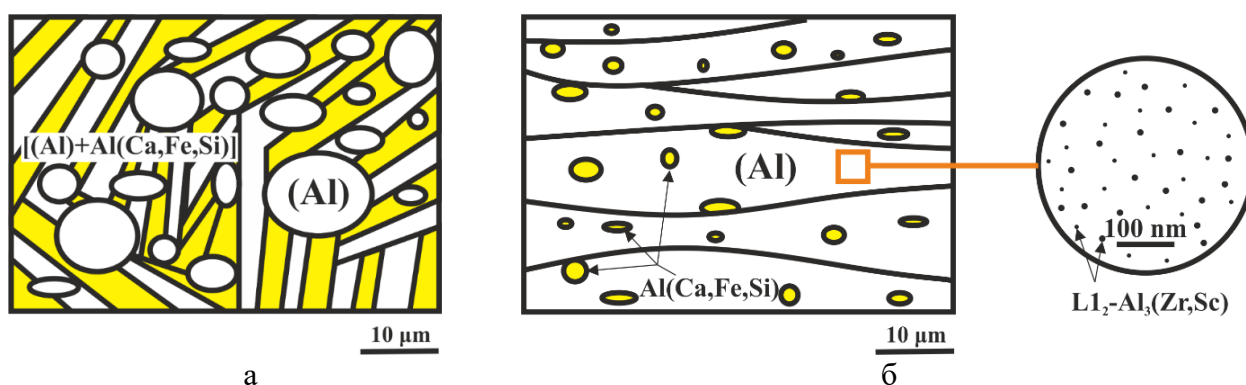


Рисунок 1.9 – Схема микроструктуры многокомпонентного эвтектического композита системы Al-Ca: а) литой слиток; б) деформированные полуфабрикаты

Перспективная структура деформированных полуфабрикатов, полученных из сплава $Al_{40}Ca_{10}Fe_{0,6}Si_{0,2}Zr_{0,1}Sc$ представлена на рис. 1.10 [95, 96].

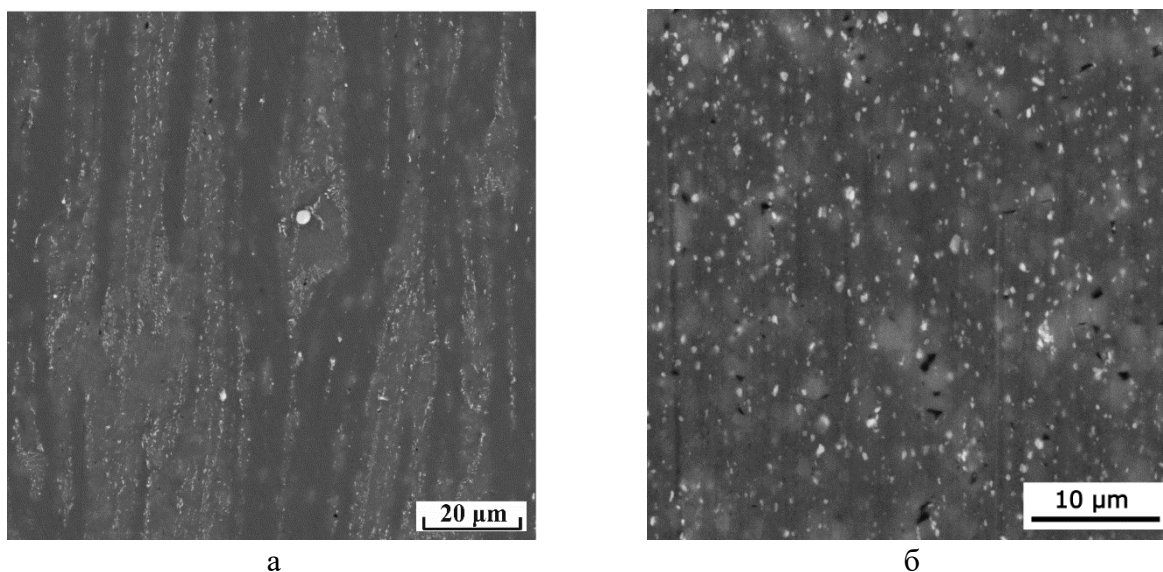


Рисунок 1.10 – Структура алюмокальциевого сплава в деформированных полуфабрикатах (продольное сечение), СЭМ: а) лист после горячей прокатки, толщиной 4 мм; б) проволока сечением 1 мм

1.3.3 Сплавы системы Al-Ca-Ni-РЗМ

С целью повышения прочностных свойств естественных алюмокальциевых композиционных сплавов повышают долю вторых фаз (табл. 1.4), используя эвтектикообразующие компоненты (Ni, РЗМ).

Таблица 1.4 – Фазовый состав сплавов после кристаллизации

Сплав	Массовая доля фазы, об.%						Сумма, об.%
	Al ₄ Ca	Al ₁₁ PЗМ ₃	Al ₉ FeNi	Al ₃ Ni	Al ₁₀ CaFe ₂	Al ₂ CaSi ₂	
Al ₄ Ca ₁ Fe _{0,6} Si	13,5	-	-	-	3,1	1,8	18,4
Al ₄ Ca ₂ Ni ₂ La _{0,4} Fe	15,4	2,5	~5,7	-	-	-	23,6
Al ₈ Ce ₅ Ni	-	10,3	-	8,9	-	-	19,2
Al ₇ La ₄ Ni	-	9,0	-	7,2	-	-	16,2

Среди РЗМ наиболее перспективными являются церий и лантан, благодаря формированию с алюминием тонкой эвтектической структуры [97-104]. Пример микроструктуры сплава Al-Ce вблизи точки эвтектики представлен на рисунке 1.11. При

этом прочностные свойства двойного сплава вблизи точки эвтектики не велики: предел прочности достигает 161 МПа, предел текучести 57,2 МПа, относительной удлинение 13,5 % [97]. Однако сплавы с данными РЗМ имеют перспективы при разработке жаропрочных композиций сплавов, показывая существенные преимущества при рабочих температурах 350-400 °С, а также демонстрируют высокие литейные свойства с низкой склонностью к образованию горячих трещин, что проявляется в технологичности данных сплавов при литье фасонных отливок [98] и производства изделий способом аддитивных технологий [104].

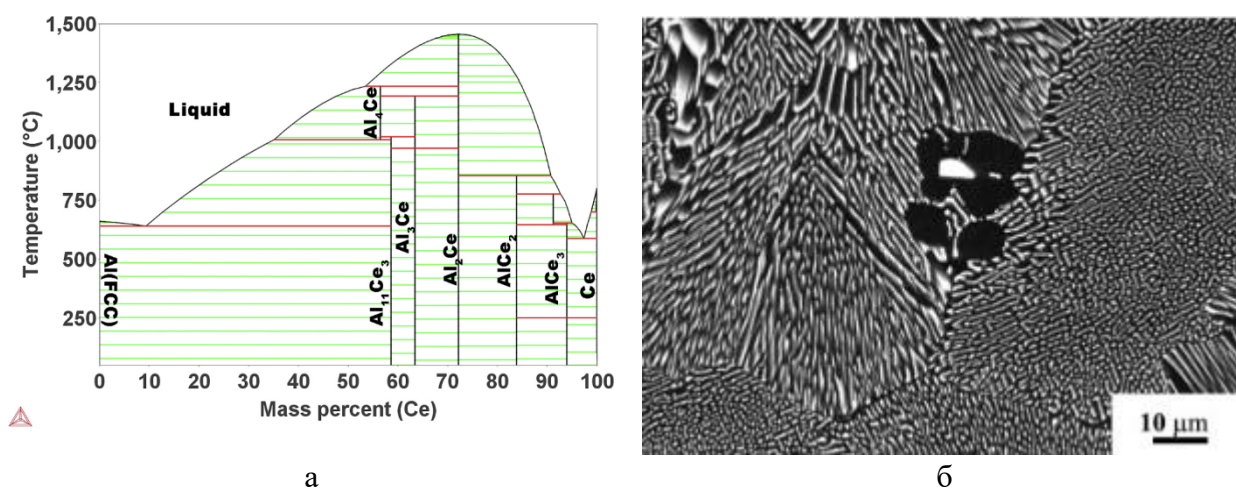
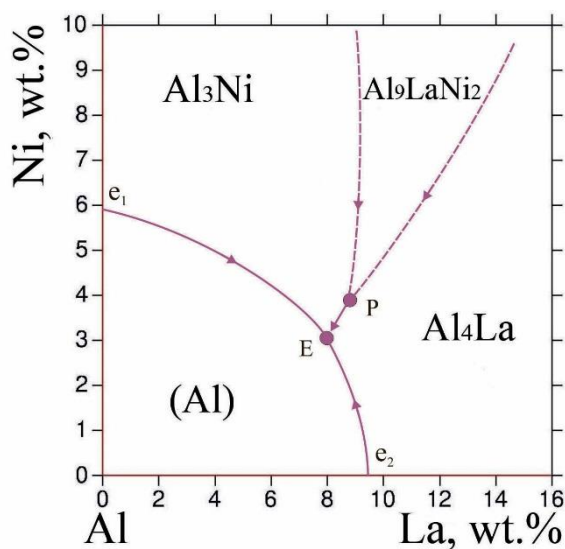


Рисунок 1.11 – Политермический разрез фазовой диаграммы системы Al-Ce (а); микроструктура сплава Al-10Ce в литом состоянии (б)

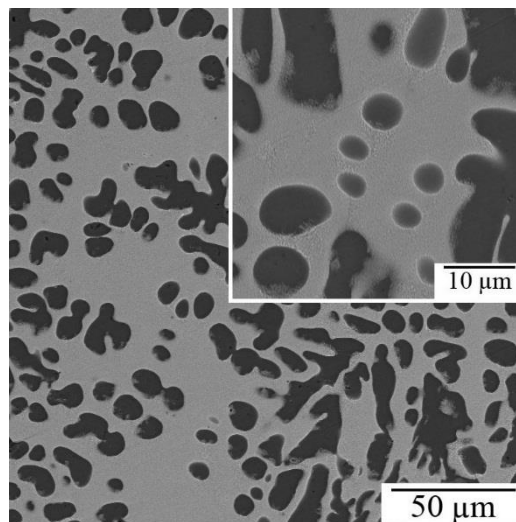
Один из базовых сплавов Al7La4Ni [106] в литом состоянии при испытаниях на одноосное растяжение показывает предел прочности при растяжении 250 ± 10 МПа, предел текучести 200 ± 10 МПа, пластичность $3,0 \pm 0,2$ %. Хорошие механические свойства сплава в первую очередь связаны высокой объемной долей фаз тонкой эвтектической структуры. Доля эвтектики находится на уровне 16 об. %, размеры эвтектических частиц имеют толщину 30-70 нм и длину до 100-150 нм. Ультратонкие эвтектические частицы приводят к значительному упрочнению за счет механизма Орована и незначительно снижают пластичность сплава. При этом высокотемпературный отжиг при 450 °С в течение 12 ч ведет к снижению предела прочности до 180 МПа и повышает пластичность на 10 % (рис. 1.12). Следует подчеркнуть, что для промышленных сплавов на основе системы Al-Si в случае получения сопоставимой прочности следует использовать полный цикл термообработки, включающий закалку и старение.

В работах [91-93] четверные сплавы системы Al-Ca-Ni-РЗМ рассматривались как производные от наиболее изученных сплавов системы Al-Ni-(Ce, La) [85, 105, 106],

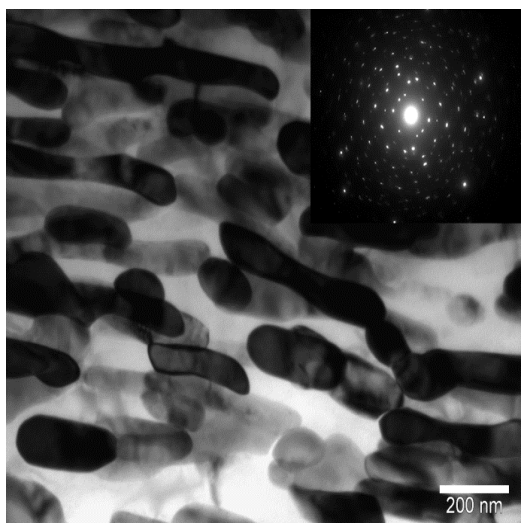
демонстрирующих высокие прочностные свойства и жаропрочность. Однако нуждающихся в доработке в том числе за счет введения Са, так как высокая доля дорогостоящих РЗМ, Ni в составе последних не способны оправдать благоприятную структуру и свойства данных сплавов, делая их неконкурентоспособными в серийном производстве.



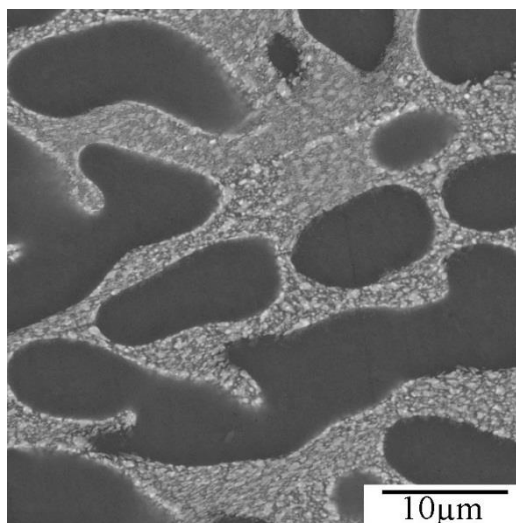
а



б



в



г

Рисунок 1.12 – Экспериментальная проекция поверхности ликвидус (а), литая структура $\text{Al}_7\text{La}_4\text{Ni}$ (б, в); $\text{Al}_7\text{La}_4\text{Ni}$ после отжига при 450 $^{\circ}\text{C}$ в течение 12 ч.; (б, г) СЭМ и (в) ПЭМ (темное поле)

Фазовый состав новых сплавов $\text{Al-4Ca-2Ce(La)-2Ni-(Fe)}$ сразу после кристаллизации представлен в табл. 1.4, где суммарная доля вторых фаз составляет ~ 23 об. %, что значительно выше чем в сплаве $\text{Al}_4\text{Ca}_1\text{Fe}_{0,6}\text{Si}$ и тройных сплавах системы Al-

Ni-(Ce, La). Анализ микроструктуры выявил, что для отливок, полученных литьем в графитовую изложницу, эвтектика имеет ультрадисперсное строение, состоящее из вытянутых вдоль направления теплоотвода кристаллов длиной порядка 250-400 нм и толщиной 100-200 нм (рис. 1.13). Также показано, что, для рассматриваемой системы, железо образует интерметаллидное соединение Al_9FeNi , имеющее строение компактных кристаллов-прожилок. При этом строение эвтектики сплавов остается такой же дисперсной, не уступающей базовой композиции без железа.

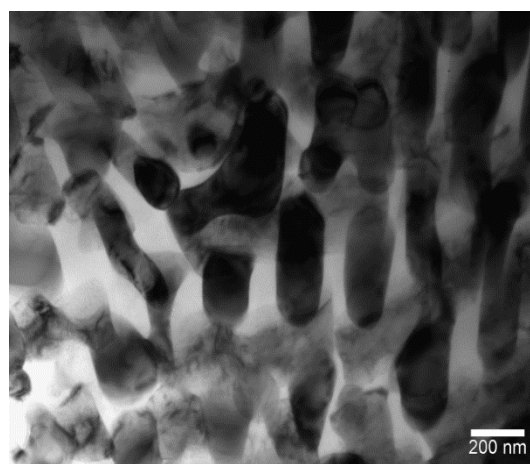
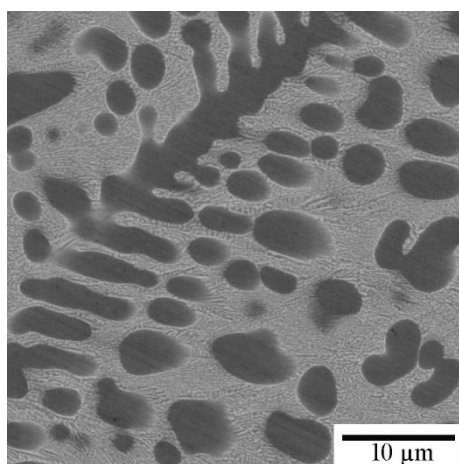
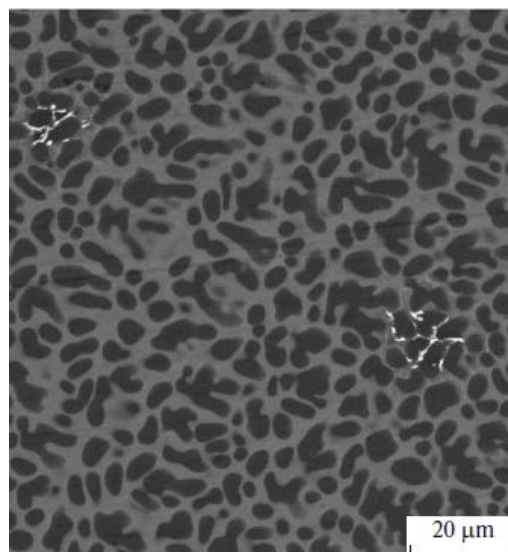
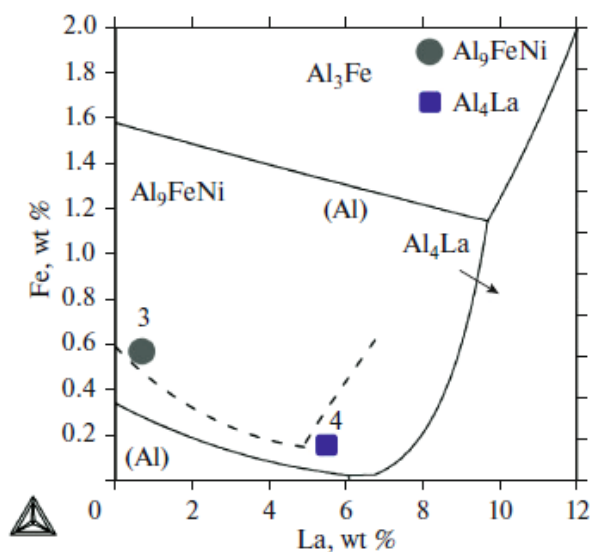
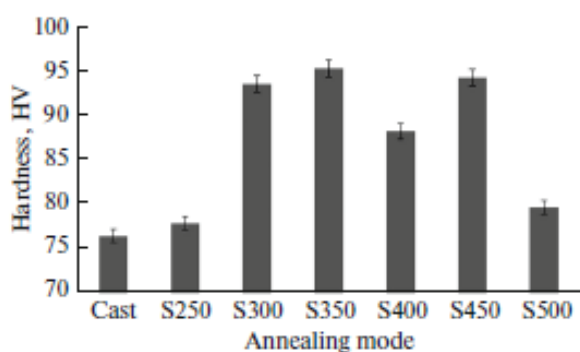


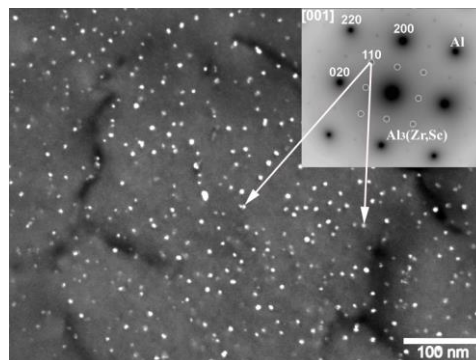
Рисунок 1.13 – Проекция поверхности ликвидус системы Al-4Ca-2Ni-Fe-La (а); микроструктура сплава $\text{Al}_4\text{Ca}_2\text{Ni}_1\text{La}_{0.6}\text{Fe}$ (б); $\text{Al}_4\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}$ (в, г). СЭМ (б, в); ПЭМ (г)

Несмотря на тонкую структуру механические свойства значительно ниже (табл. 1.5), чем в тройных сплавах системы Al-Ni-(Ce, La), но все же находятся на уровне традиционных силуминов. При этом небольшие добавки Zr и Sc (0,2 и 0,1 масс. %

соответственно) приводят к значительному упрочнению (на ~25 %) за счет образования наночастиц фазы типа $L1_2$ ($Al_3(Zr,Sc)$) при отжиге сплава при температуре 350-400 °С (рис. 1.14).



а



б

Рисунок 1.14 – Результаты измерения твердости по Виккерсу сплава $Al_{40}Ca_{20}Ni_{20}La_{0,4}Fe_{0,2}Zr_{0,1}Sc$ полученные в процессе ступенчатого отжига 250-500 °С с выдержкой на каждой ступени 3ч (а); дисперсоиды фазы $Al_3(Zr,Sc)$, образующиеся при отжиге (б)

Таблица 1.5 – Механические свойства сплавов системы Al-Ca-Ni-РЗМ в литом состоянии

Сплав	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
$Al_{70}La_{4}Ni$	250 ± 10	200 ± 10	$3,0 \pm 0,2$
$Al_{40}Ca_{20}Ni_{20}La_{0,4}Fe$	195 ± 4	144 ± 7	$2,4 \pm 0,4$
$Al_{40}Ca_{20}Ni_{20}La_{0,4}Fe_{0,2}Zr_{0,1}Sc$ (после отжига)	265 ± 8	177 ± 6	$2,0 \pm 0,2$

Помимо комплексного легирования особый интерес представляет более детальное изучение тройных сплавов системы Al-Ca-РЗМ. Тройные сплавы данной системы могут значительно снизить долю РЗМ по сравнению с двойными сплавами и значительно увеличить прочностные свойства за счет более дисперсной структуры и повышения объемной доли интерметаллидов. При этом ожидается, что данные сплавы смогут составить конкуренцию не только традиционным сплавам, но и новым разработкам на основе системы Al-Cu-РЗМ, которые демонстрируют удачное сочетание прочности, жаропрочности, пластичности и технологичности при литье и обработки давлением за счет формирования дисперсной эвтектики, содержащей интерметаллидные соединения Al_8Cu_4Ce , Al_8Cu_4Y , Al_8Cu_4Er [107-112]. Где более перспективными легирующими

элементами остаются церий и лантан, стоимость которых в 15 и 5 раз меньше чем у Er и Y, соответственно.

Помимо технологичности в процессе литья и деформации, в конкурирующей системе Al-Cu-Ce удастся (рис. 1.15) использовать различные модификации сплавов в аддитивных технологиях для выращивания изделий по методу селективного лазерного плавления, благодаря дисперсной структуре. Высокие значения предела текучести - 274 МПа и предела прочности - 459 МПа были получены при одноосных испытаниях на растяжение сплава Al-3Ce-7Cu в выращенном состоянии при комнатной температуре. Испытания на растяжения при температуре 250 °С показали снижение данных свойств до 176 и 186 соответственно.

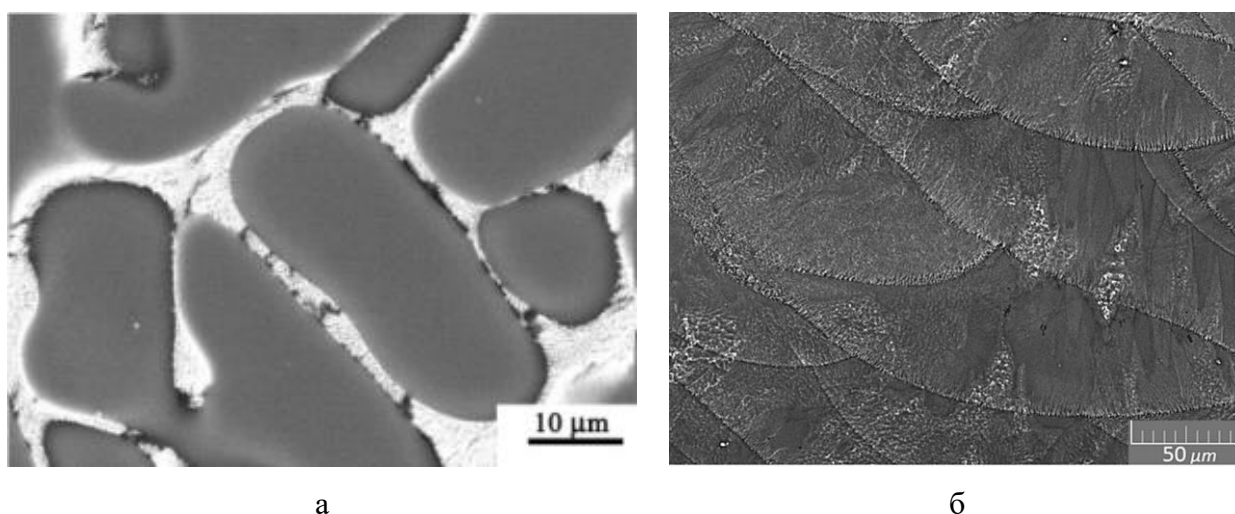


Рисунок 1.15 – Микроструктура сплавов а) Al-5Cu-2,5Ce в литом состоянии; б) Al-7Cu-3Ce в выращенном состоянии по методу СЛП

Таким образом, кроме детального изучения тройных сплавов системы Al-Ca-PЗМ, их технологичности в процессе литья, термомеханической обработки, актуальными являются вопросы формирования структуры и изучения свойств алюмокальциевых сплавов в процессе аддитивного производства. Что определяет научную новизну данной работы. При этом исходя из общих принципов легирования алюминиевых сплавов необходимо определить механизм упрочнения Al-Ca сплавов за счет ранее неизученных добавок Mn и Cu, которые входят в состав многих промышленных сплавов и могут классифицироваться по-разному в зависимости от количества и состава сплава.

Высокая растворимость Mn в алюминиевом твердом растворе позволяет обеспечить как твердорастворное упрочнение, так и образование вторичных выделений в процессе термомеханической обработки [113-118]. Максимальная растворимость

марганца в алюминии (~2 масс. %) определяет его максимальное содержание в алюминиевых сплавах. Однако, с точки зрения фазовых равновесий оптимальная концентрация марганца в промышленных сплавах различна. Например, в сплавах 3xxx серии оптимальным количеством является 1,25 % [113, 115, 116], что приводит к образованию пересыщенного твердого раствора (Al).

Медь, помимо растворного упрочнения, способна обеспечить существенное дисперсионное твердение как в процессе старения после закалки, так и в процессе отжига. Например, добавка меди в систему Al-Mn способна обеспечить образование вторичных выделений фаз: $Al_{20}Cu_2Mn_3$ и Al_2Cu и существенно повысить прочностные свойства сплавов [119].

А в случае возможности формирования данными элементами эвтектики с кальцием и твердорастворного упрочнения представляется интерес замены дорогостоящих как эвтектических формообразующих элементов (РЗМ), так и исследуемых Zr, Sc обеспечивающих упрочнение алюминиевой матрицы. Для этой цели наиболее актуальной является разработка сплавов на основе вторичного сырья, в том числе на основе алюминиевых сплавов АА3xxx (основные легирующие элементы Cu, Mn), которые нашли широкое применение в строительстве и упаковочном производстве.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. Наиболее высокими литейными свойствами среди алюминиевых сплавов обладают силумины (сплавы на основе системы Al-Si-Mg), но трудоемкие процессы плавки и литья, необходимость операции модифицирования структуры, сравнительно низкие механические свойства как при комнатной, так и повышенной температуре, длительный технологический цикл производства изделий за счет термообработки требуют перехода к новым системам легирования.

2. Высокотехнологичные деформируемые сплавы бxxx серии несмотря на значительную долю рынка имеют существенные недостатки в виде продолжительного технологического цикла производства полуфабрикатов, включающего операции гомогенизационного отжига и закалки, что ведет к созданию конкурентных аналогов для производства подобной продукции.

3. Среди альтернативных систем легирования для конструирования нового поколения алюминиевых сплавов наиболее перспективной является система Al-Ca, позволяющая создавать алюмоматричные композиционные материалы с высокой объемной долей тонких интерметаллидных фаз при использовании стандартных

металлургических технологий (плавка, литье). При этом структурные характеристики алюмокальциевых сплавов делают их одновременно высокотехнологичными материалами в процессе литья, термомеханической обработки с высокими степенями обжатия, а достигаемый уровень механических свойств позволяет исключать из процесса производства такие дорогостоящие операции как гомогенизация и закалка.

4. Несмотря на стремительное развитие техники в области аддитивного производства, номенклатура материалов для печати по методу селективного лазерного плавления существенно ограничена марочными литейными и деформируемыми сплавами. Подтверждением является отсутствие литературных данных по использованию разрабатываемых Al-Si сплавов в области аддитивных технологий, несмотря на то что характеристики эвтектической структуры (дисперсность, термостойкость интерметаллидов) сопоставимы с наиболее популярными для изучения сплавами системы Al-PZM.

5. Требуется расширение научной базы данных о раздельном и комбинированном влиянии известных и ранее не изученных алюминидов различных металлов на комплекс технологических и физико-механических свойств композиционных алюмокальциевых сплавов, где помимо неизбежных примесей Fe и Si в промышленных сплавах, вопросов целесообразности использования в составе высокой доли дорогостоящих элементов (Ni, PZM), актуальными для изучения будут являться наиболее распространенные компоненты (Mn, Cu), являющиеся в том числе частью вторичного алюминиевого сырья. При этом должны быть получены новые фундаментальные знания о фазовых и структурных превращениях в алюминиевых КМ при различных комбинированных внешних воздействиях, характеризующихся высокими температурами, скоростью и величиной деформации. Полученные результаты позволят внести вклад в изучение закономерностей формирования субмикроструктурной структуры алюминиевых КМ в процессе обработки металлов давлением, а также расширить научные знания о физических основах прочности и механизмах разрушения металлических материалов. Данные исследования необходимы для оценки возможности использования КМ с субмикроструктурной структурой в конструкциях ответственного назначения, которые могут подвергаться экстремальным воздействиям.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Методика расчетно-экспериментального изучения фазового состава и характера кристаллизации

2.1.1 Расчетный методы

С помощью программного обеспечения Thermo-Calc осуществлялось определение границ фазовых областей и оптимальных составов сплавов. Используемый в данном программном обеспечении метод CALPHAD (Calculation phase diagrams) обеспечивает возможность анализа фрагментов (изотермические и политермические разрезы, поверхности ликвидус и солидус) равновесных фазовых диаграмм состояния, включая многокомпонентные системы легирования за счет использования математической модели минимизации энергии Гиббса для расчета зависимостей состав-состав или температура-состав на основе.

Для расчетов фазового состава использовались базы данных TTAL4, TTAL5.

2.1.2 Экспериментальные методы

Экспериментальные методы необходимы для подтверждения данных полученных расчетным способом. В данной работе были рассмотрены Ca-содержащие сплавы с добавками дополнительных легирующих элементов La, Cu, Mn с целью уточнения и оптимизации фазового состава сплавов, так как в существующих базах данных программы Thermo-Calc не учитывается растворимость РЗМ, Cu в алюмокальциевой фазе Al_4Ca , отсутствуют данные о тройных кальцийсодержащих соединениях, образуемых данными элементами. Таким образом, требуется необходимость комплексного изучения модельных сплавов, с целью получения количественных и качественных показателей структурно-фазовых параметров и температур фазовых превращений, которые были изучены в процессе:

- анализ фазового состава сплавов во всем диапазоне исследуемых концентраций способом сканирующей электронной микроскопии как в литом состоянии, так и в состоянии после медленного охлаждения в печи, моделирующего условия процесса равновесной кристаллизации со скоростью охлаждения $\sim 0,01$ °C/с;
- расшифровка формулы новых выявленных соединений, оценка растворимости компонентов в соединениях проводилась с использованием рентгенофазового анализа;

– определение температур фазовых превращений методами прямого и дифференциального термического анализа.

2.2 Плавка и литье экспериментальных сплавов

Выплавка модельных сплавов велась на основе первичного алюминия А99 и А7 (ГОСТ 11069-2001) с введением как чистых компонент: лантан металлический, медь марки М06 (ГОСТ 859-2014), кремний кристаллический Кр00 (ГОСТ 2169-69), так и лигатур собственного производства Al-10%Ca, Al-10%Fe, Al-20%Mn, позволяющих обеспечить качество и требуемый хим. состав сплавов.

Подготовка шихтовых материалов осуществлялась в два этапа, включающих резку крупногабаритных полуфабрикатов, и подготовку навесок материалов согласно условиям получения необходимого хим. состава.

Для проведения описанных выше операции парк лабораторного оборудования НИТУ «МИСиС» позволяет использовать консольный ленточнопильный станок V 225GH (рис. 2.1а) для распила крупногабаритных заготовок и настольный ленточнопильный станок WAY TRAIN 4'' PORTABLE BAND SAW (рис. 2.1б).



а



б

Рисунок 2.1 – Оборудование для резки шихтовых материалов: а – консольный ленточнопильный станок V 225GH; б – настольный ленточно-пильный станок WAY TRAIN 4'' PORTABLE BAND SAW

Для подготовки навесок шихтовых материалов применяется набор весов, в частности производства «ВЕСТА BM2202» ($\pm 0,5\text{г}$) (рис. 2.2а), «Невские весы» ($\pm 1\text{г}$) (рис. 2.2б) и весы аналитические AND GR-200 ($\pm 0,0001\text{ г}$) (рис. 2.2в). Последние использовались для изменения массы в процессе коррозионных испытаний.

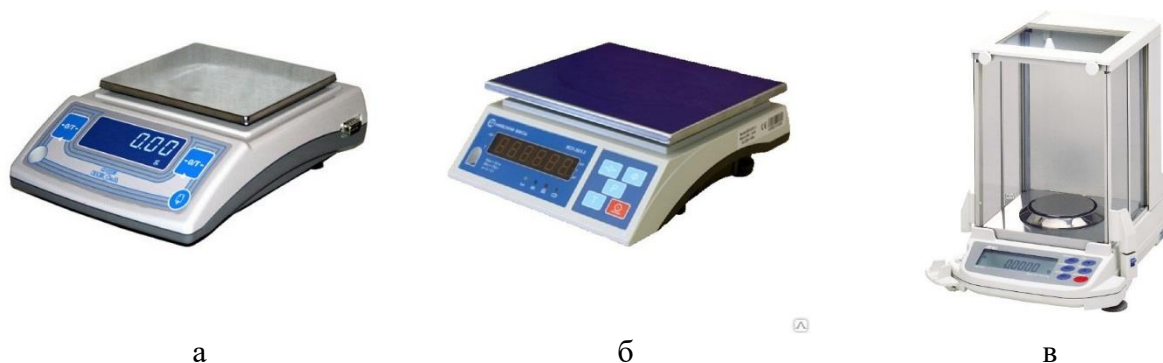


Рисунок 2.2 – Взвешивание шихтовых материалов: а – весы «ВЕСТА BM2202»; б – весы «Невские весы»; в - весы аналитические AND GR-200

Приготовление расплава для изготовления литых образцов осуществлялась в электрических печах сопротивления. Печь GRAPHICARBO (рис. 2.3а) использовалась для получения малогабаритных слитков модельных сплавов с целью изучения структуры и фазового состава сплавов, позволяющих описать и предложить общий вид фазовых диаграмм состояния изучаемых систем. Печь Nabertherm K 1/13 (рис. 2.3б) использовалась для получения крупных цилиндрических слитков с целью получения прутков по методу радиально-сдвиговой прокатки и отдельно отлитых образцов для механических испытаний на разрыв. Технология плавки и литья для всех сплавов включала очистку и подготовку тигля, плавку первичного алюминия с постепенным вводом в расплав различных легирующих компонент при $750\text{--}780\text{ }^{\circ}\text{C}$, снятия шлака, операцию продувки аргоном, выдержку в течение 5-15 минут и разливку в графитовый или металлический кокиль с требуемыми размерами формообразующей полости (рис. 2.3). Температура расплава контролировалась хромель–алюмелевой термопарой и регистрирующим прибором с градуировкой ХА.

Для оценки механических свойств сплавов в литом состоянии были подготовлены отдельно отлитые разрывные образцы с использованием металлического кокиля, формообразующая часть которого соответствовала заготовке для проведения испытаний на одноосное растяжение по ГОСТ 1583-93. Сплавы, предназначенные для получения листового проката, заливали в графитовые изложницы с формообразующей частью $10\times 40\times 180\text{ мм}$. Сплавы, предназначенные для изготовления прутков способом радиально-

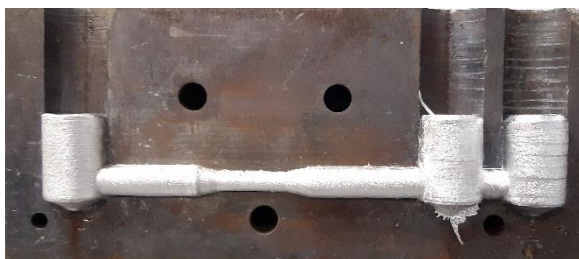
сдвиговой прокатки, заливали в графитовые изложницы с цилиндрической формообразующей частью $\varnothing 40 \times 280$ мм.



а



б



в



г

Рисунок 2.3 – Плавка и литье сплавов: а – плавильная печь GRAPHICARBO; б – плавильная печь Nabertherm K 1/13; в – кокиль для получения образцов на одноосное растяжение; г – графитовая форма для плоских слитков

2.3 Методы получения деформированных полуфабрикатов

2.3.1 Продольная прокатка

Изготовление образцов, в виде плоских листов, осуществлялось методами прокатки при комнатной и повышенной температурах на прокатном стане горячей прокатки стан ДУО210 и на электромеханических вальцах LM120, фотографии которых представлены на рисунке 2.4.

В качестве заготовки для получения образцов листового проката использовались плоские слитки сечением 10x40 мм. Изготовление образцов, методом горячей прокатки осуществлялось при температуре около 400 °С за 5-6 циклов прокатки без промежуточных

нагревов (степень обжатия за один проход 25 % (или менее, в случае появления трещин), суммарная степень обжатия ≥ 80 %), при этом толщина проката последовательно снижалась до конечной толщины листа 2 мм согласно схеме 10→7,7→6,0→4,5→3→2 мм.

Изготовленные по вышеприведенному методу горячей прокатки образцы толщиной 2 мм подвергались дальнейшей обработке давлением (прокатке). Толщина образцов последовательно уменьшалась до конечной толщины 1 или 0,5 мм. Прокатка осуществлялась за 4-5 циклов. Для снятия остаточных напряжений после горячей прокатки, перед прокаткой на вальцах производилась выдержка образцов толщиной 2 мм при температуре 400 °С в течении 1 часа.



а



б

Рисунок 2.4 – Оборудование для получения деформированных полуфабрикатов: а – стан горячей прокатки ДУО210; б – электромеханические вальцы LM12

2.3.2 Радиально-сдвиговая прокатка

В качестве заготовки для изготовления образцов использовался цилиндрический слиток с номинальным диаметром 40 мм. Изготовление образцов осуществлялось методом радиально-сдвиговой (винтовой) прокатки (РСП) при температуре 400 °С (для повышения технологической пластичности и исключения возможности образования протяженной утяжины). В процессе деформационной обработки, которая проводилась за 4 прохода, диаметр образца последовательно уменьшался с 40 до 14 мм ($\varnothing 40 \rightarrow \varnothing 31 \rightarrow \varnothing 24 \rightarrow \varnothing 17 \rightarrow \varnothing 14$ мм). Промежуточные отжиги для снятия напряжений не применялись. Для изготовления образцов использовался опытно-промышленный стан РСП 14-40, фотография которого представлена на рисунке 2.5



Рисунок 2.5 – Трехвалковый министан винтовой прокатки РСП 14-40

2.4 Получение «single track» в процессе селективного лазерного плавления

Сырьем для синтеза на подложке (laser-powder bed fusion) служил порошок шарового помола с размерными параметрами $D_{10} = 13,6$ мкм, $D_{50} = 38,4$ мкм, $D_{90} = 55,4$ мкм, $SPAN = 1,1$. История производства порошкового сырья включала плавку, литье цилиндрических слитков диаметром 60 мм и токарную обработку в стружку, которая измельчалась в порошок с помощью 4-барабанной центробежной планетарной шаровой мельницы Retsch PM 400 (рис. 2.6а) при 300 об/мин. Далее порошок просеивали через сетку 60 мкм. Порошок подвергали магнитной сепарации и сушке при 100 °С в течение 1 ч перед лазерным синтезом. Распределение порошка по размерам исследовали с помощью лазерного анализатора частиц Analysette 22 (рис. 2.6б).

Для эксперимента был использован промышленный 3д принтер SLM Solutions 280HL (рис. 2.6в). Одиночные треки с целью отработки режима печати и выявления наиболее оптимальных режимов печати были получены по следующим режимам (выбранным на основе литературных данных печати наиболее широко используемых сплавов - силуминов): мощность лазера 200-250 Вт, скорость сканирования 1000-1200 мм/с. В качестве подложки использовался лист из сплава Al-Mg предварительно нагретый до 100 °С. Порошок наносился слоем до 100 мкм в предварительно отфрезерованное углубление в подложке с целью равномерного распределения порошка.



а



б



в

Рисунок 2.6 – Оборудование для получение порошка и селективного лазерного плавления: а - центробежная планетарная шаровая мельница Retsch PM 400»; б - лазерный анализатор частиц Analysette 22; в - установка 3д печати SLM Solutions 280HL

2.5 Термическая обработка

Термическая обработка сплавов и получение образцов модельных сплавов в условиях медленного охлаждения с печью осуществлялись в муфельных электрических печах SNOL 8,2/1100 (для температур выше 300 °С) и сушильном электрическом шкафу СНОЛ-3,5.5.3,5/5-И2 (для температур ниже 300 °С), общий вид которых представлен на рисунке 2.7. Точность поддержания температуры составляла ~ 3 °С.



а



б

Рисунок 2.7 – Электрические печи для термической обработки: а – SNOL 8,2/1100; б - СНОЛ-3,5.5.3,5/5-И2

Отжиг проводился с целью подготовки образцов к горячей деформации, снятия остаточных напряжений, выявления термической стабильности экспериментальных сплавов в литом, деформированном и выращенном после лазерного сплавления состояниях в диапазоне температур 150 – 450 °С.

2.6 Термический анализ

С помощью методов прямого и дифференциального термического анализа были определены температуры фазовых превращений. Первый способ является менее точным, но позволяет регистрировать фазовые превращения при охлаждении (кристаллизации) или нагреве (плавлении) без использования специального оборудования. Процесс регистрации производился с помощью термоизмерителя АКТАКОМ АТТ-2006 (рис. 2.8а) с термопарой ХА (К-тип) свободный конец которой погружался в расплав массой ~ 15 г. Нагрев производился в печи GRAFICARBO. Охлаждение осуществлялось на воздухе с использованием системы тиглей, где алундовый тигель с расплавом помещался в разогретый до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ графитошамотный тигель, обеспечивая скорость охлаждения ~ 4 К/с. В ходе охлаждения регистрация температуры велась каждые 0,5 с.

Второй способ использовался для уточнения данных программы Thermo-Calc и определения температур фазовых превращений впервые выявленных фаз. Для проведения дифференциального термоанализа использовали дифференциальный калориметр Setaram Labsys DSC 1600 (рис. 2.8б), оснащенный платина-платино-родиевой термопарой, для снятия кривых нагрева и охлаждения со скоростью 10 К/мин. Для калибровки использовали температуры плавления чистого алюминия и эвтектического сплава Al-12%Si. Анализ проводился с помещением навески образца массой ~ 80 мг в алундовый тигель. Точность определения температур составляла $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$.



а



б

Рисунок 2.8 – Оборудование для проведения термического анализа: а – термоизмеритель АКТАКОМ АТТ-2006; б – дифференциальный калориметр Setaram Labsys DSC 1600

2.7 Определение литейных свойств модельных сплавов

2.7.1 Горячеломкость

Качественную оценку склонности сплавов к образованию горячих трещин проводили путем определения минимального диаметра успешно залитого образца карандашной пробы, определяемого визуальным контролем целостности (наличие трещин) образца после литья и извлечения. Общий вид формы представлен на рис. 2.9. Сравнение склонности модельных сплавов к образованию горячих трещин проводилось со стандартным сплавом А356.

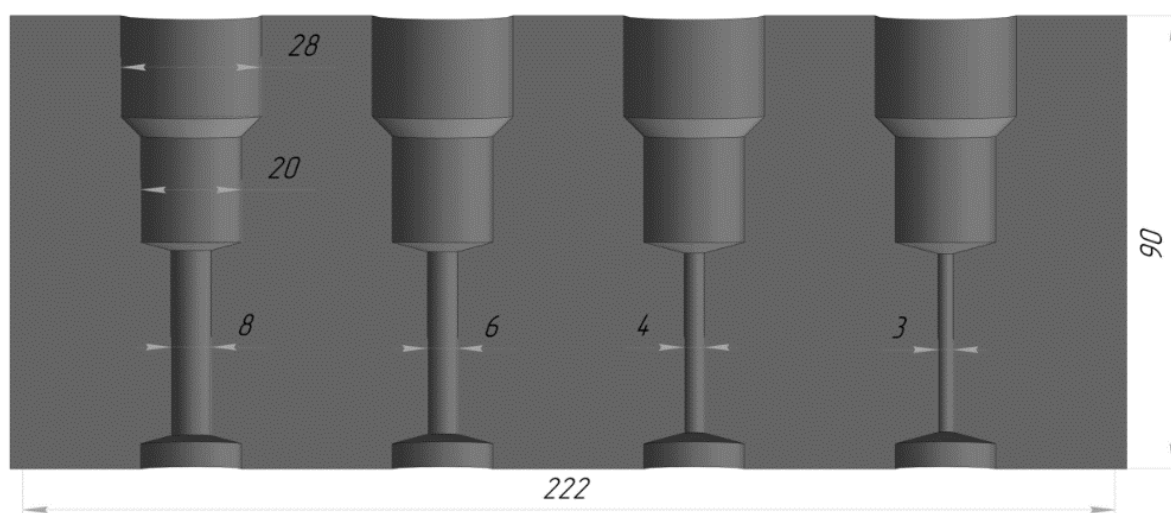


Рисунок 2.9 – Кокиль для литья карандашных проб с целью качественной оценки склонности сплавов к горячим трещинам

2.7.2 Литейная усадка

Экспериментальная установка (рис 2.10), используемая для измерения линейного сжатия (или усадки) при затвердевании, состояла из следующих частей: металлической формы с Т-образной полостью и стрелочного индикатора часового типа. Поперечное сечение основной полости составляло 15×15 мм при индикаторной длине 100 мм. Металлический стержень, закрепленный в подвижной головке индикатора часового типа, застывал в образце сразу после заполнения формы расплавом за счет нарастания твердого каркаса в процессе кристаллизации, формируя единую измерительную систему. В результате изменение линейной усадки отображалось в процентах на лицевой стороне индикатора.

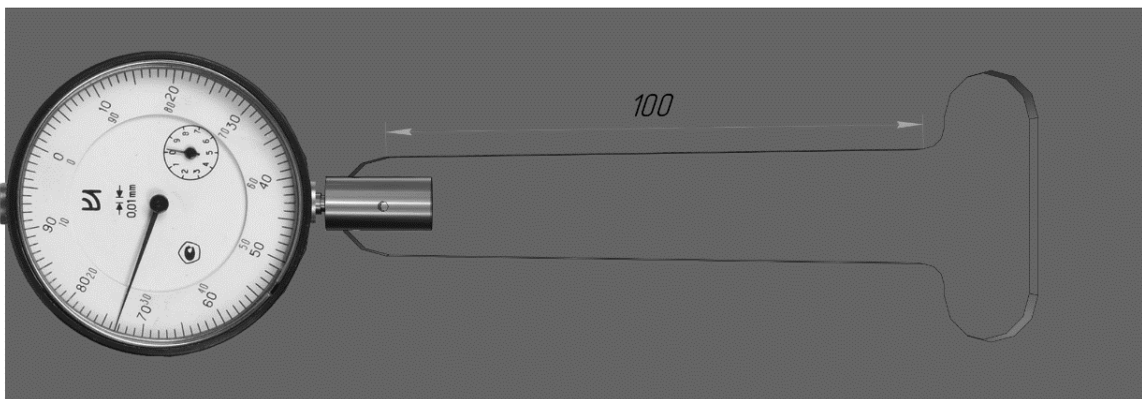


Рисунок 2.10 – Изложница и индикатор часового типа для сравнительного анализа литейной усадки сплавов

2.8 Микроструктурные исследования и фазовый анализ сплавов

2.8.1 Подготовка образцов

Подготовка образцов сплавов для микроструктурных исследований велась с использованием следующего металлорежущего и металлообрабатывающего оборудования: настольного отрезного станка фирмы ATM Brilliant 250 (рис. 2.11а), оборудованном абразивным отрезным диском для резки цветных металлов фирмы TYROLIT (300x2x32 мм) из карбида кремния; полуавтоматической шлифовальной ленточной машины фирмы ATM Jade700 (рис. 2.11б); установка ATM Saphir 360 (рис. 2.11в) с использованием шлифовальной бумаги различной зернистости: 600, 1000, 2500 и 4000. Полировка велась на сукне с помощью алмазной поликристаллической суспензии фракцией 1 мкм (Metkon).



а



б



в

Рисунок 2.11 – Оборудование для пробоподготовки: а – отрезной станок ATM Brilliant 250; б – шлифовальная ленточная машина ATM Jade 700; г – шлифовально-полировальный станок Saphir 360

2.8.2 Оптическая световая микроскопия

Предварительная оценка качества подготовленных образцов и соответствие сплава определенной фазовой области проводились с помощью оптического микроскопа. Изображение микроструктур получали на световом микроскопе Axio Observer D1m Carl Zeiss (рис. 2.12) при увеличении 200, 500 и 1000 крат.



Рисунок 2.12 – Световой микроскоп Axio Observer D1m Carl Zeiss

2.8.3 Растровая электронная микроскопия

Подробный микроструктурный анализ, анализ фазового состава сплавов, состава первичных кристаллов, эвтектики и твердого раствора проводился на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3 SBH (рис. 2.13а), укомплектованном энергодисперсионной приставкой-микроанализатором INCA Energy 15013 X-act производства Oxford Instruments с детектором X-act ADD (2.13б) активной площадью 10 мм², и программным обеспечением INCA Energy.



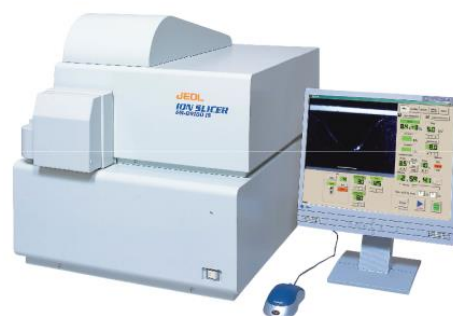
Рисунок 2.13 – Сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 SBH (а) и приставка-микроанализатор INCA Energy 15013 X-act (б)

2.8.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Изучение тонкой структуры проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM2100 (рис. 2.14а). Объектами исследования были фольги, полученные способом ионной полировки листов на установке JEOL Ion Slicer IS 9100 (рис. 2.14б).



а



б

Рисунок 2.14 – Просвечивающий электронный микроскоп JEM2100 (а) и установка для ионного травления JEOL Ion Slicer IS 9100 (б)

2.8.5 Рентгенофазовый анализ

Для проведения количественного фазового анализа (определение объемной доли фаз, параметров решетки фаз) использовали дифрактометр ДРОН – 4 (Рисунок 2.15). Данные были получены с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ и обработаны программным пакетом [120]. Длина волны рентгеновского излучения λ составила 1.54. Интервал съемки находился в диапазоне 2θ от 10 до 110. Шаг съемки по 2θ – 0,1. Экспозиция на точку съемки составляла 6 секунд. Погрешность измерения составила 10 % для объемной доли и $\pm 0,004 \text{ \AA}$ для параметра решетки алюминия.



Рисунок 2.15 – дифрактометр ДРОН-4

2.9 Определение механических свойств

2.9.1 Измерение твердости

Измерения проводили по методу Виккерса согласно ГОСТ 2999-75 [121] на приборе METKON DUROLINE MH-6 (рис. 2.16) при нагрузке 0,5 кгс и времени выдержки 10 с. Проводилась серия 5-10 измерений в исходном состоянии и после каждого режима термической обработки.

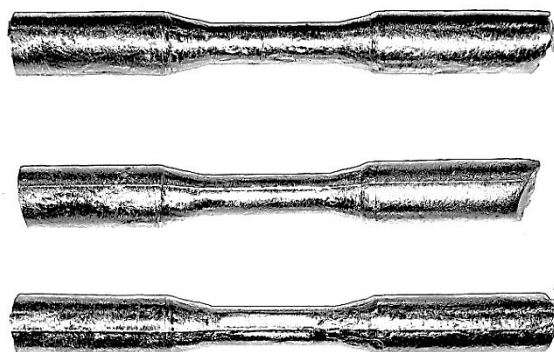


Рисунок 2.16 – Прибор для измерения твердости сплавов METKON DUROLINE MH-6

2.9.2 Определение механических свойств на растяжение

Испытаниям подвергались три типа образцов: литые отдельно отлитые образцы по ГОСТ 1583-93, образцы листового проката после различных режимов термомеханической обработки, части прутковой заготовки после радиально-сдвиговой прокатки. Перед испытаниями проводили подготовку образцов в соответствии с требованиями ГОСТ 1497-84 [122]. Общий вид отдельноотлитых образцов представлен на рисунке 2.16а.

Испытания на растяжения проводили на машине Z250 Zwick/Roell с усилием от 500 Н до 6000 кН, общий вид которой представлен на рисунке 2.16б.



а



б

Рисунок 2.16 – Испытания на одноосное растяжение согласно ГОСТ1497-84: а – общий вид отдельноотлитого разрывного образца; б – испытательная машина Zwick/Roell Z250

2.10 Методика коррозионных испытаний

Оценка коррозионной стойкости образцов экспериментальных сплавов (рис. 2.17) заключалась в измерении массы до и после выдержки в коррозионно-активном растворе, а также в проведении микроструктурного анализа глубины проникновения межкристаллитной коррозии.

Работа проводилась по ГОСТ 9.021-74 [123], который предполагает проведение ускоренных испытаний на межкристаллитную коррозию. Соблюдалась следующая последовательность выполнения работ:

- вырезка цилиндрических образцов из испытуемого материала диаметром 0,75 см и высотой 0,6 см;

- обработка до получения шероховатости не более 2,5 мкм;
- обезжиривание и сушка;
- травление в 10% растворе едкого натра и промывка в холодной воде. Осветление в 25-30%-ном растворе азотной кислоты и промывка в холодной воде, после чего снова промывка в воде и сушка в сушильном шкафу при температуре 100 °С;
- взвешивание образцов;
- помещение образцов в стеклянные колбы и заполнение объема раствором содержащем: 3 %-ный 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), выдержка в течение 24 ч при комнатной температуре;
- промывка проточной водой;
- сушка при температуре 100 ± 5 °С не менее 5 мин, взвешивание.
- определение глубина проникновения межкристаллитной коррозии (МРСА).

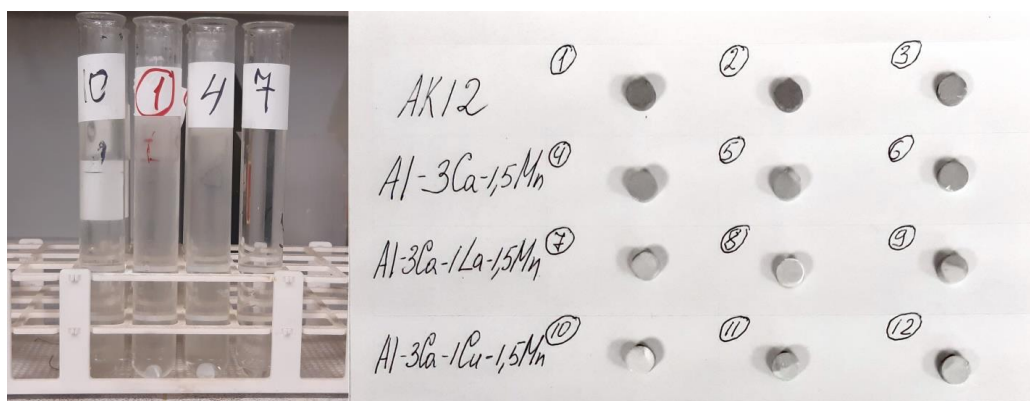


Рисунок 2.17 – Колбы с образцами в коррозионно-активном растворе и общий вид исследуемых образцов

3 ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВА СПЛАВОВ РАСЧЕТНО- ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Разработка алюмокальциевых сплавов является сравнительно новым направлением модернизации высокотехнологичных алюминиевых сплавов. Литературные сведения и как следствие возможности программ термодинамического моделирования фазового состава данных сплавов ограничены. Таким образом, актуальной задачей является детальное изучение фазового состава и построения многокомпонентных диаграмм состояния с целью выявления перспективных композиций сплавов.

Минимизация затрат времени и материальных ресурсов при создании новых сплавов на основе алюминия, содержащих кальций, в качестве основного легирующего элемента, может быть обеспечена путем использования следующей схемы проведения работ:

- 1) Математическое моделирование фрагментов фазовых диаграмм состояния исследуемых систем легирования, с помощью специализированного ПО Thermo-Calc, в том числе построение изотермических и политермических разрезов, поверхностей ликвидус и солидус, а также расчеты фазового состава модельных сплавов в интервале температур.
- 2) Анализ результатов математического моделирования и выбор перспективных, для изучения экспериментальными методами сплавов;
- 3) Анализ корреляции расчетных и экспериментальных данных.

Составы сплавов будут соответствовать вариациям концентраций таких перспективных элементов как La, Cu, Mn в зависимости от рассматриваемых систем.

Выбор конкретных сплавов для экспериментального изучения обусловлен общеизвестными сведениями о зависимости показателей конечных механических и технологических свойств от литой структуры. Наилучший комплекс свойств обеспечивается при наличии фаз компактной (скелетообразная, округлая, точечная и др.) формы, а также дисперсной эвтектики (размеры эвтектических интерметаллидов около 1 мкм), и, в ряде случаев, высокой объемной доли вторых фаз ($\geq 15\%$).

3.1 Сплавы системы Al-Ca-La

Для определения влияния Ca и La на фазовые равновесия была построена проекция поверхности ликвидус в алюминиевом углу тройной системы с помощью термодинамических расчетов с использованием программного обеспечения Thermo-Calc

(база данных TTAL5). В соответствии с полученными данными (рис. 3.1а) существуют две интерметаллические фазы Al_4Ca и Al_4La , находящиеся в равновесии с твердым раствором низколегированного алюминия (Al). В зависимости от конкретного состава сплавов возможны три бинарных эвтектических превращения $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_4\text{Ca}$, $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_4\text{La}$ и $\text{L} \rightarrow \text{Al}_4\text{Ca} + \text{Al}_4\text{La}$. При этом затвердевание всех сплавов завершается тройной нонвариантной эвтектической реакцией $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_4\text{Ca} + \text{Al}_4\text{La}$ (рис. 3.1б), которая, в соответствии с результатом ДСК, протекает при температуре 610 °С (рис. 3.1в). Следует отметить, что экспериментальная температура достаточно близка к расчетной (рис. 3.1б).

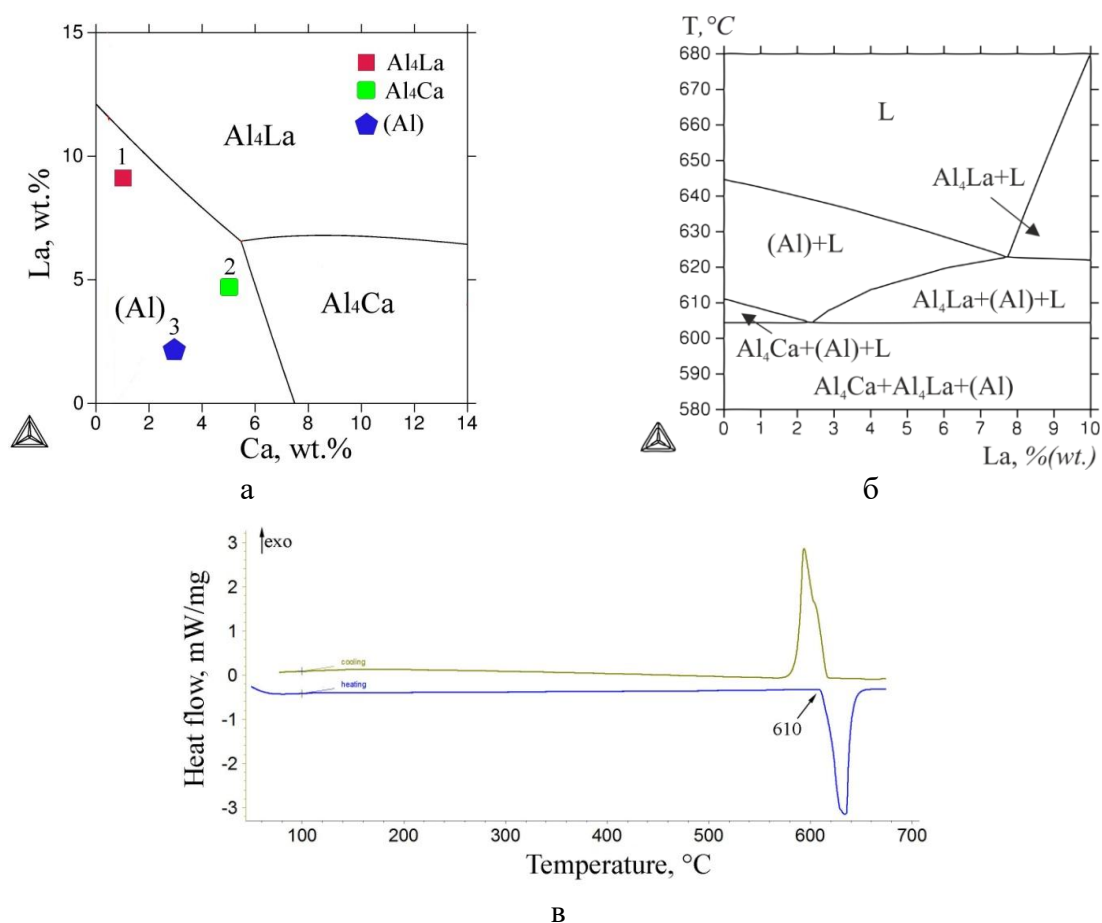


Рисунок 3.1 – Расчетная проекция поверхности ликвидус системы Al-Ca-La (а), политермический разрез сплавов системы Al-3Ca-La (б) и кривая температуры ДСК для сплава Al-5Ca-5La

Расчетная доля эвтектических интерметаллидов Al_4Ca и Al_4La (табл. 3.1) в микроструктуре сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}$ составляет около 15 об. %, что позволяет отнести их к естественным композиционным материалам. Смещение состава сплава в сторону точки тройной эвтектики приводит к значительному увеличению объемной доли интерметаллических соединений. Как видно из табл. 3.1, в сплаве $\text{Al}_5\text{Ca}_5\text{La}$ содержание

эвтектических интерметаллидов превышает 25 об. %.

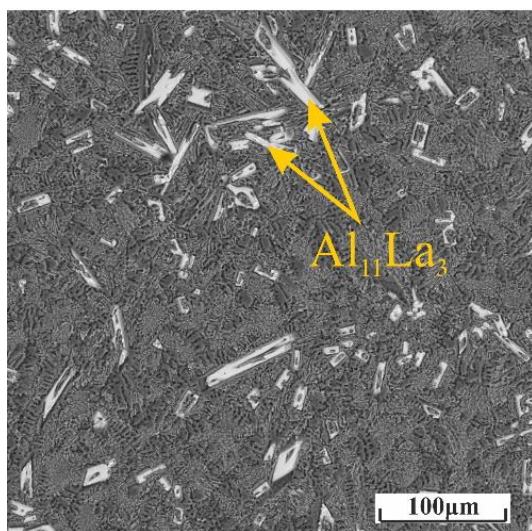
Таблица 3.1 – Химический состав сплавов с указанием массовой и объемной доли эвтектических интерметаллидов

Химический состав сплавов, масс. %		Доля фаз в сплаве, масс. % (об. %)		
Ca	La	Al ₄ Ca	Al ₄ La	Сумма
2,8	2,1	11.1 (12.9)	3.4 (2.5)	14.5 (15.4)
4.9	4.8	18.4 (21.4)	8.5 (6.1)	26.9 (27.5)

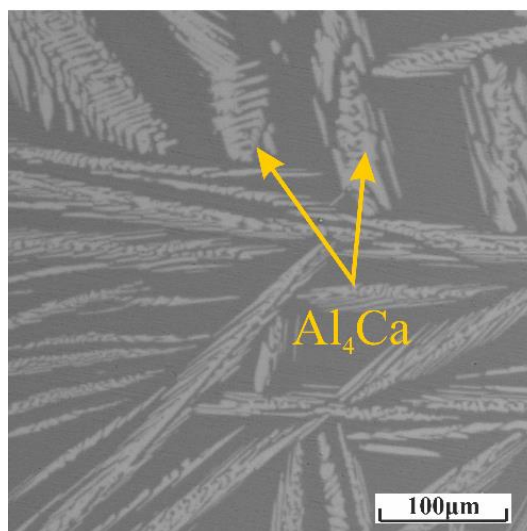
Согласно данным, представленным выше, алюминиевый угол тройной системы имеет простую эвтектическую структуру. Однако первые экспериментальные плавки сплавов составов 1 – 3 (табл. 3.2) показывают, что структура поверхности ликвидус, предсказанная термодинамическими расчетами, существенно отличается от экспериментальных данных. Для уточнения границ фазовых областей диаграммы и состава первичных кристаллов была подробно проанализирована микроструктура одиннадцати тройных сплавов (табл. 3.2). Сплавы были получены в условиях относительно быстрой (скорость охлаждения около 10 К/мин) и медленной (скорость охлаждения около 0,01 К/мин) кристаллизации. Первый режим затвердевания соответствует условиям, близким к условиям промышленного производства, а второй обеспечивает формирование фазового состава, близкого к равновесному. Микроструктуры заэвтектических сплавов показаны на рис. 3.2.

Таблица 3.2 – Химический состав экспериментальных сплавов системы Al-Ca-La

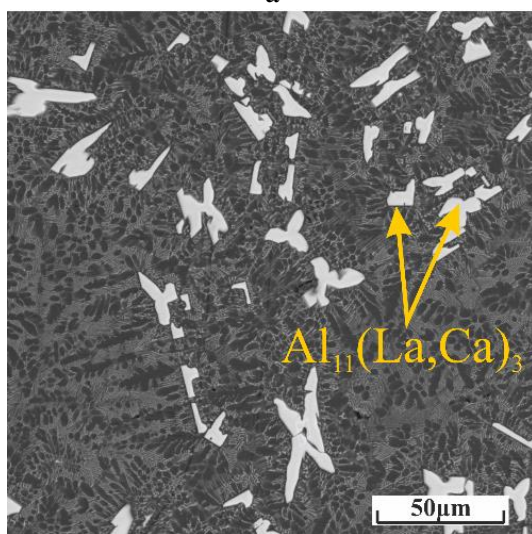
№	Сплавы	Химический состав, масс. %			Соотношение*
		Al	Ca	La	
1	Al ₉ La ₁ Ca	90.6	1.0	8.4	-
2	Al ₅ La ₅ Ca	90.3	4.9	4.8	-
3	Al ₃ Ca ₂ La	95,1	2,8	2,1	-
4	Al ₄ La ₅ Ca	91	5,1	3,9	-
5	Al ₂ La ₇ Ca	90,6	6,9	2,5	-
6	Al _{4,5} La ₈ Ca	87,4	8,2	4,4	-
7	Al ₁₄ La	86.5	-	13.5	0
8	Al ₁₄ Ca	86.7	13.3	-	1
9	Al _{10.5} La _{3.5} Ca	86.3	3.9	9.8	0.25
10	Al _{4.2} La _{9.8} Ca	86.7	9.1	4.2	0.70
11	Al _{3.5} La _{10.5} Ca	86.3	9.7	4.0	0.75



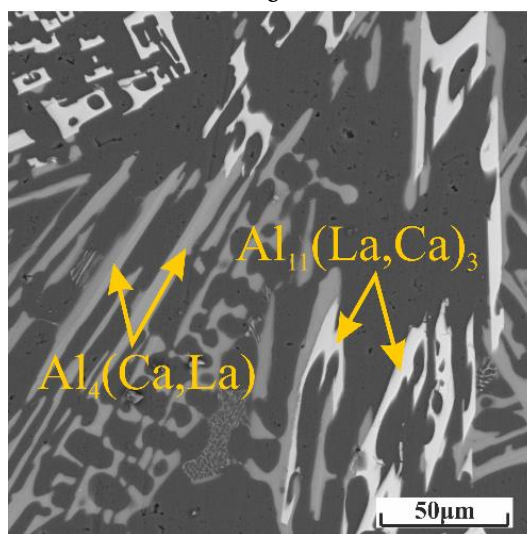
а



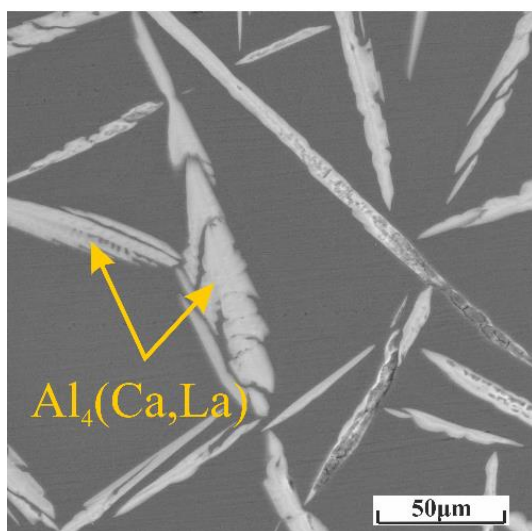
б



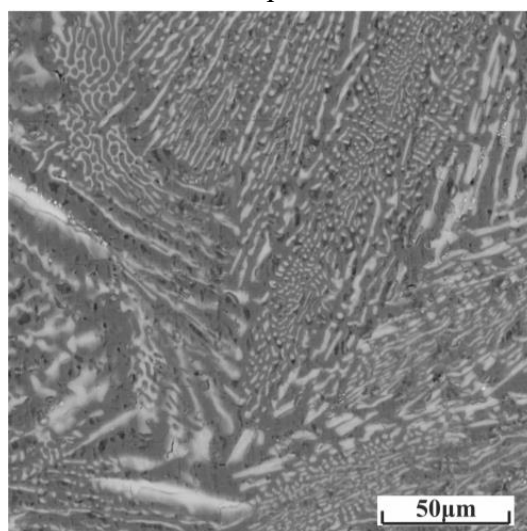
в



г



д



е

Рисунок 3.2 – Микроструктура СЭМ сплавов (а) Al14La, (б) Al14Ca, (в, г) Al10.5La3.5Ca и (д, е) Al3.5La10.5Ca полученных (а, б, в, д) при скорости охлаждения 10 К/с и (г, е) и медленным затвердеванием при скорости охлаждения ~ 0,01 К/мин

Фазовый состав сплавов был тщательно проанализирован с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) (рис. 3.3 и 3.4, табл. 3.3). Особый тип первичных кристаллов, обнаруженных в сплавах, отмечен на фазовой диаграмме (рис. 3.5). Как и предсказывали расчеты, две фазы (Al_4Ca и $Al_{11}La_3$) могут находиться в равновесии с твердым раствором алюминия (Al). Однако их химический состав и структура решетки могут существенно изменяться в зависимости от состава сплавов. На рис. 3.4 показаны полученные данные МРСА. Точки 1 и 0 соответствуют двойным сплавам $Al_{14}Ca$ и $Al_{14}La$ соответственно, а промежуточные точки соответствуют тройным сплавам, полученным смешением двойных сплавов. Экспериментальные результаты свидетельствуют о значительной взаимной растворимости соединений $Al_{11}La_3$ и Al_4Ca . Видно, что концентрация La в соединении Al_4Ca достигает 3,2 ат.% уже в точке 0,75 (см. табл. 3.1). Последующее увеличение содержания лантана влияет на химический состав соединения Al_4Ca , но незначительно. Согласно данным РФА, увеличение концентрации La в соединении Al_4Ca приводит к заметным изменениям его параметра с-решетки и плотности. Действительно, согласно табл. 3.3, замена 16 % атомов кальция на лантан приводит к снижению параметра кристаллической решетки с на 0,8% и увеличению плотности соединения на 13 %. Несмотря на это увеличение плотности, она все еще остается ниже, чем у алюминия. Следует также отметить, что растворение лантана приводит к заметному снижению микротвердости соединения Al_4Ca с 178 до 150 HV (табл. 3.3). Значительная растворимость наблюдается также для кальция в фазе $Al_{11}La_3$. Для тройного сплава № 9 (табл. 3.2) растворимость кальция в фазе $Al_{11}La_3$ достигает 6,45 ат.%, что означает, что около 32% атомов лантана замещаются кальцием. Дальнейшее увеличение концентрации кальция приводит к значительному увеличению его растворимости в соединении $Al_{11}La_3$. Однако, по данным рентгеновского и металлографического анализа (рис. 3.2), тип кристаллической решетки и морфология первичных кристаллов соединения все же соответствуют интерметаллическому соединению $Al_{11}La_3$. Кальций оказывает комплексное влияние на параметры решетки соединения $Al_{11}La_3$, где эффект особенно значителен при более высокой концентрации кальция (табл. 3.3). Увеличение растворимости кальция приводит к заметному снижению микротвердости соединения $Al_{11}La_3$ (табл. 3.2). Следует отметить, что влияние растворимости на механические свойства интерметаллических соединений связано со сложными процессами атомной перестройки и взаимодействия, которые требуют более детального анализа для интерпретации полученных результатов.

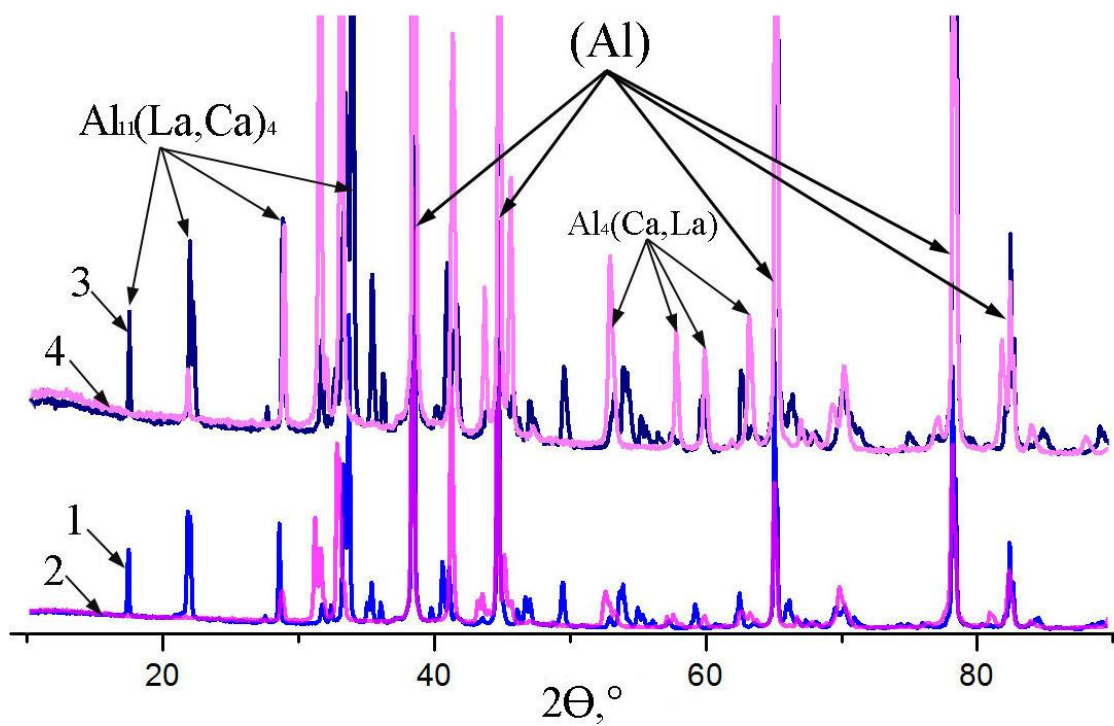


Рисунок 3.3 – Результаты РФА сплавов (1) Al₁₄La, (2) Al₁₄Ca, (3) Al_{10.5}La_{3.5}Ca и (4) Al_{3.5}La_{10.5}Ca

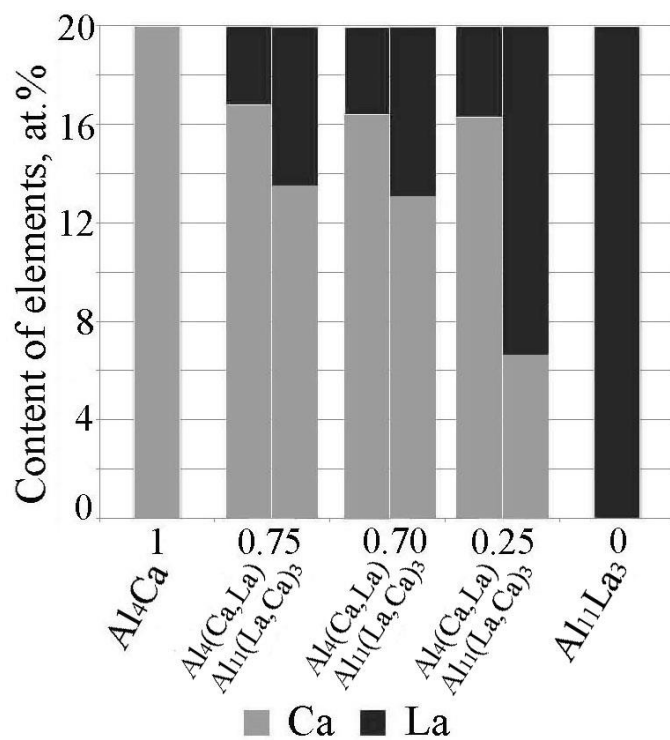


Рисунок 3.4 – Содержание кальция и лантана в фазах $\text{Al}_4(\text{Ca,La})$ и $\text{Al}_{11}(\text{La,Ca})_3$ для тройных сплавов системы Al-Ca-La полученных переплавом двойных сплавов Al₁₄Ca и Al₁₄La в соотношении: 1, 0.75, 0.7, 0.25, 0

Таблица 3.3 – Данные РФА и МРСА по составу обнаруженных фаз, параметров решетки, плотности и твердости интерметаллидов сплавов системы Al-Ca-La

Фаза	Обозначение Пирсона	Химический состав, ат. %		Параметры решетки, Å			Плотность, г/см ³	Микротвердость, HV
		Ca	La	a	b	c		
Al ₄ (Ca,La)	tI10	20	-	4,37	-	11,28	2,29	178
		16,8	3,2	4,37	-	11,19	2,58	157
		16,3	3,7	4,37	-	11,13	2,59	152
Al ₁₁ (La,Ca) ₃	oI28	-	20,5	4,43	13,16	10,13	3,94	404
		6,45	13,55	4,42	13,06	10,15	3,42	391
		13,1	6,9	4,34	13,07	10,35	2,92	350
		13,5	6,5	-	-	-	-	330

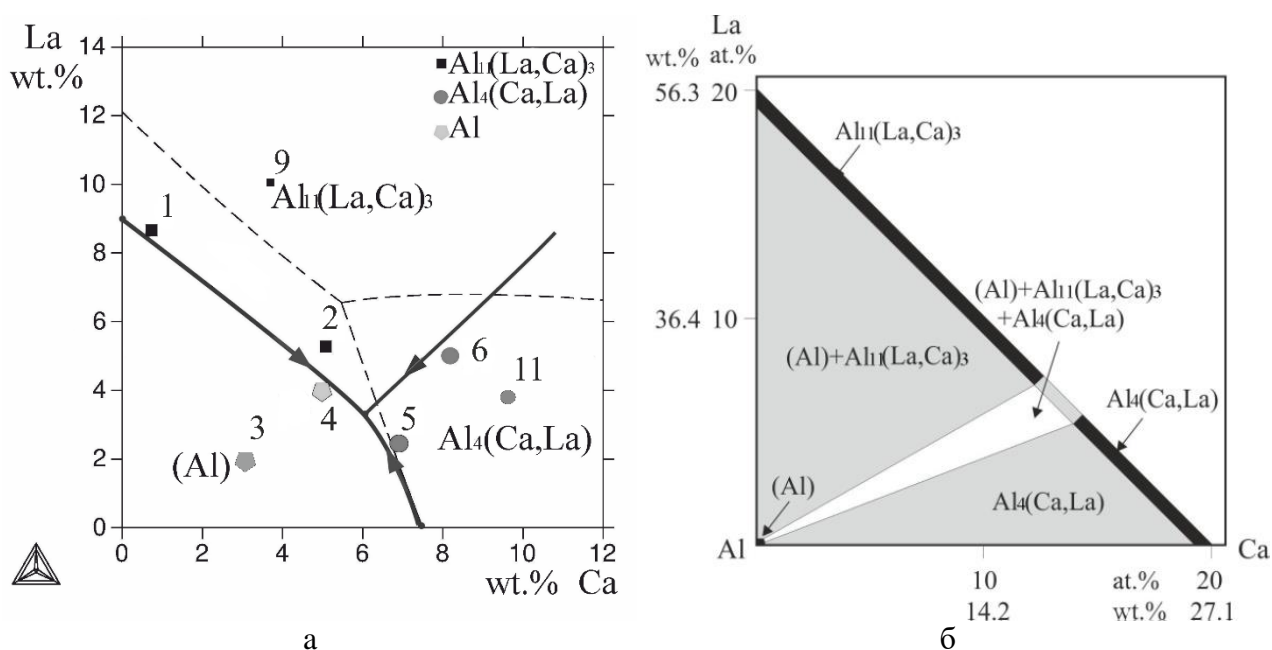


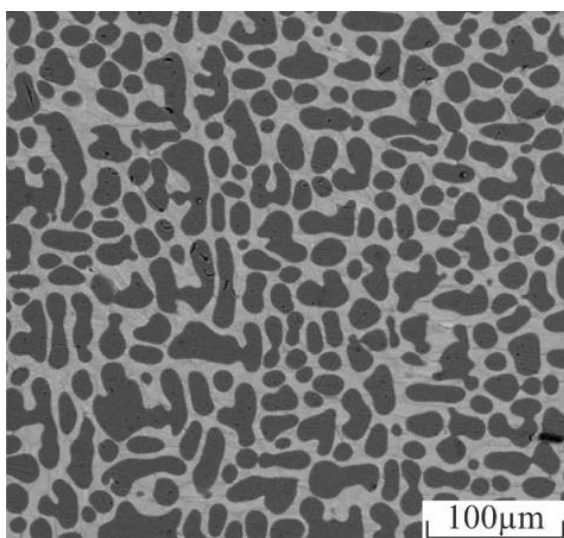
Рисунок 3.5 – Фазовая диаграмма системы Al-Ca-La: проекция линии ликвидус (а); проекция линий солидус (б). Пунктирная линия на рис. 4а показывает расчетную проекцию линии ликвидус

Таким образом, исходя из экспериментальных данных, две фазы (Al₄(Ca,La) и Al₁₁(La,Ca)₃) находятся в равновесии с (Al) в тройной системе Al-Ca-La. На основе полученных данных и сведений о двойных системах Al-Ca и Al-La была предложена проекция поверхности ликвидуса тройной системы (рис. 3.5а). Проекция показывает, что в алюминиевом углу можно ожидать одну инвариантную эвтектическую реакцию

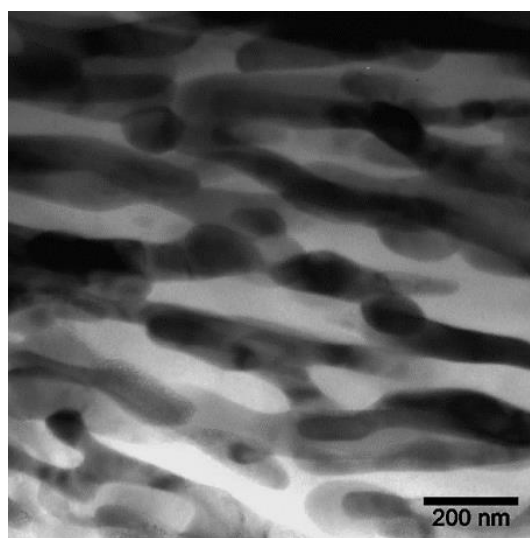
$L \rightarrow [Al + Al_4(Ca,La) + Al_{11}(La,Ca)_3]$. Следует отметить, что, согласно полученным данным, эвтектическая точка в двойной системе Al-La составляет около 9 масс. % (см. рис. 3.5а).

Соответственно, ожидаемое распределение фазовых областей в твердом состоянии показано на рис. 3.5б. Как видно, основная часть диаграммы состоит из двух двухфазных областей $Al + Al_4(Ca,La)$ и $Al + Al_{11}(La,Ca)_3$ и одной трехфазной области $Al + Al_4(Ca,La) + Al_{11}(La,Ca)_3$. Из-за значительной взаимной растворимости соединений $Al_{11}(La,Ca)_3$ и $Al_4(Ca,La)$ трехфазная область достаточно узка, и поэтому затвердевание подавляющего большинства доэвтектических сплавов происходит в обход инвариантного эвтектического превращения.

Микроструктурный анализ показал, что сплавы из области первичной кристаллизации алюминиевого твердого раствора наиболее перспективны. В частности, сплав Al_3Ca_2La с умеренным содержанием Ca и La имеет доэвтектическую структуру, состоящую из ультрадисперсной эвтектики и существенно чистых (Al) дендритов (рис. 3.6а). ПЭМ-анализ сплава Al_3Ca_2La (рис. 3.6б) показал, что эвтектические частицы слегка удлинены и имеют размер около 50-100 нм в поперечном направлении и около 100-400 нм в продольном.



а



б

Рисунок 3.6 – Литая структура сплава Al_3Ca_2La : СЭМ (а); ПЭМ (темнопольное изображение) (б)

3.2 Сплавы системы Al-Ca-Cu

Для определения влияния Cu на фазовые равновесия в системе Al-Ca-Cu была построена проекция поверхности ликвидус в области алюминиевого твердого раствора

экспериментальным методом в виду отсутствия расчётных данных в программном обеспечении Thermo-Calc. Известными входными данными при этом являлись концентрационные точки двойных эвтектик Al-7,6%Ca и Al-33%Cu. Для уточнения границ фазовых областей диаграммы и состава первичных кристаллов была подробно проанализирована микроструктура семи тройных сплавов, полученных смешением двойных сплавов Al-9Ca и Al-9Cu с шагом 0,125 (табл. 3.4) в литом состоянии и после медленного охлаждения (скорость охлаждения порядка 0,01 К/мин).

Таблица 3.4 – Химический состав экспериментальных сплавов системы Al-Ca-Cu

№	Сплав	Концентрация элементов, масс. %		
		Al	Ca	Cu
1	Al9Ca	91,0	9	-
2	Al1,125Cu7,875Ca	90,8	7,8	1,4
3	Al2,25Cu6,75Ca	90,9	6,75	2,35
4	Al3,6Cu5,4Ca	90,8	5,55	3,65
5	Al4,5Cu4,5Ca	90,75	4,6	4,65
6	Al5,625Cu3,375Ca	90,7	3,2	6,1
7	Al6,75Cu2,25Ca	90,3	2,2	7,5
8	Al7,875Cu1,125Ca	9,35	1,15	8,2
9	Al9Cu	90,9	-	9,1
10	Al3Ca	96,9	3,1	-
11	Al3Ca1Cu	95,8	3,1	1,1

При исследовании сплавов была выявлена высокая активность меди по отношению к кальциевым интерметаллидам. Что выражается в существенном увеличении ее доли в кристаллах фазы Al_4Ca при повышении концентрации меди в сплаве. При этом концентрация кальция в соединении Al_4Ca практически не изменяется и остается на уровне ~ 20 ат. % (табл. 3.5). Такая фаза может быть описана формулой $(Al,Cu)_4Ca$. Однако, по данным рентгеновского и металлографического анализа, тип кристаллической решетки и морфология первичных кристаллов соединения все же соответствуют интерметаллическому соединению Al_4Ca .

Данные РФА показывают, что увеличение концентрации Cu в соединении Al_4Ca приводит к заметным изменениям его параметров решетки. Согласно табл. 3.5, замена 7,6 % атомов алюминия на медь приводит к снижению параметра кристаллической решетки а на 3,2 % и увеличению параметра с на 0,8 %. Выявленная растворимость меди,

также приводит к заметному увеличению микротвердости соединения Al_4Ca . Растворение 3,4 ат. % меди повышает микротвердость с 212 до 324 HV. А максимальная выявленная растворимость меди в соединении составляет 6,8 ат. %.

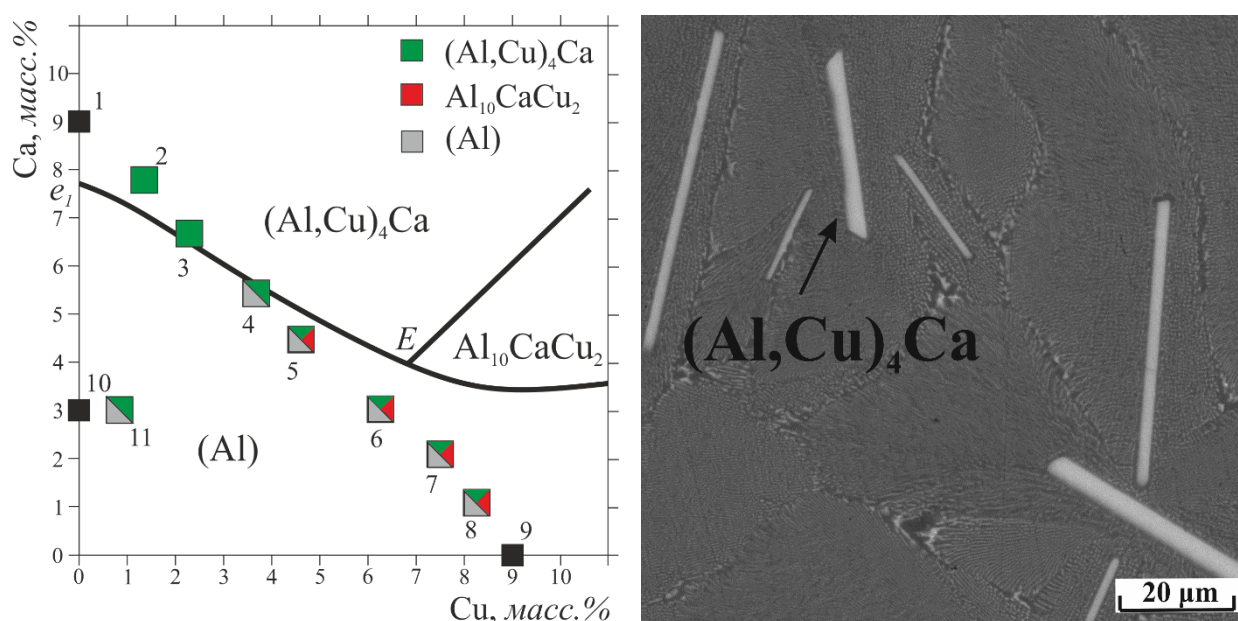
Таблица 3.5 – Данные МРСА и РФА и по составу обнаруженных фаз, параметров решетки и твердости интерметаллидов сплавов системы Al-Ca-Cu

Состав сплава, масс. %	Фаза	Обозначение Пирсона	Химический состав, ат. %			Параметры решетки, Å			Микротвердость, HV
			Al	Ca	Cu	a	b	c	
Al_9Ca	Al_4Ca	t10	80,2	19,8	-	4,37	-	11,28	212
$\text{Al}_{7,8}\text{Ca}_{1,4}\text{Cu}$	$(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$		78,4	19,5	2,1	-	-	-	288
$\text{Al}_{6,75}\text{Ca}_{2,35}\text{Cu}$	$(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$		77,2	19,4	3,4	-	-	-	324
$\text{Al}_{5,55}\text{Ca}_{3,65}\text{Cu}$	$(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$		74,4	19,2	6,4	4,24	-	11,35	-
$\text{Al}_{4,6}\text{Ca}_{4,65}\text{Cu}$	$(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$		74,1	19,1	6,8	4,23	-	11,37	-

Таким образом, исходя из экспериментальных данных была предложена проекция поверхности ликвидус тройной системы. Общий вид диаграммы и микроструктуры подтверждающие фазовый состав областей показаны на рис. 3.7.

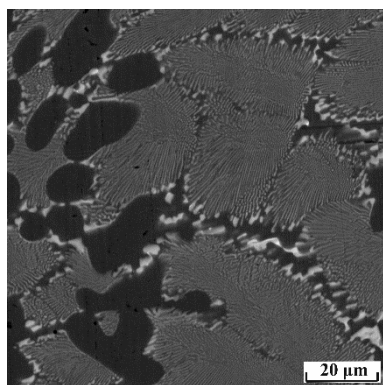
Исходя из предложенной диаграммы системы Al-Ca-Cu в области алюминиевого угла видно, что в равновесии с алюминиевым твердым раствором могут находиться 2 типа эвтектических интерметаллидов. По данным МРСА помимо соединения $(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$ обнаруживается ранее неизвестное тройное соединение соответствующее формуле $\text{Al}_{10}\text{Cu}_2\text{Ca}$.

Анализ сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_1\text{Cu}$ показал, что тройные сплавы при малых концентрациях меди имеют перспективную микроструктуру. Сплав с малым количеством Cu (~ 1 масс. %) образует ультрадисперсную доэвтектическую структуру, включающую частицы субмикронного размера эвтектических интерметаллических соединений (рис. 3.8б). При этом размеры интерметаллидов существенно отличаются по размерам в сравнении с интерметаллидами в двойном алюмокальциевом сплаве Al_3Ca (рис. 3.8а). Согласно карте распределения элементов, кальций полностью находится в соединении Al_4Ca , в то время как медь растворяется как в интерметаллиде Al_4Ca , так и в твердом растворе Al (рис. 3.9е, ж). Растворимость меди в твердом растворе алюминия составляет до 0,4 масс. % при рассмотренной концентрации меди (табл. 3.6).

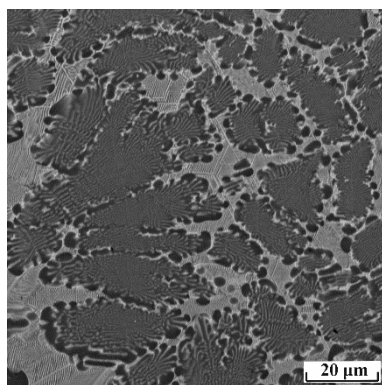


а

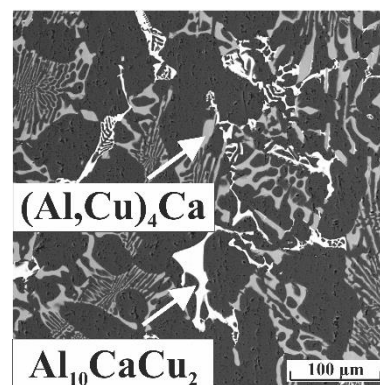
б



в



г



д

Рисунок 3.7 – Алюминиевый угол диаграммы системы Al-Ca-Cu предложенный на основе экспериментальных данных и анализа фазового состава сплавов (обозначенных на диаграмме) в литом состоянии и после медленного охлаждения со скоростью ~ 0.01 К/мин (а); литая структура сплавов 3, 4, 6 согласно табл. 3.4 (б, в, г) и структура сплава 6 после медленного охлаждения с выявленными соединениями согласно МРСА

Таблица 3.6 – Химический состав структурных составляющих сплава Al3Ca1Cu (МРСА)

Структурные составляющие	Химический состав, масс. %		
	Ca	Cu	Al
(Al)	0,04±0.01	0,35±0.05	Ост.
Эвтектика	7,3±0,25	2,8±0.30	Ост.

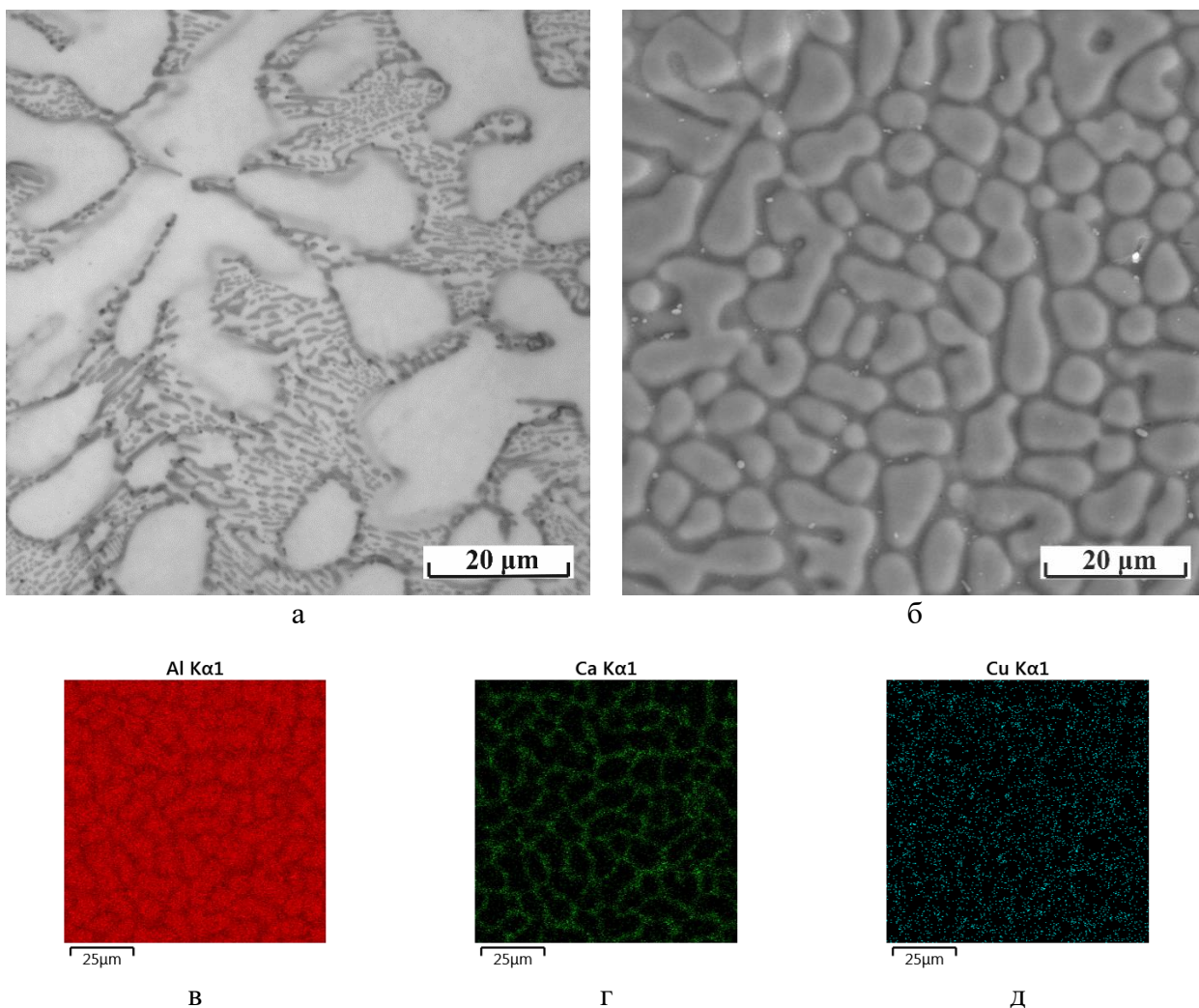


Рисунок 3.8 - Литая структура сплавов (а) Al_3Ca , (б) $\text{Al}_3\text{Ca}_{0,5}\text{Cu}$; карты распределения элементов (МРСА): (в) Al, (г) Ca и (д) Cu

3.3 Сплавы системы Al-Ca-Mn

В виду отсутствия расчётных данных для уточнения границ фазовых областей диаграммы и состава первичных кристаллов была подробно проанализирована микроструктура шести тройных сплавов (табл. 3.7) в литом состоянии и после медленного охлаждения (скорость охлаждения порядка 0,01 К/мин). Общий вид диаграммы и микроструктуры подтверждающие фазовый состав областей показаны на рис. 3.9.

Анализ тройной системы Al-Ca-Mn выявил, что марганец, также, как и медь в вышерассмотренной системе может входить в состав тройной эвтектики с образованием нового соединения $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$. Данные РФА показывают, что соединение имеет структурный тип tP52/2 с параметрами решетки $a = 12,851 \text{ \AA}$, $c = 5,140 \text{ \AA}$.

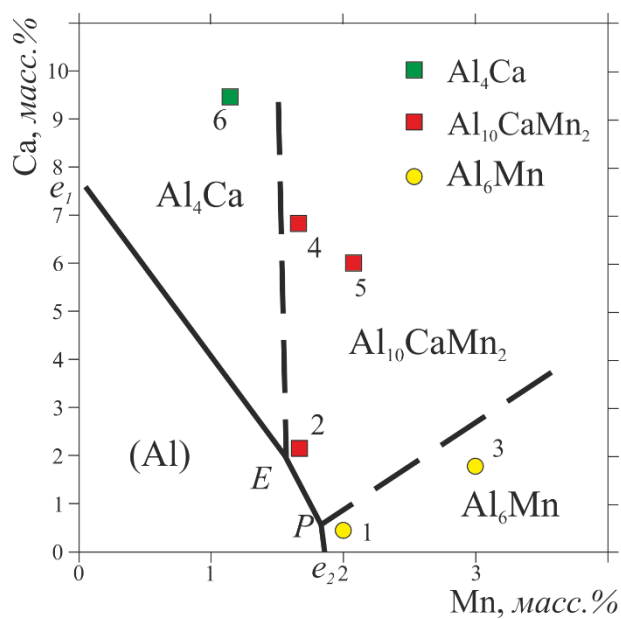
Таблица 3.7 – Химический состав экспериментальных сплавов системы Al-Ca-Mn

№	Сплавы	Химический состав, масс. %		
		Al	Ca	Mn
1	Al _{10,5} Ca ₂ Mn	97,6	0,4	2,0
2	Al ₂ Ca _{1,5} Mn	96,3	2,2	1,6
3	Al ₂ Ca ₃ Mn	95,1	1,8	3,1
4	Al ₇ Ca _{1,5} Mn	91,6	6,7	1,7
5	Al ₆ Ca ₂ Mn	92,1	6,0	1,9
6	Al ₁₀ Ca ₁ Mn	89,1	9,6	1,3

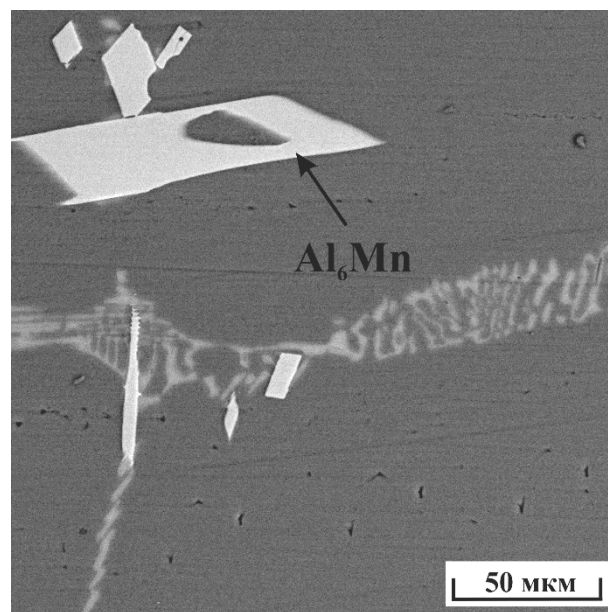
Количественные результаты МРСА (табл. 3.8) состава эвтектики и твердого раствора (Al) выявляют, что наличие тройного соединений существенно снижает растворимость элементов в твердом растворе (Al), препятствуя достижению эффекта от твердорастворного упрочнения. Однако дисперсное строение эвтектических интерметаллидов данного соединения способно обеспечить упрочнение сплава по механизму Орована. Твердость выявленных интерметаллидов составляет 720 HV.

Таблица 3.8 – Химический состав структурных составляющих сплава Al₆Ca₂Mn (МРСА)

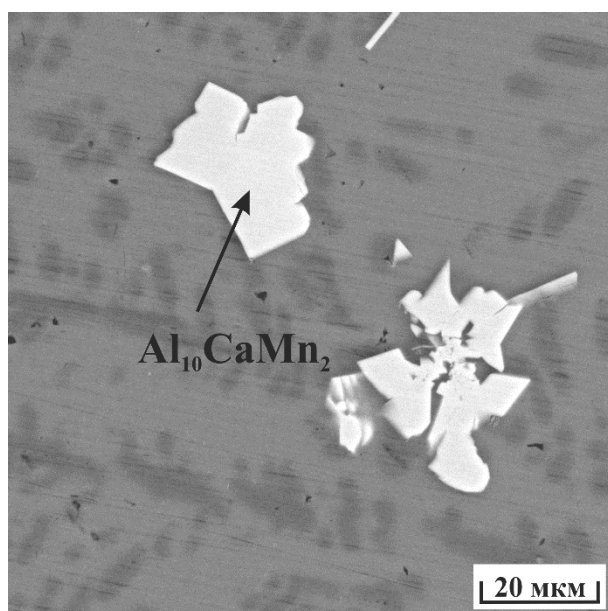
Структурные составляющие	Химический состав, масс. (ат.).%		
	Ca	Mn	Al
(Al)	0,04±0,01	1,30±0,10 (0,63±0,03)	Ост.
Эвтектика	8,1±0,1 (5,65±0,1)	1,25±0,10 (0,65±0,05)	Ост.
Al ₁₀ Cu ₂ Mn	9,50±0,15 (7,6±0,05)	23,9±0,10 (14,0±0,2)	Ост.



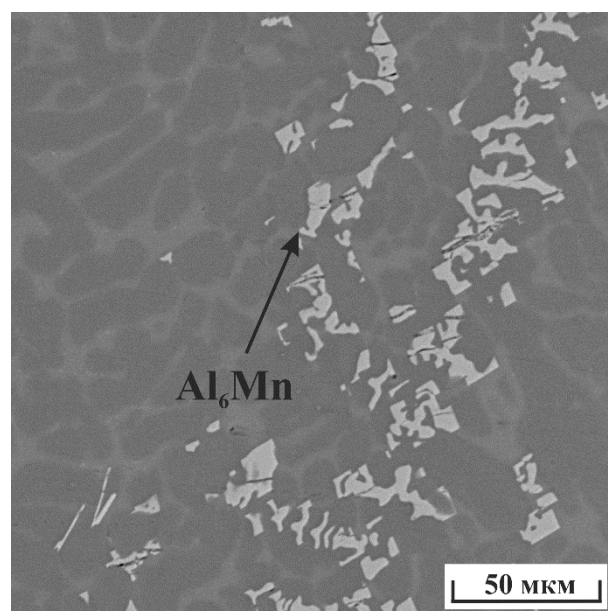
а



б



в



г

Рисунок 3.9 – Поверхность ликвидус системы Al-Ca-Mn (а); Микроструктура (СЭМ) сплава № 1 (б) после медленного охлаждения при скорости $\sim 0,01$ К/мин и сплавов № 2, 3 (в, г) в литом состоянии

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

В главе представлены результаты термодинамического расчета в программном обеспечении Thermo-Calc и экспериментального (микроструктурного) анализа фазового состава сплавов систем Al-Ca-La, Al-Ca-Cu, Al-Ca-Mn. В качестве выводов по разделу можно отметить следующие ключевые результаты:

1. На основе экспериментального и расчетного анализа предложена структура ранее не изученной тройной системы Al-Ca-La вблизи алюминиевого угла. Показано, что двойные соединения $\text{Al}_4(\text{Ca}, \text{La})$ и $\text{Al}_{11}(\text{La}, \text{Ca})_3$ могут находиться в равновесии с твердым раствором алюминия (Al) и возможно одно инвариантное эвтектическое превращение $\text{L} \rightarrow [\text{Al} + \text{Al}_4(\text{Ca}, \text{La}) + \text{Al}_{11}(\text{La}, \text{Ca})_3]$ в рассматриваемой части системы. Из-за значительной взаимной растворимости соединений $\text{Al}_4(\text{La}, \text{Ca})$ и $\text{Al}_{11}(\text{La}, \text{Ca})_3$ трехфазная область $\text{Al} + \text{Al}_4(\text{Ca}, \text{La}) + \text{Al}_{11}(\text{La}, \text{Ca})_3$ достаточно узка, и затвердевание подавляющего большинства доэвтектических сплавов происходит в обход инвариантного эвтектического превращения.

2. Предложена проекция линий ликвидус системы Al-Ca-Cu в области алюминиевого твердого раствора. Выявлена растворимость меди в фазе Al_4Ca , которая достигает 6,8 ат. %. Исходя из чего соединение может быть описано формулой $(\text{Al}, \text{Cu})_4\text{Ca}$. Также обнаружено новое эвтектическое тройное соединение, соответствующее формуле $\text{Al}_{10}\text{CaCu}_2$. В ходе исследований подтверждено, что кристаллизация сплавов в области алюминиевого твердого раствора при содержании меди менее 1 масс. % заканчивается нонвариантным эвтектическим превращением $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + (\text{Al}, \text{Cu})_4\text{Ca}$ с образованием ультратонкой эвтектики в процессе литья.

3. Предложена проекция линии ликвидус системы Al-Ca-Mn в области алюминиевого твердого раствора. Выявлено ранее не описанное тройное соединение $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$, образующееся в ходе эвтектической реакции $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_4\text{Ca} + \text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$, что оказывает значительное влияние на растворимость марганца в алюминиевом твердом растворе и как следствие на эффект твердорастворного упрочнения.

4. Растворимость La и Cu в соединении Al_4Ca вызывает существенное изменение параметров кристаллической решетки и прочностных свойств интерметаллида Al_4Ca . Выявленный факт позволяет перейти к изучению сплавов на основе систем Al-Ca-La-Mn и Al-Ca-Cu-Mn, объединенных общими подходами легирования интерметаллидов фазы Al_4Ca с целью оценки влияния растворимости (La, Cu) на свойства, технологичность получаемых сплавов и оценки перспектив замены дорогостоящих РЗМ на более экономичные компоненты вторичного алюминиевого сырья, а также оценить роль марганца в вопросе обеспечения дополнительного твердорастворного упрочнения.

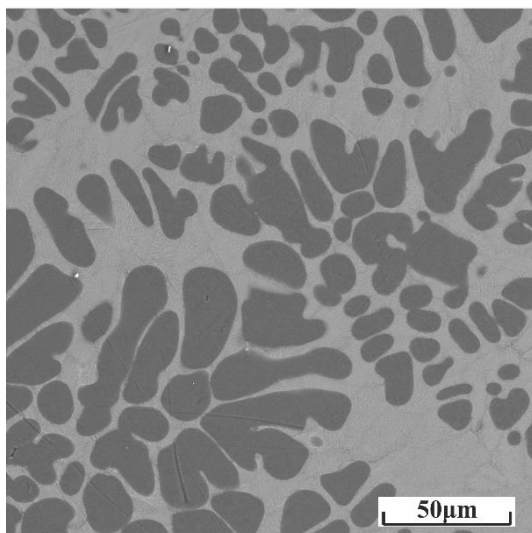
4. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЛИТЕЙНЫЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ АЛЮМОКАЛЬЦИЕВЫХ СПЛАВОВ

4.1 Система Al-Ca-La-Mn

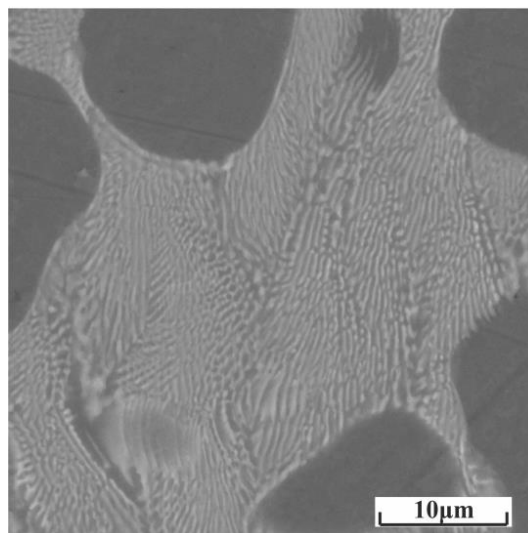
4.1.1 Микроструктура сплавов

Легирование Mn может обеспечить дополнительное упрочнение сплава. Микроструктура нового четверного сплава, содержащего до 2 масс. % Mn по сравнению с базовым тройным сплавом, показана на рис. 4.1. Как видно, в четверном сплаве не обнаружено новых структурных компонентов по сравнению с базовым тройным сплавом. Оба сплава имеют тонкую доэвтекктическую структуру. Тонкие эвтекктические волокна имеют длину несколько микрон и толщину менее одного микрона (см. структуры ПЭМ на рис. 4.1 д, е). МРСА показывает, что весь кальций и лантан включены в эвтектику, в то время как марганец распределен между твердым раствором алюминия (Al) и эвтектикой. Измеренная растворимость марганца в (Al) составляет около 1,7 масс. %, что близко к максимальному значению.

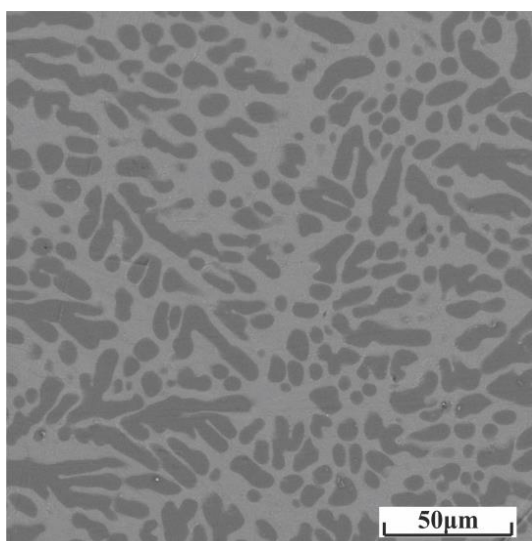
По экономическим соображениям сплавы, содержащие более 1 % дорогостоящих редкоземельных металлов, вряд ли найдут применение в промышленности. Поэтому на рис. 4.2 представлены микроструктурные данные для сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_1\text{La}_{1.5}\text{Mn}$. Структура нового сплава в целом такая же, как и у ранее исследованных кальцийсодержащих алюминиевых сплавов, и содержит довольно тонкую эвтектику, содержащую в равновесии с алюминием две интерметаллидные фазы $(\text{Al})+\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})+\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$ по МРСА и РФА. Достигнутое сочетание структурных компонентов легированной алюминиевой матрицы в равновесии с мелкодисперсным эвтекктическими алюминидами в количестве не менее 15 об. % - свидетельствует о возможности достижения перспективных механических свойств в литом состоянии.



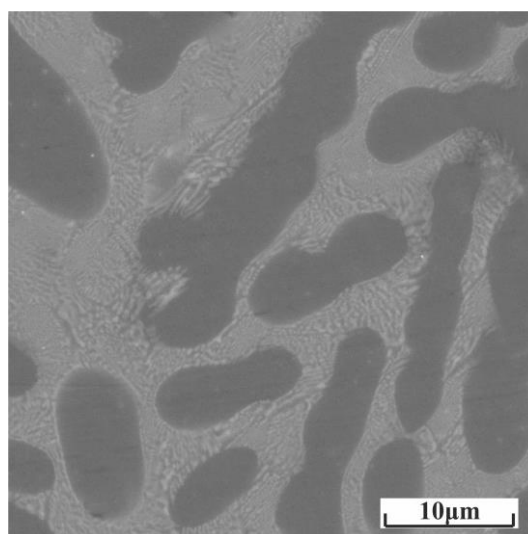
а



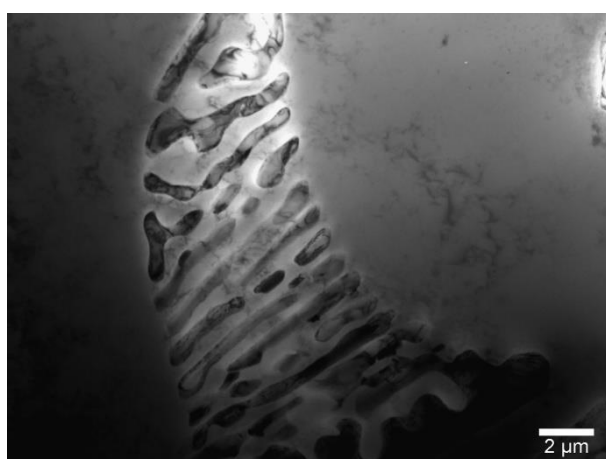
б



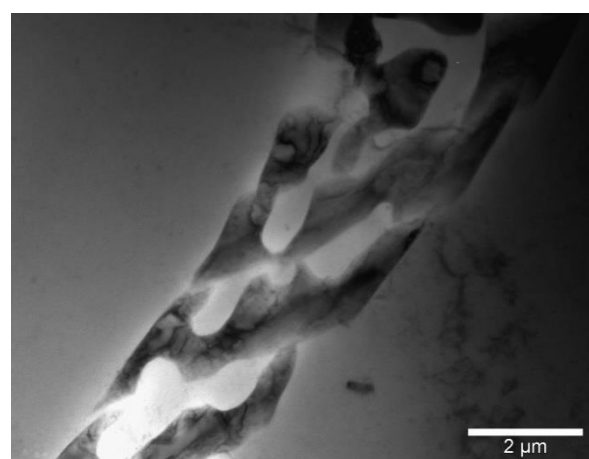
в



г



д



е

Рисунок 4.1 – Микроструктура тройного сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}$ (а, б) и четверного сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Mn}$ (в - е); (а - г) - изображение СЭМ, (д - е) - ПЭМ (темнопольное изображение)

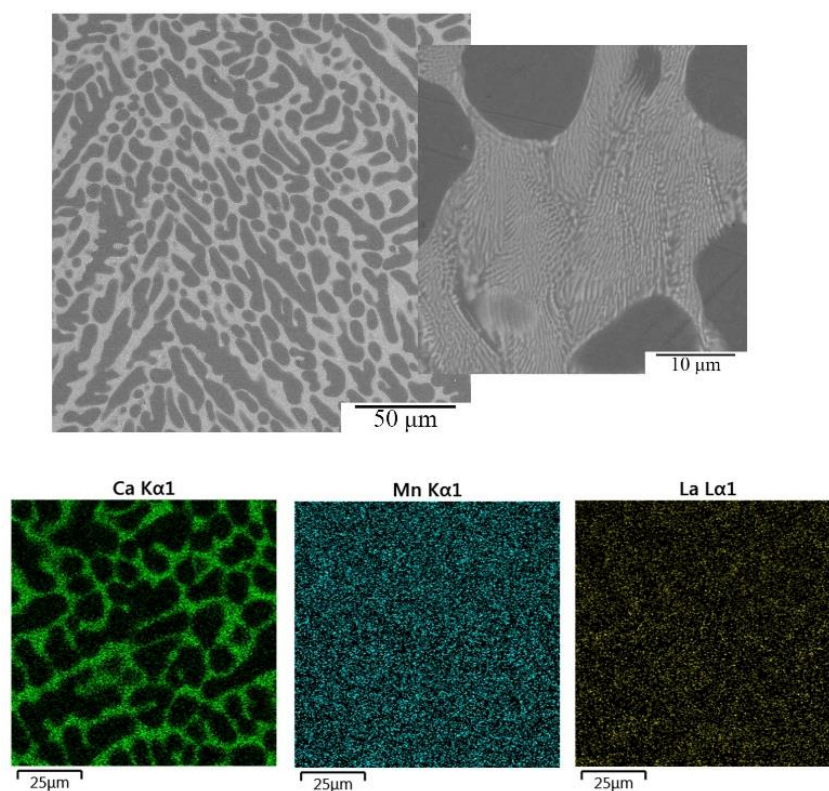


Рисунок 4.2 – Микроструктура сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_1\text{La}_{1.5}\text{Mn}$ в литом состоянии и карта распределения элементов

4.1.2 Механические свойства

Данные испытаний на одноосное растяжение для тройных и четверных сплавов при различном содержании марганца приведены в таблице 4.1. Как видно, базовый сплав имеет наименьший предел текучести, который определяется пределом текучести твердого раствора низколегированного алюминия. Хорошо известно, что в многофазных алюминиевых сплавах вокруг дисперсоидов при деформации образуются интенсивно деформированные зоны. Плотность этих деформированных зон может быть значительно выше в композитах с металлической матрицей, армированных большой объемной долей дисперсоидов. Формирование такой субструктуры обеспечивает значительное упрочнение в процессе деформации. Следует отметить, что, согласно результатам РФА, базовый сплав содержит около 15 об. % фазы Al_4Ca и, таким образом, может быть отнесен к композитам с естественной металлической матрицей. Следует также отметить, что, несмотря на относительно высокую долю интерметаллической фазы, сплав обладает значительной пластичностью, превышающей 10 %.

Добавление 1 масс. % Mn приводит к существенному увеличению предела текучести и предела прочности при растяжении (табл. 4.1). Предел текучести четверного

сплава примерно в два раза превышает предел текучести основного сплава. Несмотря на небольшое снижение пластичности не более чем на 10 %, деформационное упрочнение все еще значительно, а предел прочности при растяжении достигает более 200 МПа, что примерно на 70% выше, чем у базового сплава. Следует отметить, что наблюдаемое увеличение предела текучести значительно превышает ожидаемое упрочнение за счет воздействия марганца. Источником этого явления может быть образование в эвтектике мелкодисперсных марганецсодержащих соединений. Увеличение доли мелких нерастворимых частиц должно приводить к увеличению предела текучести в соответствии с механизмом Орована. Однако для подтверждения этого предположения необходимо также провести детальные исследования четверной диаграммы.

Таблица 4.1 – Механические свойства после испытаний на одноосное растяжение доэвтектических сплавов системы Al-Ca-La(-Mn)

Сплав	№	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Al3Ca2La	1	116	57	16.5
	2	123	65	14.1
	3	119	59	8.9
	4	117	68	10.3
Среднее		119	62	12.5
Al3Ca2La1.0Mn	1	199	112	8.3
	2	212	126	7.5
	3	205	146	13.2
	4	195	127	9.8
Среднее		203	127	10.7
Al3Ca2La2.0Mn	1	221	180	4.0
	2	234	163	5.6
	3	218	179	6.3
	4	229	173	4.9
Среднее		225	174	5.2

Дальнейшее увеличение концентрации марганца до 2 масс. % приводит к дополнительному увеличению предела текучести на 35 %. Предел прочности при растяжении увеличивается всего на 11 %, что связано с уменьшением относительного удлинения в 2 раза. Следует отметить, что, несмотря на это снижение, удлинение все еще достаточно для пластичного материала.

Следует также подчеркнуть, что микродобавки циркония и скандия приводят к значительному упрочнению сплавов после гетерогенизационного отжига (табл. 4.2). Базовый сплав Al₃Ca₂La характеризуется относительно низкой прочностью, что решается дополнительным легированием 0,2 % Zr и 0,1 % Sc с целью повышения прочностных свойств. Анализ микроструктуры нового сплава не выявляет дополнительных структурных компонентов. Обнаруженная растворимость Zr и Sc в (Al) позволяет ожидать упрочнения сплава при отжиге. Для анализа влияния Zr и Sc на механические свойства сплава образцы подвергали испытаниям на одноосное растяжение в литом состоянии и после отжига при 350 °С в течение 3 часов. Полученные механические свойства представлены в таблице 4.2. В литом состоянии прочность сплава увеличивается на 50 % по сравнению с базовым сплавом Al₃Ca₂La, в то время как пластичность практически не снижается. Наблюдаемое увеличение прочности связано с твердорастворным упрочнением. Отжиг приводит к увеличению прочности примерно в два раза по сравнению с базовым сплавом. Следует подчеркнуть, что пластичность сплава снижается, но остается достаточно высокой. Наблюдаемое упрочнение связано с распадом твердого раствора (Al) и одновременным образованием наночастиц когерентной фазы типа L1₂ - (Al₃(Zr,Sc)), которые имеют средний размер около 20 нм.

Таблица 4.2 – Механические свойства после испытаний на одноосное растяжение доэвтектических сплавов системы Al-Ca-La (-Zr, Sc)

№	Сплав	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
1	Al ₃ Ca ₂ La	120±3	62±2	14.9±1
2	Al ₃ Ca ₂ La0.2Zr0.1Sc	179±4	95±7	13.6±0.5
3	Al ₃ Ca ₂ La0.2Zr0.1Sc (350 °С, 3 ч)	217±2	129±2	7.5±0.4

Таким образом, эта особенность также может быть использована для повышения прочности новых четверных сплавов на основе системы Al-Ca-La-Mn до уровня марочных сплавов системы Al-Si-Cu после закалки и старения.

4.1.3 Литейные свойства

В таблице 4.3 обобщены количественные данные по содержанию эвтектических фаз в структуре для нескольких эвтектических сплавов, кроме Al-1,5Mn, а также данные по литейным свойствам, включая показатель горячеломкости сплавов и литейную усадку сплавов. Примечательно, что, несмотря на относительно узкие диапазоны температур

затвердевания ($\sim 20-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) для всех рассмотренных здесь эвтектических сплавов, их склонность к горячим трещинам принципиально различается. Сплав Al-1.5Mn имеет самый узкий диапазон затвердевания (менее $1\text{ }^{\circ}\text{C}$) и худший показатель склонности к горячим трещинам. При этом количество эвтектической фазы не всегда определяет данный показатель сплавов. Действительно, сплав Al1Ca1La1.5Mn имеет примерно такую же долю эвтектической фазы, как и сплав Al-4La ($\sim 5\text{ об. } \%$), но значительно уступает последнему сплаву по склонности к горячим трещинам. Сплавы Al4Ca1.5Mn, Al3Ca1La1.5Mn также имеют примерно равную долю эвтектических фаз ($\sim 15\text{ об. } \%$), как и сплав Al-4Ca, но они также уступают последнему по данному показателю. Однако, сравнивая показатели литейной усадки, можно видеть, что сплав Al1.5Mn имеет самую высокую литейную усадку, тогда как сплавы Al4Ca и Al4La (а также марочный сплав 361.0) с самым низким показателем горячеломкости имеет низкую литейную усадку. На примере сплавов Al4Ca1.5Mn и Al4La1.5Mn показано, что легирование марганцем увеличивает литейную усадку по сравнению с двойными сплавами и, следовательно, обеспечивает более высокий показатель горячеломкости.

Таблица 4.3 – Доля эвтектических фаз в микроструктуре и литейные свойства экспериментальных сплавов

№	Сплав	Расчетная доля эвтектических интерметаллидов, масс.(об.)%.			Показатель горячеломкости сплава	Литейная усадка, %
		Al ₄ Ca или Al ₄ (Ca,La)	Al ₁₁ La ₄ или Al ₁₁ (La,Ca) ₄	Сумма, масс.(об.)%		
1	Al1.5Mn	-	-	0	>16	1.6
2	Al4Ca	13 (15)	-	13 (15)	3	1.24
3	Al4Ca1.5Mn	13 (15)	-	13 (15)	4-6	1.41
4	Al3Ca1La1.5Mn	14 (14.5)		14 (14.5)	4	1.47
5	Al2Ca2La1.5Mn	9 (9.5)	2 (1.7)	11 (11.2)	4-6	1.47
6	Al1Ca1La1.5Mn	3.5 (3.7)	1.5 (1.3)	6 (5)	12	1.57
7	Al1Ca3La1.5Mn	3.5 (3.7)	5.5 (4.3)	9 (8)	10	1.56
8	Al4La1.5Mn	7 (5)	-	7 (5)	4	1.51
9	Al4La	7 (5)	-	7 (5)	3	1.49
10	361.0	-	-	7	3	1.1

Для четверной системы Al-(0-4)Ca-(0-4)La-1,5Mn также видно, что уменьшение концентрации кальция с соответствующим увеличением концентрации лантана увеличивает литейную усадку и показатель горячеломкости сплавов. Таким образом, полученные данные позволяют предположить, что в первом приближении склонность сплавов к горячим трещинам (по крайней мере, в пределах одной системы) может быть оценена по коэффициенту литейной усадки.

Данные, представленные в таблице 4.3, также свидетельствуют о том, что для четверной системы Al-(0-4)Ca-(0-2)La-1,5Mn представляется возможным подобрать оптимальные концентрационные диапазоны элементов в сплавах, что позволит им обладать превосходными литейными свойствами, сравнимыми с наиболее технологичными литейными марками алюминиевых сплавов, например А361.

4.2 Система Al-Ca-Cu-Mn

4.2.1 Микроструктура сплавов

Сплав Al-3Ca-1Cu-1,5Mn в литом состоянии имеет характерную доэвтектическую структуру (рис. 4.3), в которой светлые интерметаллидные частицы эвтектического происхождения расположены по границам дендритных ячеек твердого раствора (Al). Такая структура качественно похожа на структуру доэвтектических силуминов типа АК9, где аналогичный вид имеет эвтектика (Al)+(Si). С другой стороны, в отличие от силуминов, экспериментальный сплав содержит около 15 % интерметаллидной фазы в виде компактных колоний толщиной менее 1 мкм, что было получено без применения методов модифицирования. Наиболее вероятно, что такая структура была достигнута в результате кристаллизации многофазной эвтектики, что заметно по включениям разного цвета в составе эвтектики. Важно отметить, что структура не содержит первичных кристаллов. Согласно карте распределения элементов, кальций полностью входит в состав эвтектических интерметаллидов, в то время как медь и марганец распределены как в эвтектических компонентах, так и в твердом растворе Al (рис. 4.3). Данное распределение меди и марганца объясняется известной растворимостью меди в интерметаллидах Al_4Ca , описанной ранее и способностью Mn к образованию тройных фаз с кальцием. Количественные результаты МРСА (таблица 4.4) состава эвтектики и твердого раствора (Al) подтверждают вышесказанное. Можно отметить, что в то время, как большинство Cu входит в состав эвтектики, распределение Mn между структурными составляющими относительно равномерно. В данном случае в виду преобладающей концентрации Mn

(1,33 %) в (Al), по сравнению с Cu (0,24 %), его концентрация будет иметь определяющий вклад в твердорастворное упрочнение экспериментального сплава.

Таблица 4.4 - Состав структурных составляющих в слитке сплава Al₃Ca₁Cu_{1,5}Mn

Структурная составляющая	Концентрация, масс.%			
	Ca	Cu	Mn	Al
(Al)	-	0,24 (±0,02)	1,33 (±0,03)	ост.
Эвтектика	7,54 (±0,06)	2,08 (±0,22)	1,09 (±0,12)	ост.

Для более наглядного представления фазового состава была проведена кристаллизация сплава при низких скоростях охлаждения. После такой операции, структура сплава позволяет надежно выявить Mn-содержащую интерметаллидную фазу светлого цвета. Следует принять во внимание, что такой характер распределения элементов с одной стороны может способствовать увеличению доли интерметаллидной фазы, а с другой стороны приводит к снижению эффективной концентрации Mn в (Al).

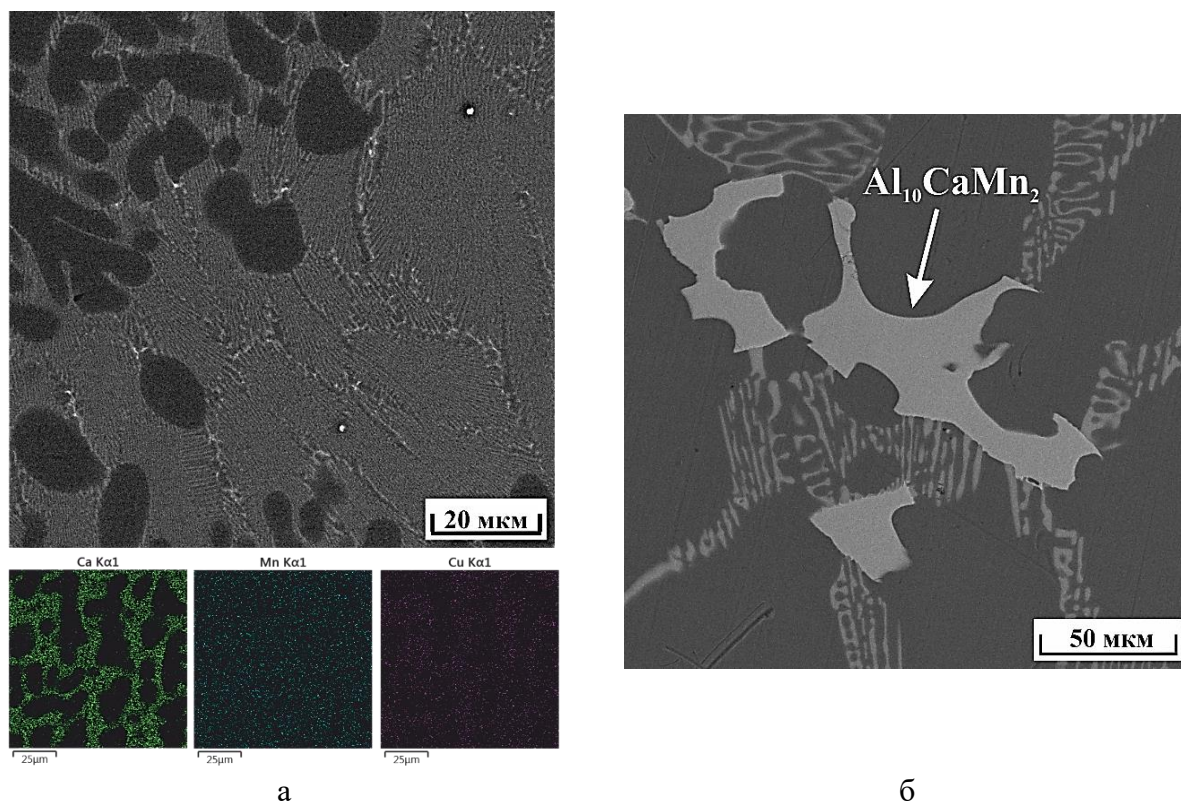


Рисунок 4.3 - Структура сплава Al₃Ca₁Cu_{1,5}Mn (СЭМ) в литом состоянии (а) и после медленного охлаждения (б)

4.2.2 Механические свойства

Добавка меди к основному сплаву Al-3Ca-1,5Mn оказывает существенное влияние на твердость и механические свойства сплава. Повышение твердости составляет порядка 10 % (табл. 4.5). Повышение механических свойств по сравнению с базовым сплавом составляет по пределу текучести 60 % при незначительной потере пластичности. Таким образом, легирование медью повышает прочность сплава до уровня промышленного сплава A356 полученного в тех же лабораторных условиях. Кроме того, следует отметить, что пластичность нового сплава более чем в 3 раза выше той, что демонстрирует марочный сплав.

Таблица 4.5 – Твердость сплавов и механические свойства при испытаниях на одноосное растяжение при комнатной температуре

№	Сплав	Твердость, HV	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
1	A356	64	166±10	120±3	1,9±0.4
2	Al-3Ca-1,5Mn	54	162±4	92±7	10,2±0.5
3	Al-3Ca-1Cu-1,5Mn	66	188±5	144±3	7,5±1.4

4.2.3 Литейные свойства

С помощью образцов карандашной пробы была оценена склонность сплавов системы Al-Ca-Cu-Mn к горячим трещинам по сравнению с марочным сплавом A356. Экспериментальный сплав показал незначительное увеличение склонности сплавов системы Al-Ca-Cu-Mn к горячим трещинам (табл. 4.6) по сравнению со сплавом A356, что согласуется с увеличением усадки. При этом сплавы системы Al-Si демонстрируют на 7 % меньшую усадку по сравнению с новыми сплавами системы Al-Ca. Также процесс затвердевания сплавов анализировали с помощью прямого термического анализа. Полученные данные были использованы для определения неравновесного интервала кристаллизации сплавов. Очевидно, что система легирования оказывает сильное влияние на технологические свойства, проявляя прямую зависимость между усадкой отливки и склонностью к горячим трещинам при относительно равных значениях интервала кристаллизации. В этом случае более высокая усадка приводит к ухудшению показателю склонности сплава к горячим трещинам. Данные согласуются с аналогичными исследованиями для других сплавов, в которых рассматривались условия, влияющие на

образование усадочных дефектов в литых изделиях: интервал кристаллизации, скорость охлаждения, легирующие компоненты и др.

Таблица 4.6 – Литейные свойства экспериментальных сплавов

Сплав	Показатель склонности сплавов к горячим трещинам	Литейная усадка, %	Интервал кристаллизации (ΔT_s), °C
A356	3	1,33	40
Al-3Ca-1,5Mn	4	1,41	35
Al-3Ca-1Cu-1,5Mn	4-6	1,43	40

4.3 Сравнительная оценка коррозионных свойств марочных и разрабатываемых алюмокальциевых сплавов

Количественная оценка стойкости к коррозии проводилась путем измерения массы литых механообработанных образцов до и после выдержки в коррозионной среде и измерения глубины проникновения межкристаллитной коррозии (табл. 4.7). Результаты показывают, что кальцийсодержащие сплавы системы Al-Ca-Mn имеют потерю массы в процессе коррозии по сравнению с традиционными сплавами (силуминами) АК12 (ГОСТ1582-93) как минимум в 6 раз меньше. Однако, наличие упрочняющих легирующих элементов (РЗМ, Cu) отрицательно влияет на коррозионную стойкость базового тройного сплава Al-Ca-Mn как в процессе потери массы, так на развитие и глубину проникновения межкристаллитной коррозии. Минимальная глубина проникновения межкристаллитной коррозии выявляется на алюмо-кальциевом сплаве Al-Ca-Mn, которая достигает порядка 60 мкм, что в 1,5-2 раза меньше по сравнению с силумином и алюмокальциевыми сплавами, дополнительно легированными Cu и РЗМ.

Таблица 4.7 – Коррозионная стойкость сплавов изучаемых систем

Сплав	№	Потеря массы при коррозии			Глубина проникновения межкристаллитной коррозии, мкм
		Масса до, г.	Масса после, г.	Изменение массы, %.	
AK12 (ГОСТ1583-93)	1	0,6482	0,6432	0,77	90
	2	0,5644	0,5595	0,87	
	3	0,5358	0,5312	0,86	
Среднее		0,5828	0,5780	0,83	
Al3Ca1,5Mn	1	0,7104	0,7089	0,21	60
	2	0,6220	0,6206	0,22	
	3	0,5646	0,5637	0,16	
Среднее		0,6323	0,6311	0,19	
Al3Ca1La1,5Mn	1	0,5136	0,5125	0,21	100
	2	0,5280	0,5267	0,24	
	3	0,5979	0,5964	0,25	
Среднее		0,5465	0,5452	0,23	
Al3Ca1Cu1,5Mn	1	0,6504	0,6485	0,29	120
	2	0,6449	0,6427	0,34	
	3	0,6041	0,6018	0,38	
Среднее		0,6331	0,6310	0,34	

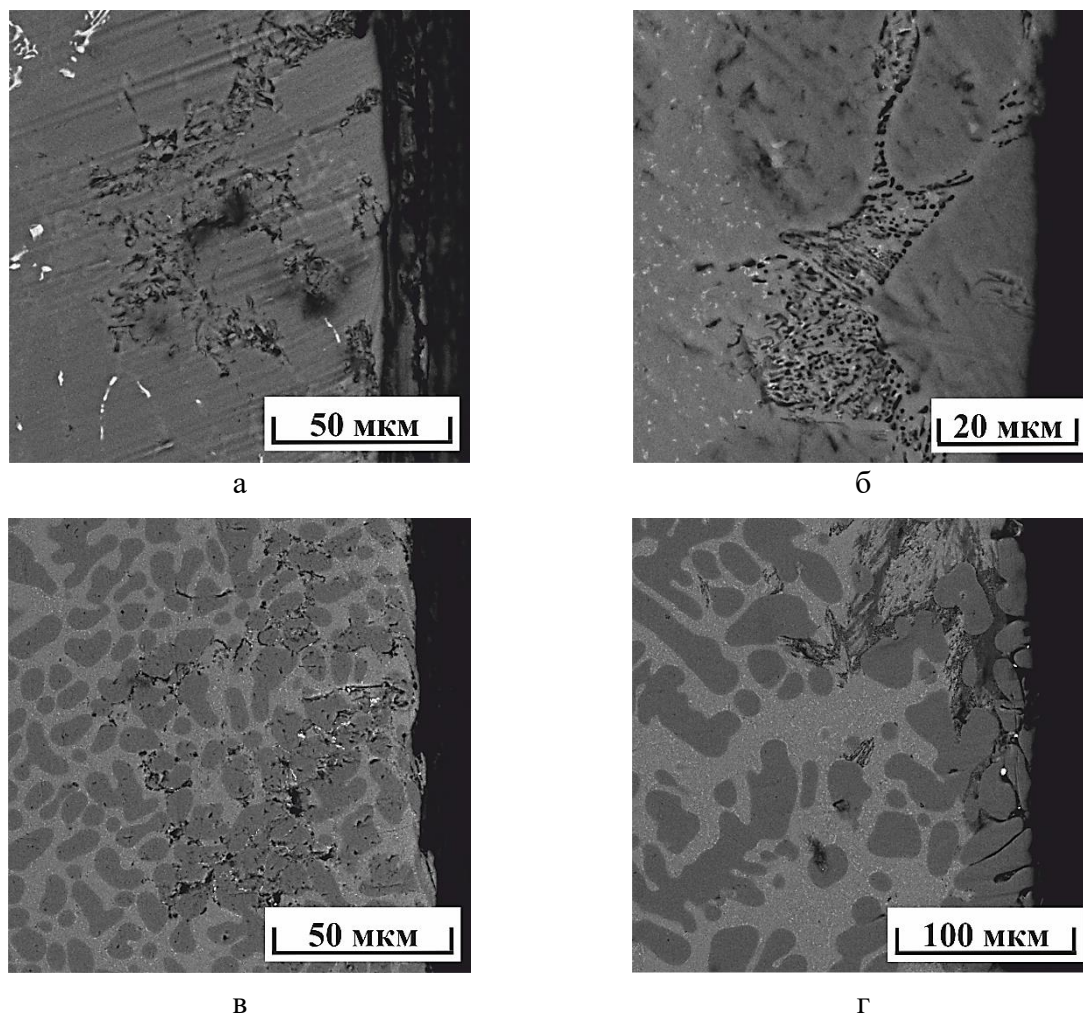


Рисунок 4.4 – Микроструктура исследуемых сплавов с указанием глубины проникновения межкристаллитной коррозии (СЭМ): а) АК12 (ГОСТ1583-93); б) $\text{Al}_3\text{Ca}_{1,5}\text{Mn}$; в) $\text{Al}_3\text{Ca}_1\text{La}_{1,5}\text{Mn}$; г) $\text{Al}_3\text{Ca}_1\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}$

4.4 Эволюция структуры и свойств алюмокальциевых сплавов в процессе быстрой кристаллизации и аддитивного производства

Как отмечалось выше, новые сплавы для гибридных технологий должны обладать не только высокими механическими свойствами, но и удовлетворительной технологичностью при литье или производстве по методу СЛП. Склонность сплавов к горячим трещинам в процессе кристаллизации во многом определяет возможность использования сплавов как при литье, так и при аддитивном производстве.

Качественная оценка склонности к горячим трещинам новых сплавов на основе системы Al-Ca-La-Mn по сравнению со сплавами системы Al-Si проводилась с помощью карандашной пробы. Для экспериментов были выбраны два сплава на основе перспективной системы Al-Ca-La-Mn. Одним из сплавов был описанный выше

доэвтектический сплав $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Mn}$, а другим заэвтектический сплав $\text{Al}_6\text{Ca}_4\text{La}_2\text{Mn}$, содержание кальция и лантана в котором находится вблизи тройной точки эвтектики. Следует отметить, что заэвтектические сплавы могут представлять еще больший интерес в случае синтеза образцов по методу СЛП. Хорошо известно, что быстрое затвердевание приводит к значительному отклонению кристаллизации от равновесных и неравновесных условий. В зависимости от термодинамических факторов и кинетических эффектов, определяемых степенью переохлаждения, можно ожидать образования структуры, соответствующей метастабильному равновесию. Таким образом, заэвтектическая структура может трансформироваться в полностью эвтектическую или доэвтектическую, а переходные элементы (Mn, Zr, Sr и т.д.) способны образовать пересыщенный твердый раствор, где растворимость примерно в 3 раза превышает максимальную растворимость, полученную в равновесных условиях. Формирование такой структуры с высокой объемной долей ультрадисперсных частиц, гомогенно распределенных в пересыщенной алюминиевой матрице, благоприятно для достижения высокой твердости и прочности.

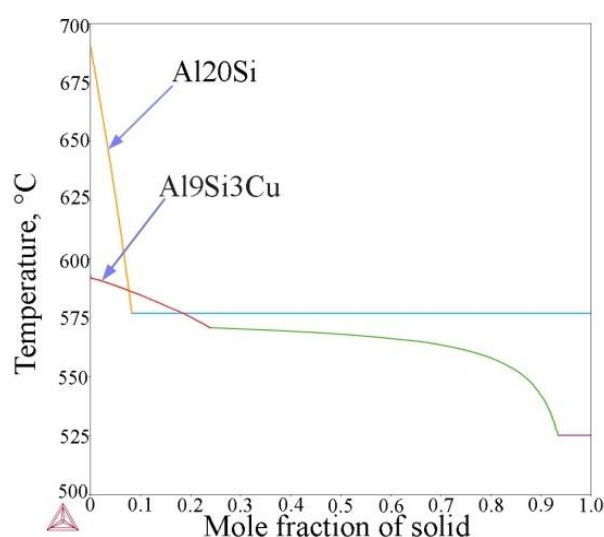
Для получения сравнительных данных был проанализирован доэвтектический сплав на основе системы $\text{Al}_9\text{Si}_3\text{Cu}$, который является одним из наиболее широко используемых для производства методом СЛП, и двойной заэвтектический сплав Al_{20}Si , содержание кремния в котором близко к максимальному для промышленных алюминиевых поршневых сплавов. Для анализа процесса неравновесной кристаллизации сплавов на основе системы Al-Si были использованы термодинамические расчеты по модели Шейля-Гулливера, реализованной в программе Thermo-Calc. Полученные результаты (рис.4.5а) представляют собой диаграмму, показывающую, как изменяется доля твердой фазы в зависимости от температуры при затвердевании сплава. Поскольку корректного термодинамического описания новой системы Al-Ca-La в программе Thermo-Calc не существует, затвердевание сплавов анализировали с помощью прямого термического анализа (рис. 4.5а). Полученные данные использовали для определения неравновесного интервала кристаллизации сплавов.

Данные показателя склонности к горячим трещинам для сплавов представлены в таблице 4.7. Видно, что оба доэвтектических сплава имеют сходные и близкие к минимуму показатели склонности к образованию горячих трещин. Эти данные хорошо согласуются с общей концепцией о меньшей склонности к образованию горячих трещин в сплавах с узким интервалом кристаллизации [124]. Согласно термодинамическим данным предсказанным по модели Шейля-Гулливера, неравновесный интервал кристаллизации сплава $\text{Al}_9\text{Si}_3\text{Cu}$ составляет около 55 °С. Согласно экспериментальным данным, диапазон затвердевания сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}$ составляет около 22 °С.

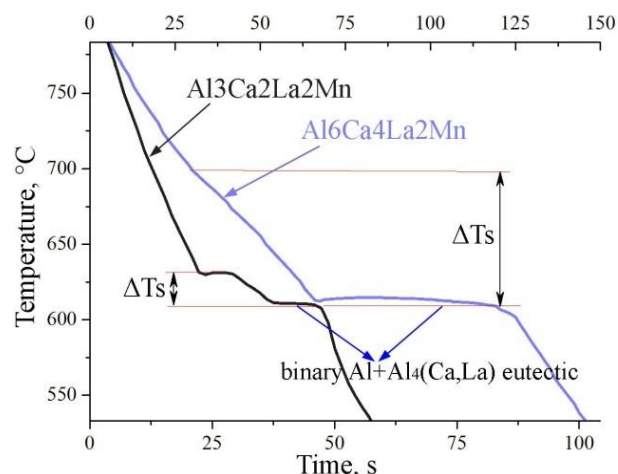
Заэвтектические сплавы демонстрируют более высокие показатели склонности к горячим трещинам, что может быть связано с более широким интервалом кристаллизации. В частности, согласно экспериментальной кривой охлаждения, интервал кристаллизации сплава $\text{Al}_6\text{Ca}_4\text{La}_2\text{Mn}$ составляет около 89 К. Общий вид горячей трещины, образовавшейся в процессе затвердевания сплава $\text{Al}_6\text{Ca}_4\text{La}_2\text{Mn}$, показан на рис.4.6. Как видно, несмотря на более широкий интервал кристаллизации, двойной сплав Al_{20}Si имеет меньшую склонность к появлению трещин (табл. 4.8). Однако показатель склонности к горячим трещинам нового сплава по-прежнему удовлетворителен, а превосходящая доля вторых фаз (примерно в 1,5 раза выше, чем у сплава Al_{20}Si) может существенно повлиять на упрочнение в процессе быстрой кристаллизации, достигаемой при производстве по методу СЛП.

Таблица 4.8 – Склонность экспериментальных сплавов к горячим трещинам

Сплав	Показатель склонности сплавов к горячим трещинам	Интервал кристаллизации (ΔT_s), °C
$\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}_{1.5}\text{Mn}$	4	22
$\text{Al}_9\text{Si}_3\text{Cu}$	4	55
$\text{Al}_6\text{Ca}_4\text{La}_2\text{Mn}$	12	89
Al_{20}Si	8	110



а



б

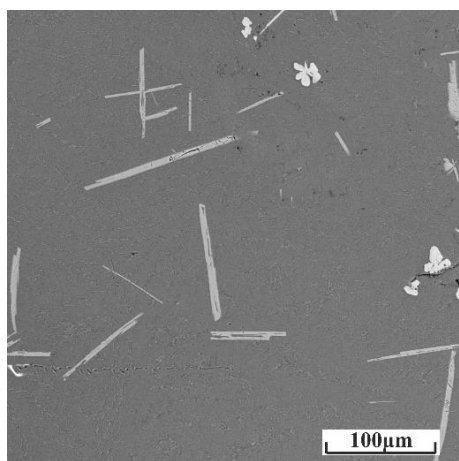
Рисунок 4.5 – Неравновесные кривые затвердевания, рассчитанные для сплавов Al_{20}Si и $\text{Al}_9\text{Si}_3\text{Cu}$ с использованием модели Шейля-Гулливера (а) и экспериментальных кривых охлаждения для модельных сплавов $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Mn}$ и $\text{Al}_6\text{Ca}_4\text{La}_2\text{Mn}$ (б)



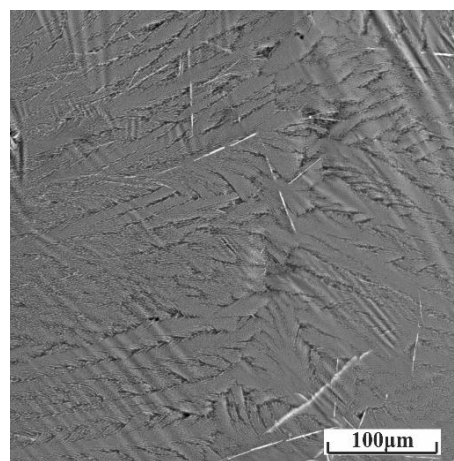
Рисунок 4.6 – Литые образцы карандашной пробы сплава $\text{Al}_6\text{Ca}_4\text{La}_2\text{Mn}$ диаметром от 10 до 16 мм.

Анализируя вышеописанные результаты, можно отметить, что благодаря относительно высоким механическим свойствам в литом состоянии, а также низкой склонности к образованию горячих трещин в процессе кристаллизации новые сплавы на основе системы Al-Ca-La-Mn потенциально могут считаться перспективными для литейного производства и аддитивного производства по методу СЛП.

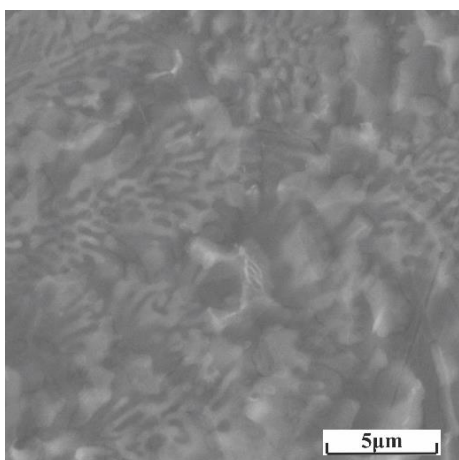
Как отмечалось выше, заэвтектические сплавы могут представлять еще больший интерес в случае производства по методу СЛП из-за большей доли образующихся сверхтонких армирующих частиц вторых фаз. Описанный выше сплав $\text{Al}_6\text{Ca}_4\text{La}_2\text{Mn}$ был выбран для предварительного анализа влияния лазерной обработки на микроструктуру заэвтектических сплавов. Перед лазерной обработкой была исследована микроструктура сплава, полученная при средней скорости охлаждения 40 K/s и в условиях быстрой кристаллизации при скорости охлаждения около $\sim 100 \text{ K/s}$. Как видно (рис. 4.7), в обоих случаях сплав имеет заэвтектическую структуру. Игольчатые первичные кристаллы окружены эвтектикой. Однако в случае быстрой кристаллизации мы можем наблюдать гораздо более тонкую структуру с меньшей долей первичных интерметаллидов. Микротвердость литого образца, полученного при более высокой скорости охлаждения, примерно на 10 % выше (110 HV против 100 HV) за счет более тонкой формируемой структуры.



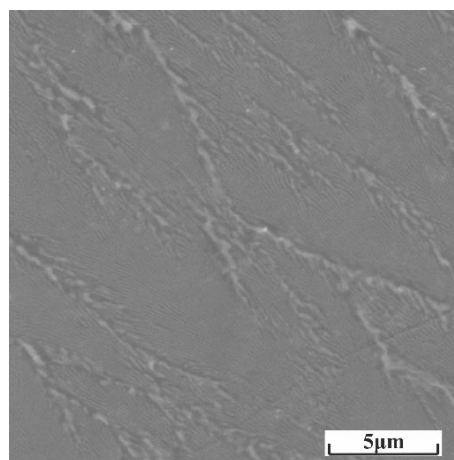
а



б



в



г

Рисунок 4.7 – Микроструктура сплава Al-6Ca-4La-2Mn, полученного при скоростях охлаждения (а, в) 40 К/с и (б, г) 100 К/с. (а, б) общий вид, (в, г) эвтектическая структура (СЭМ).

Отработка режимов печати (при толщине слоя наплавляемого порошка до 100 мкм) на машине SLM Solution 280HL показывает возможность получения непрерывных бездефектных треков при следующих режимах: мощность лазера 250 Вт, скорость печати 1000 мм/с. Используемый в работе порошок получен путем механической обработки литых слитков выбранного сплава. Морфология порошка представлена на рис. 4.8а.

Типичное поперечное сечение одиночных треков, полученных в процессе СЛП показано на рис. 4.8б. Никаких трещин и пор не наблюдается. На рис. 4.8в показана микроструктура сплава в поперечном сечении трека. Как видно, структура сплава значительно тоньше по сравнению с теми, что показаны на рис. 4.7. Более тонкая эвтектическая структура является результатом более высокой скорости кристаллизации в процессе СЛП. Из-за отсутствия первичных кристаллов полученную структуру можно квалифицировать как квазиэвтектическую с размером отдельных эвтектических

интерметаллических частиц менее 100 нм. Чрезвычайно мелкие интерметаллиды, богатые Са и La способствуют достижению высокой микротвердости сплава в выращенном состоянии, которая составляет около 160 HV, что на 32 % выше, чем у пластин полученных при скорости охлаждения ~ 100 К/с (рис. 4.9).

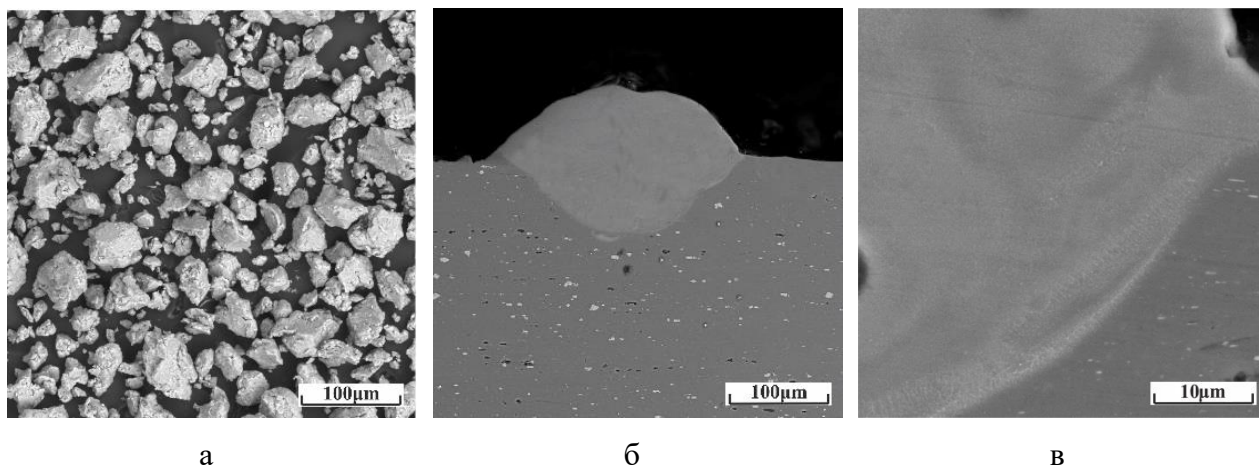


Рисунок 4.8 – (а) Морфология экспериментального порошка; (б) Поперечное сечение одиночного трека; в) Изображение микроструктуры экспериментального сплава в поперечном сечении трека (СЭМ).

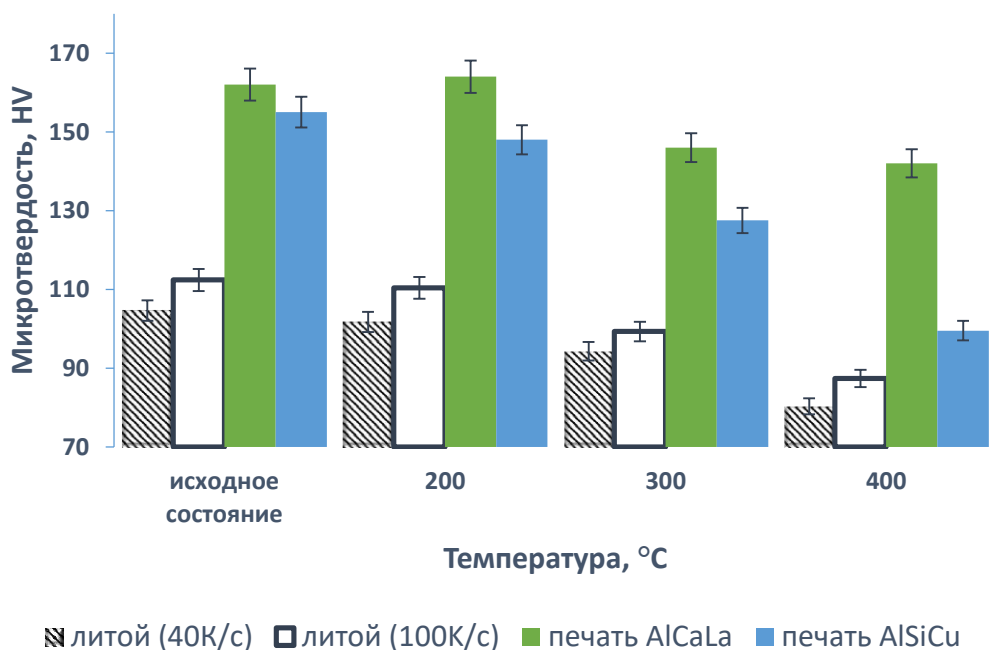


Рисунок 4.9 – Твердость образцов, полученных при различных скоростях охлаждения из сплава Al-6Ca-4La-2Mn и Al9Si3Cu

Выдержка выращенных образцов при 200 °C недостаточна для того, чтобы вызвать изменения структуры и свойств. Только после отжига при 300 и 400 °C наблюдается

незначительное снижение, при этом разница в твердости (146 ± 5 HV и 142 ± 5 HV) незначительна. Выдержка при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ведет к росту интерметаллидов и их появлению в виде дискретных частиц округлой формы длиной до 800 нм (предположительно происходящих из первичной фазы) (рис. 4.11б) и появлению гораздо более мелких частицы размером менее 100 нм (происходящих из эвтектических интерметаллидов). Однако скорость роста структурных составляющих значительно ниже, чем у сплавов Al-Si, которые показали укрупнение до 1,3 мкм для Al-12Si и до 3 мкм для сплавов Al-20Si после аналогичной обработки [125]. Сравнительная характеристика твердости образцов из различных алюминиевых сплавов, полученных по методу СЛП представлена на рис. 4.10.

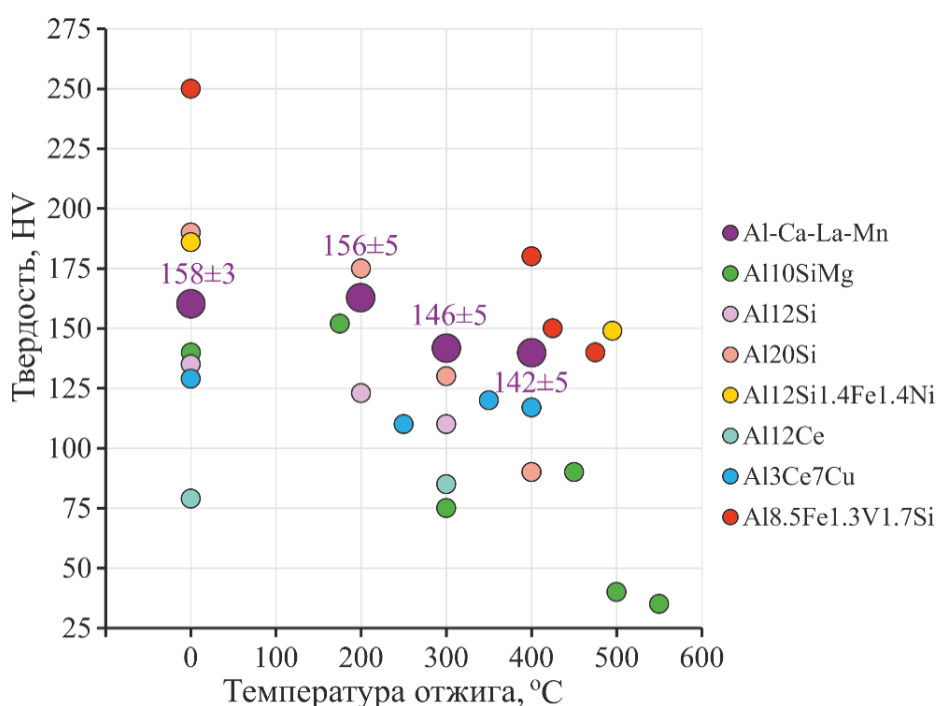


Рисунок 4.10 – Сравнительная характеристика твердости образцов из различных алюминиевых сплавов, полученных по методу СЛП [19, 20, 125-127].

Образец, отожженный при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, более подходит для оценки расчетными методами прочностных свойств, так как он имеет видимую композитную микроструктуру (рис. 4.11). Если предположить, что субструктура совпадает по химическому составу с эвтектической структурой, появившейся в литом образце (Al-5,8 масс. % Ca-3,9 масс. % La-1,4 масс. % Mn), то она должна включать насыщенный Mn твердый раствор и 23,9 об. % фазы Al_4Ca (по расчетам CalPhaD), появившейся в виде сфероидальных частиц медианного размера порядка 90 нм.

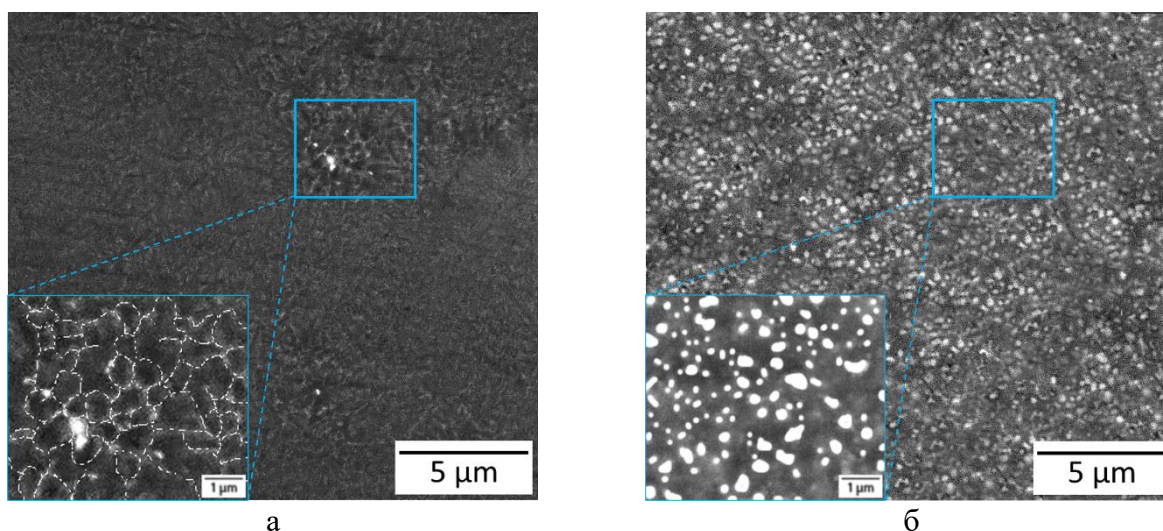


Рисунок 4.11 – Микроструктура сплава Al-6Ca-4La-2Mn в выращенном состоянии (а) и после отжига при 400 °С в течение 3 ч (б).

По результатам структурных исследований можно оценить вклад каждого структурного компонента в упрочнение сплава, в частности условный предел текучести может быть рассчитан по формуле 4.1 [128]:

$$\sigma_{YS} = \sigma_0 + \sigma_{EUT} + \sigma_{SS} \quad (4.1)$$

где σ_0 – предел текучести чистого алюминия (~30 МПа), σ_{EUT} – вклад интерметаллидов вторых фаз, σ_{SS} – вклад твердорастворного упрочнения вследствие растворения атомов Mn в (Al)

Интерметаллидные частицы второй фазы оказывают упрочнение сплава согласно механизму Орована, описанного общей формулой [28]:

$$\Delta\sigma_{eut} = \frac{M \cdot 0.4 \cdot G \cdot b}{\pi \cdot \sqrt{(1 - \nu)}} \cdot \frac{\ln\left(\frac{\pi \cdot R}{2 \cdot b}\right)}{\lambda}, \quad (4.2)$$

где M – фактор Тейлора (3.06), G – модуль сдвига (25.4 GPa), b – вектор Бюргера (0.286 nm), ν – коэффициент Пуассона (0.345), R – средний радиус частиц. Для монодисперсных частиц межчастичное расстояние может рассчитано как:

$$\lambda = R \left(\sqrt{\frac{2\pi}{3f_v}} - \frac{\pi}{4} \right), \quad (4.3)$$

где f_v – объемная доля частиц. Твердорастворное упрочнение может быть рассчитано по формуле:

$$\Delta\sigma_{SS} = \sum k_i \cdot C_i^{2/3}, \quad (4.4)$$

где C_i – концентрация растворенных элементов в (Al) (1.3 масс. % Mn), k_i – коэффициент пропорциональности (для Mn $k = 80$ МПа/масс.%^{2/3} [129]).

Таким образом, используя экспериментальные и расчетные данные, получены следующие значения: $\sigma_{EUT} = 247$ МПа, $\sigma_{SS} = 112$ МПа. Таким образом, расчетное значение предела текучести составляет 389 МПа.

Согласно [130] твердость может примерно коррелировать с пределом текучести как $HV = \sigma_{YS} / 3$. Таким образом, расчетное значение твердости составляет 130 HV, что несколько ниже экспериментальных результатов. Это различие может быть связано с неучтенным эффектом границ зерен (Al) и крупных частиц. Тем не менее показано, что упрочнению в значительной степени способствуют дисперсные эвтектические частицы.

Таким образом, на основе анализа фазового состава, микроструктуры и механических свойств можно сделать вывод, что новые сплавы на основе системы Al-Ca-La-Mn могут рассматриваться как перспективные материалы как для литейного производства, так и для синтеза изделий по методу СЛП вместо используемых в настоящее время сплавов системы Al-Si.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Алюминиево-кальциевые сплавы системы Al-Ca-La-Mn, Al-Ca-Cu-Mn обладают перспективными литейными свойствами (горячеломкость, литейная усадка) сравнимыми с марочными силуминами АК7ч и АК9ч в литом состоянии при гравитационном литье в металлический кокиль.

2. Показано, что система легирования оказывает сильное влияние на технологические свойства, проявляя прямую зависимость между усадкой отливки и склонностью к горячим трещинам при относительно равных значениях интервала кристаллизации. При этом более высокие значения литейной усадки приводят к ухудшению показателя склонности сплава к горячим трещинам. В рамках Al-Ca системы повышением технологичности при литье достигается увеличением объемной доли вторых фаз, контролируемых содержанием кальция.

3. Обосновано, что перспективными литейными алюмоматричными композитами являются сплавы Al-3Ca-(1-2)La-1.5Mn и Al-3Ca-1Cu-1,5Mn содержащие порядка 15 об. % вторых фаз и демонстрирующие литейные, и механические свойства на уровне марочных сплавов. Полученные свойства в литом состоянии по пределу текучести находятся на уровне 150 МПа, при относительно высоком относительном удлинении более 7 % без использования операции гомогенизации и закалки.

3. Сплавы системы Al-Ca-Mn содержащие упрочняющие добавки PЗМ, Cu превосходят по коррозионной стойкости, марочный сплав АК12 при сопоставимой объемной доли вторых фаз. Однако в сравнении с базовым сплавом на основе системы Al-Ca-Mn дополнительное легирование (La, Cu) увеличивает склонность сплавов к межкристаллитной коррозии.

5. Обосновано, что заэвтектические алюмокальциевые сплавы актуальны при синтезе изделий по методу селективного лазерного плавления. В процессе печати возможно получить ультрамелкодисперсную структура композиционного сплава, содержащего более 25 об. % интерметаллидных фаз. Результатом такой структуры являются высокие показатели твердости образцов более 150 НV при сохранении термостойкости до 400 °С, присущей исследуемым интерметаллидам.

5. ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДЕФОРМАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

5.1 Продольная прокатка

5.1.1 Система Al-Ca-La-Mn

Технологичность сплавов в процессе термомеханической обработки оценивалась на литых плоских слитках сечением 10 мм обработанных по режимам, представленным в табл. 5.1. В процессе ГП экспериментальный сплав продемонстрировал высокую технологичность (степень деформации составила $\sim 80\%$), что позволило получить 2 мм листы без дефектов и обеспечить их докат в процессе ГП и ХП до толщины 1 мм (рис. 5.1). При этом анализ структуры ПЭМ (рис. 5.1) показал, что эвтектические частицы измельчаются до субмикронных размеров (300-500 нм). Отдельные включения обнаруживаются по границам зерен, что свидетельствует об их эффективности в качестве стабилизаторов структуры при рекристаллизации. В результате этого средний поперечный размер зерна даже после высокотемпературного отжига $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 0,5 ч. сохраняется не более 1 мкм.

Таблица 5.1 – Режимы термомеханической обработки сплава системы Al-Ca-La-Mn

№	Режим
1	ГП 2 мм
2	ГП 2 мм + ХП 1мм
3	ГП 2 мм + Т/О $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1ч + ГП 1мм

Высокая термическая стабильность структуры подтверждается анализом микротвердости (рис. 5.2). Можно видеть, что отжиг при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ холоднодеформированного листа толщиной 1 мм (степень деформации 50 %) приводит к плавному снижению микротвердости в течение первых трех часов с 103 HV до 89 HV (то есть на $\sim 14\%$), после чего наблюдается переход на устоявшуюся стадию, характеризующимся практически постоянным значением микротвердости вплоть до 10 ч. выдержки. Для описанного ранее сплава эвтектического типа $\text{Al}_{14}\text{Cu}_{2,7}\text{Y}$ [1], полученного в виде холоднокатанных листов толщиной 1 мм, аналогичный отжиг приводит к резкому снижению микротвердости на $\sim 25\%$ (с 100 HV до 75 HV) уже после первого часа изотермической выдержки.

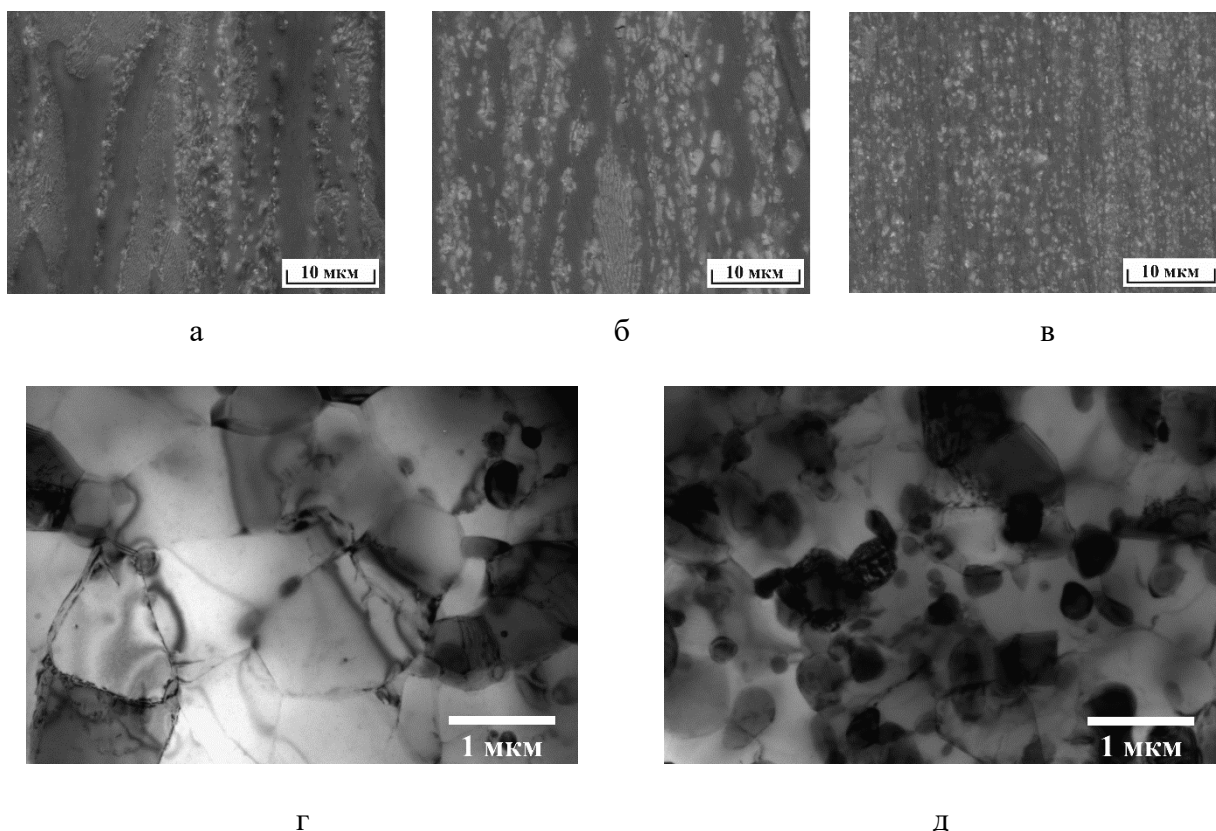


Рисунок 5.1 – Структура листового проката сплавов $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}_{1,5}\text{Mn}$ (а, б, в) (СЭМ) по режимам: 1 (а), 2 (б) и 3 (в); структура листового проката (ПЭМ) по режиму 3 (г, д) в соответствии с табл. 5.1

Шестичасовая выдержка (максимально приведенная авторами статьи) приводит к дополнительному снижению микротвердости до $\sim 68 \text{ HV}$. Для столь резкого снижения микротвердости нового алюмо-кальциевого сплава требуется существенно более высокая температура отжига. В частности, как можно видеть из рис. 5.2, отжиг нового сплава при 350°C приводит к аналогичному со сплавом $\text{Al}_4\text{Cu}_{2,7}\text{Er}$, отожженным при температуре на сто градусов ниже, падению твердости. Однако, в отличие от последнего, после снижения микротвердости в первые часы отжига, последующая выдержка вплоть до 10 ч. слабо влияет на микротвердость алюмо-кальциевого сплава. Следует отметить, что менее интенсивная проработка структуры, а также развитие процессов динамического возврата в процессе горячей прокатки обуславливают более низкую микротвердость деформированного полуфабриката аналогичной толщины (рис.5.2).

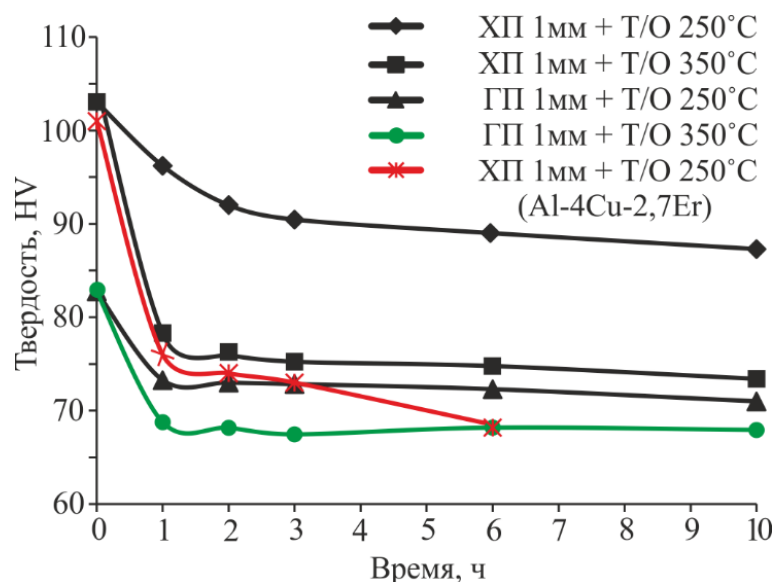


Рисунок 5.2 – Сравнительная оценка твердости экспериментальных сплавов Al-3Ca-2La-1,5Mn и Al-3Cu-2,7Er [107] в виде листового проката толщиной 1 мм в отожженном состоянии.

Механические испытания на одноосное растяжение деформированных полуфабрикатов показали, что горячекатаные листы толщиной 2 и 1 мм обладают более сбалансированным сочетанием механических свойств, характеризующихся относительно высоким пределом прочности 260-290 МПа, пределом текучести 220-235 МПа, при высоком относительном удлинении 5,5-8,5 %. Отжиг горячекатанных образцов при 250 °С – 1 ч (табл. 5.2) слабо влияет на механические свойства листов, тогда как отжиг при 350 °С – 0,5 ч. приводит к снижению прочностных свойств на 7-9 %, при повышении показателя пластичности на ~80 %, достигая более 15 %. Холодная прокатка до 1 мм приводит к интенсивному развитию деформационного упрочнения, что обеспечивает повышение предела прочности сплава до 340 МПа при относительно невысоком удлинении 2,8 %. Последующий отжиг для снятия напряжений при 250 °С – 1 ч. слабо влияет на прочностные свойства, тогда как показатель пластичности повышается еще на пару процентов. Отжиг 350 °С – 0,5 ч. приводит к достижению оптимального сочетания механических свойств, характеризующихся высоким пределом прочности ~ 290 МПа, пределом текучести ~ 250 МПа и высоким относительным удлинением ~ 6,5 %. Следует отметить, что отжиг при относительно невысокой температуре 250 °С и выдержке 0,5 ч. холоднодеформированного сплава Al4Cu2,7Y [1] приводит к снижению прочности на 25 % (σв ~240 МПа) при незначительном повышении пластичности (δ ~ 6 %).

Таблица 5.2 – Механические свойства сплава Al-3Ca-2La-1,5Mn в деформированном и отожженном состояниях

Режим	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
ГП 2 мм	292±3	236±2	5,5±0,2
ГП 2 мм + Т/О 400 °С + ГП 1мм	260±2	222±4	8,5±1,5
ГП 2 мм + Т/О 400 °С + ГП 1мм + Т/О 250 °С, 1ч	255±1	214±3	9,6±0,5
ГП 2 мм + Т/О 400 °С + ГП 1мм + Т/О 350 °С, 0,5ч	240±4	200±3	15,5±1,2
ГП 2 мм + ХП 1мм	340±3	302±3	2,8±0,5
ГП 2 мм + ХП 1мм + Т/О 250 °С, 1ч	336±3	274±4	4,3±0,4
ГП 2 мм + ХП 1мм + Т/О 350 °С, 0,5ч	290±3	255±2	6,5±0,2

Высокая технологичность сплава при холодной прокатке позволила предположить о возможности получения из него проволоки. Выбор проволоки в качестве объекта исследования был обусловлен оценкой деформационной технологичности сплавов системы Al-Ca-La-Mn и сравнительной оценкой механических свойств с марочными термостойкими проводниковыми сплавами с РЗМ (01417). В дополнение к схожей микроструктуре, состоящей из равномерно распределенных интерметаллических фаз в алюминиевой матрице, кальций существенно дешевле и способен значительно снизить плотность сплавов.

Прокатка на вальцах алюмокальциевого композита Al3Ca2La1,5Mn показала отсутствие обрывов вплоть до конечного размера 1х1 мм. Обжатие составило около 98 %. Холодная деформация способствовала еще большему измельчению структуры, которая приведена на рис. 5.3. В процессе волочения в фильере обрывы также не были зафиксированы. При минимальном диаметре проволоки (0,5 мм) обжатие составило ~ 90 %.

Оценка механических свойств проволоки показала, что полученный алюмокальциевый сплав с РЗМ может рассматриваться в качестве материала, работающего при повышенных температурах. В частности, после 1-часового нагрева при 400 °С временное сопротивление на разрыв (проволоки диаметром 0,5мм) составило 240 МПа, а предел текучести – 200 МПа. Для сравнения, временное сопротивление на разрыв холоднокатаной проволоки из марочного сплава с РЗМ (01417), в котором содержится порядка 7 масс. % дорогостоящих РЗМ, составляет 230 МПа [2].

Следует отметить, что близкого сочетания свойств достигают алюминиевые сплавы бxxx серия (наиболее высокопрочные сплавы типа 6082), для которых, однако необходимо проведение полного цикла термомеханической обработки, включающей гомогенизационный отжиг, горячую деформацию, последующую закалку и длительное старение. При этом, несмотря на попытки последних лет повысить их термостойкость, по этому показателю они существенно уступают новым материалам. Результаты анализа

микротвердости деформированных полуфабрикатов из нового сплава в процессе длительного высокотемпературного отжига в сравнении с другими перспективными жаропрочными алюминиевыми сплавами, содержащими значительное количество других РЗМ (La, Ce, Y, Er), показывают преимущества нового алюмокальциевого сплава. Для дополнительного снижения себестоимости материала, а также повышения уровня прочностных свойств во всем возможном диапазоне температур эксплуатации является перспективным подход по замене добавки лантана на добавку меди в сплавах на основе Al – (2-4)масс.% Ca – (1-2) масс.% Mn – Cu. Вышеописанные исследования сплавов на основе системы Al-Ca-Cu(-Mn), показали, что литые сплавы данной группы обладают перспективной структурой и механическими свойствами.

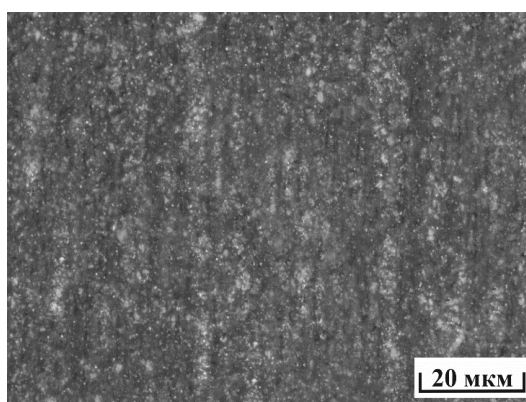


Рисунок 5.3 – Структура проволоки алюмокальциевого сплава (продольное сечение: 0,5 мм, СЭМ).

5.1.2 Система Al-Ca-Cu-Mn

В процессе получения листового проката по режимам (табл. 5.3) экспериментальный сплав продемонстрировал высокую технологичность, что выразилось в отсутствии поверхностных дефектов и характерных краевых трещин. Структура 2 мм листа после ГП свидетельствует о наследовании литой структуры в части наличия эвтектических колоний, которые вместе с дендритными ячейками (Al) приняли вытянутый вид. Несмотря на малый размер интерметаллидов, их неоднородное распределение, вызванное недостаточной степенью обжата и выраженное в присутствии как широких конгломератов, так и строчечных включений, может негативно повлиять на однородность механических свойств. Гораздо благоприятнее выглядит структура листов 0,5 мм. Предшествующий их получению промежуточный отжиг не вызвал значительного изменения на уровне микроструктуры, но был необходим для обеспечения снятия

горячего наклепа и получения необходимого уровня пластичность. Структура листа 0,5 мм после ХП также, как и листа 2 мм после ГП, содержит преимущественно конгломераты частиц. С другой стороны, их распределение выглядит гораздо более равномерным что также выражается в отсутствии следов вытянутых дендритных ячеек. ГП до 0,5 мм позволила получить наилучшее распределение частиц по сравнению с другими режимами термомодеформационной обработки (рис. 5.4).

Таблица 5.3 – Режимы термомодеформационной обработки сплава системы Al-Ca-Cu-Mn

№	Режим
1	ГП 2 мм
2	ГП 2 мм + Т/О 400 °С, 1ч + ХП 0,5 мм
3	ГП 2 мм + Т/О 400 °С, 1ч + ГП 0,5 мм

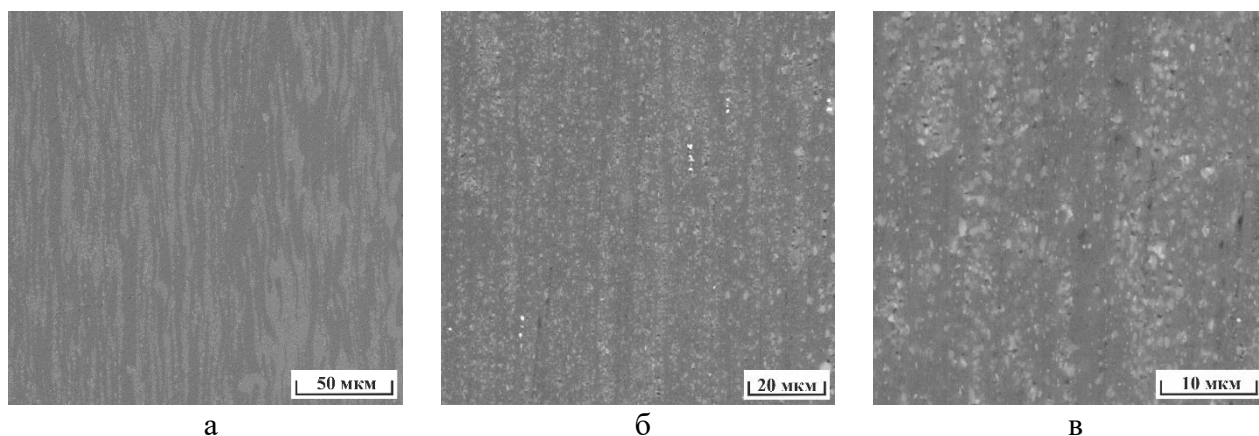


Рисунок 5.4 – Структура листового проката (СЭМ) по режиму: 1 (а), 2 (б) и 3 (в) в соответствии с табл. 5.3

Структура содержит обособленные друг от друга дисперсные частицы субмикронного размера, равномерно распределенные по алюминиевой матрице, что, вероятно было вызвано лучшей подвижностью частиц в условиях пластичной матрицы. Можно полагать, что именно режим 3, включающий исключительно горячую прокатку должен обеспечить наилучший комплекс прочностных свойств и пластичность, где равномерно распределенные частицы могут вносить вклад в упрочнение по фактору Орована, так и способствовать равномерной нагрузке на объем металла при статическом растяжении.

Более тонкое исследование (ПЭМ) структуры образца после термомодеформационной обработки по режиму 3 (рис. 5.5), показало, что эвтектические частицы измельчаются до субмикронных размеров (300-500 нм). Структура характеризуется относительно малой

плотностью дислокаций и субзернами (рис. 5.5а), по границам которых в том числе обнаруживаются отдельные частицы (рис. 5.5б), что может свидетельствовать об их эффективности в качестве стабилизаторов структуры при рекристаллизации.

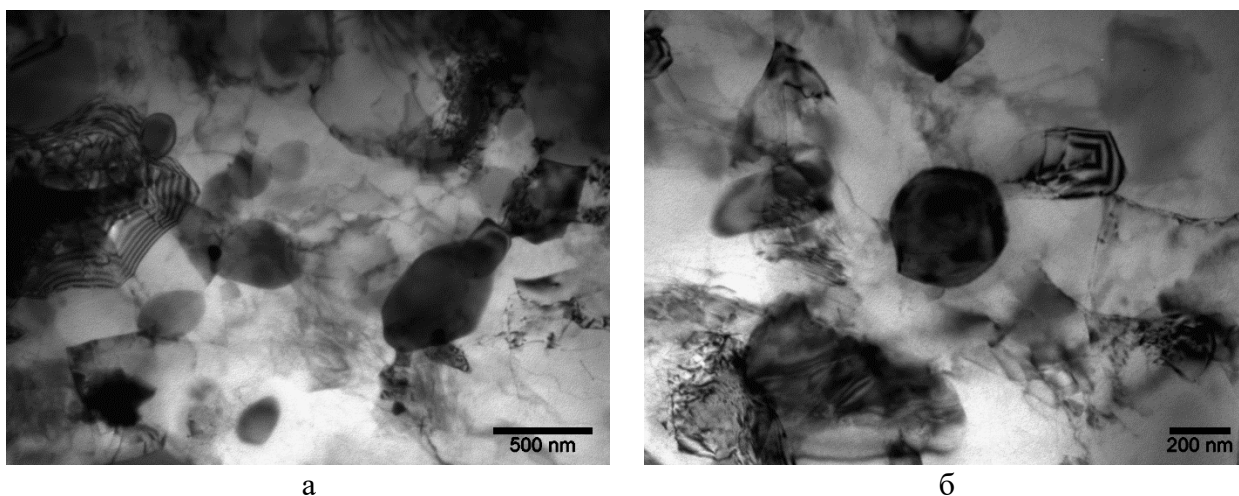


Рисунок 5.5 – Структура листового проката (ПЭМ) по режиму 3 (а, б) в соответствии с табл. 5.3

Сравнение твердости листов 0,5 мм в нагартованном состоянии и после выдержки при температурах 250 °С и 350 °С свидетельствуют о протекании структурных изменений, сопровождающихся разупрочнением (рис. 5.6). При этом, степень разупрочнения гораздо ниже после отжига при меньшей температуре. В частности, в то время как холодная прокатка до 0,5 мм приводит к наибольшей твердости (83 HV), этот параметр закономерно деградирует после отжига при 350 °С, достигая минимального уровня (62 HV) среди всех исследованных образцов после 12 ч выдержки. После отжига при 250 °С снижение твердости выглядит более плавным, достигая 72 HV после аналогичной выдержки. В случае горячедеформированного листа наблюдается значительное падение твердости в первые 2 часа после чего происходит переход на устоявшуюся стадию, характеризующуюся практически постоянным значением твердости на уровне 70 при 250 °С и 62 HV при 350 °С вплоть до 12 ч. выдержки. Вышеуказанные наблюдения показывают, что горячекатаное состояние способно обеспечить лучший уровень термической стабильности, чем состояние после холодной прокатки, что может объясняться наличием в последнем гораздо более высокой плотности дислокаций, являющихся термодинамическим стимулом рекристаллизации.

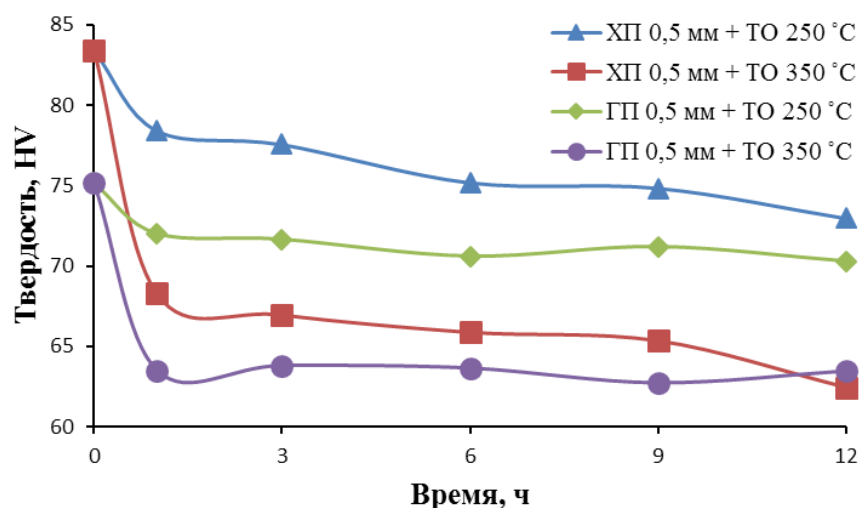


Рисунок 5.6 – Сравнительная оценка твердости экспериментального сплава Al3Ca1Cu1,5Mn в виде листового проката толщиной 0,5 мм в отожженном состоянии

Механические испытания на одноосное растяжение образцов, полученных по режиму 3, которые проявили наилучшее сочетание структуры и термостойкости (табл. 5.4), показали относительно высокий предел прочности 240-250 МПа, предел текучести 200-210 МПа, при удлинении 2,5-3,0 %.

Таблица 5.4 – Механические свойства сплава Al-3Ca-1Cu-1,5Mn в горячедеформированном и отожженном состояниях

Режим	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
ГП 2 мм + ГП 0,5 мм	242±3	210±3	2,5±0,5
ГП 2 мм + ГП 0,5 мм + Т/О 250 °С, 1ч	252±3	211±4	3,7±0,4
ГП 2 мм + ГП 0,5 мм + Т/О 350 °С, 0,5ч	223±3	198±2	8,3±0,5

Отжиг горячекатаных образцов при 250 °С – 1 ч (табл. 5.4) слабо влияет на механические свойства листов, тогда как отжиг при 350 °С – 0,5 ч. приводит к снижению прочностных свойств на 7-8 %, при повышении показателя пластичности более чем в три раза, которые достигают порядка 9 %. В случае описанного ранее сплава эвтектического типа Al-3Ca-2La-1,5Mn, полученного в виде горячекатаных листов толщиной 1 мм, аналогичные режимы отжига при 350 °С – 0,5 ч приводят к сопоставим прочностным показателям, однако с более высокими показателями пластичности на уровне 15 %.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Новые сплавы показывают механические свойства на уровне среднепрочных марочных сплавов (серия бxxx) без необходимости в применении полного цикла упрочняющей термической обработки, включающей закалку и старение. Данные сплавы могут быть подвергнуты различным видам холодной и горячей деформационной обработки, например, продольная прокатка или даже холодное волочение без необходимости в операции продолжительного высокотемпературного гомогенизационного отжига.

2. Деформированные образцы демонстрируют высокую термическую стабильность структуры и свойств в процессе длительной изотермической выдержки при 250 и 350 °С, благодаря утончению эвтектических структурных компонентов до субмикронных средних размеров зерен (300-500 нм), являющихся эффективными стабилизаторами структуры при рекристаллизации.

3. Выявлены наиболее благоприятные режимы получения листового проката из сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}_{1,5}\text{Mn}$, обеспечивающие достижение предела прочности деформированных полуфабрикатов 240-290 МПа, предела текучести 200-250 МПа, при высоком относительном удлинении 5,5-15,5 %.

4. Выявлены наиболее благоприятные режимы получения горячекатанного листового проката сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_1\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}$, обеспечивающие достижение предела прочности деформированных полуфабрикатов 220-230 МПа, предела текучести 190-200 МПа, при относительном удлинении 9 %.

ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ АЛЮМИНИЕВО-КАЛЬЦИЕВЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

6.1 Исследование структуры и свойств литых образцов перспективных сплавов.

В процессе работы были проведены металлографические исследования сплавов состава алюминиевого баночного лома (сплавы 3xxx серии) с различным содержанием кальция, меди и марганца.

Таблица 6.1 - Химический состав экспериментальных композиций сплавов

№	Химический состав сплавов, масс. %.					
	Al	Ca	Mn	Cu	Fe	Si
1	основа	-	1,0	0,25	0,5	0,3
2	основа	0,2	1,0	0,25	0,5	0,3
3	основа	0,4	1,0	0,25	0,5	0,3
4	основа	0,6	1,0	0,25	0,5	0,3
5	основа	3	1,0	0,5	0,5	0,3
6	основа	3	1,0	1,0	0,5	0,3
7	основа	3	1,5	1,0	0,7	0,4
8	основа	4,0	1,0	1,1	0,5	0,3

На первом этапе было установлено влияние малых добавок Ca на структуру и свойства сплавов 3xxx серии (табл. 6.1). Все образцы имели благоприятную микроструктуру в литом состоянии (рис. 6.1). Образцы сплава без Ca содержали прожилки Fe-содержащей фазы (в основном $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$) по границам дендритных ячеек (рис. 6а). Остальное содержание марганца и меди находилось в твердом растворе. В структуре (ПЭМ) после отжига 450 °С выявлялись: крупные (1-2 мкм) частицы - Fe-содержащая фазы $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$, мелкие частицы (0,1-0,2 мкм) - Mn-содержащие дисперсоиды Al_6Mn и $Al_{20}Cu_2Mn_3$.

В случае малых добавок кальция увеличивается доля эвтектики в сплавах и значительно меняется распределение элементов в твердом растворе. За счет выявленной растворимости меди в эвтектической фазе Al_4Ca ее растворимость в твердом растворе подавляется с увеличением концентрации кальция. В результате этого снижается доля

дисперсоидов фазы $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, подавляя эффект от дисперсионного упрочнения в процессе отжига.

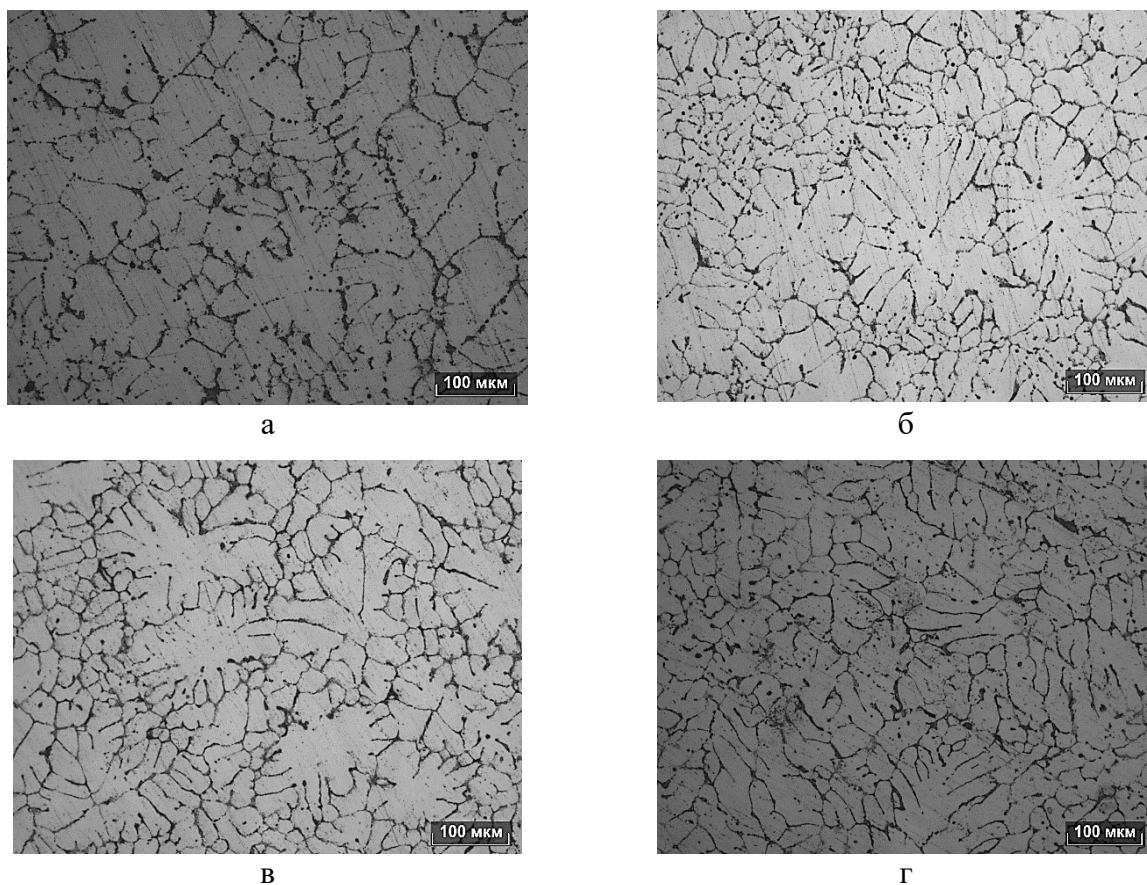


Рисунок 6.1 – Микроструктура экспериментальных сплавов в литом состоянии: а) 0%Ca; б) 0,2%Ca; в) 0,4%Ca; г) 0,6%Ca

Литая микроструктура сплава на основе алюминиевого баночного лома с добавкой кальция $\text{Al}_{13}\text{Ca}_1\text{Cu}_1\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,3}\text{Si}$ состоит из Al-твердого раствора и дисперсной эвтектики, где размер эвтектических интерметаллидов, образующихся при скоростях охлаждения ~ 10 К/с, не превышает 2 мкм. При этом требуется контроль содержания марганца и железа в сплаве, так как возможно образование первичных кристаллов фазы $\text{Al}_6(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu})$ (рис. 6.2). При оптимизированном составе сплава $\text{Al}_{13}\text{Ca}_1\text{Cu}_1\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,3}\text{Si}$ все легирующие компоненты находятся связанными в фазы эвтектического происхождения, кроме марганца и незначительного количества меди, растворяющегося в алюминиевом твердом растворе.

Наличие легирующих элементов в заявленных пределах позволяет обеспечить выплавку данного сплава на основе вторичного сырья, высокий уровень технологических и механических свойств, в частности при испытаниях на растяжение (табл. 6.2): временного сопротивления (σ_B), предела текучести ($\sigma_{0,2}$) и относительного удлинения (δ).

Высокий уровень прочностных свойств обеспечивается тем, что ультратонкая структура содержит высокую объемную долю вторых фаз кристаллизационного происхождения (не менее 15 об. %): $(Al,Cu)_4Ca$, $Al_{10}CaFe_2$, Al_2CaSi_2 , $Al_{10}CaMn_2$ обеспечивающих структуру композиционного сплава, а следовательно высокие литейные и механические свойства (табл. 6.2), вовлекая высокую долю вторичного сырья в производство сплавов.

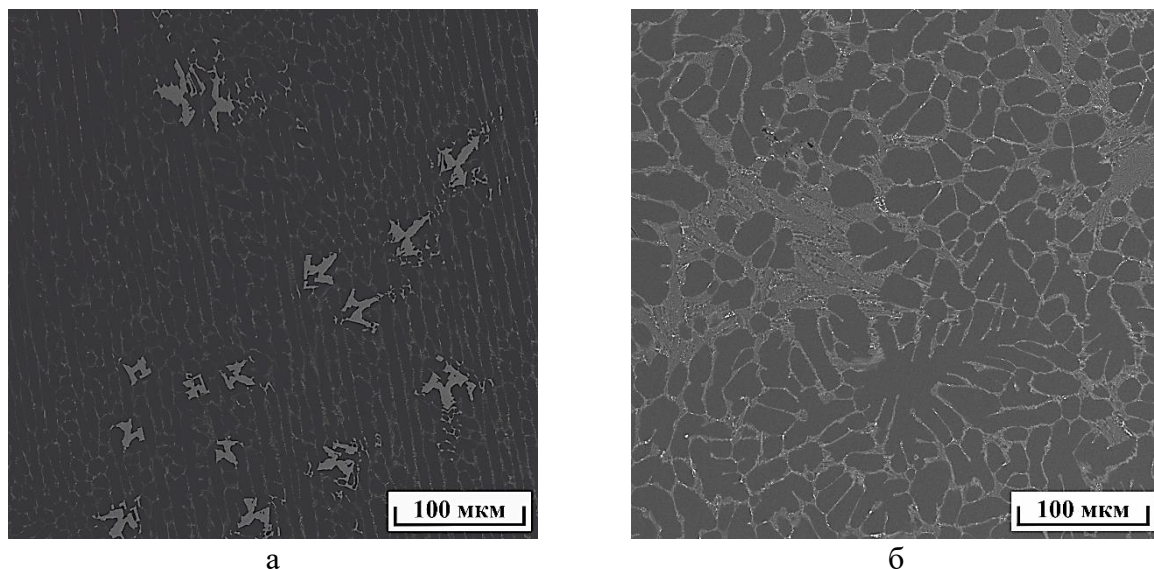


Рисунок 6.2 – Микроструктура экспериментальных сплавов в литом состоянии: а) $Al_3Ca_1Cu_{1,5}Mn_{0,7}Fe_{0,4}Si$; б) $Al_3Ca_1Cu_1Mn_{0,5}Fe_{0,3}Si$

Концентрация железа менее 0,4 масс. % нецелесообразна, так как достижение такой концентрации возможно лишь при использовании дорогостоящего сырья высокой чистоты.

Диапазон концентрации марганца не ниже 1 масс. % объясняется необходимостью его содержания в алюминиевом твердом растворе после кристаллизации с целью обеспечения твердорастворного упрочнения и высоких механических свойств сплава.

Концентрация меди должна составлять не менее 0,5 масс. %, что также обеспечивает достижения механических свойств.

Таблица 6.2 – Механические свойства после испытаний на одноосное растяжение доэвтектических сплавов системы Al-Ca-Cu-Mn-Fe-Si

№	Сплав	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
1	$Al_3Ca_{0,5}Cu_1Mn_{0,5}Fe_{0,3}Si$	192 ± 3	133 ± 2	$8,2 \pm 1$
2	$Al_3Ca_1Cu_1Mn_{0,5}Fe_{0,3}Si$	198 ± 4	147 ± 4	$7,8 \pm 1,2$
3	$Al_4Ca_1Cu_1Mn_{0,5}Fe_{0,3}Si$	210 ± 2	154 ± 2	$7,5 \pm 0,7$

6.2 Исследование структуры и свойств образцов перспективного сплава после термомодеформационной обработки

Термомодеформационная обработка экспериментального сплава $\text{Al}_{13}\text{Ca}_1\text{Cu}_1\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,3}\text{Si}$ по режимам (табл. 5.3) позволила получить качественные листы толщиной 2 мм без поверхностных дефектов и обеспечить их последующий докат до толщины 0,5 мм. Докатка проводилась после промежуточного отжига с целью обеспечения снятия горячего наклепа и получения необходимого уровня пластичность (рис. 6.3).

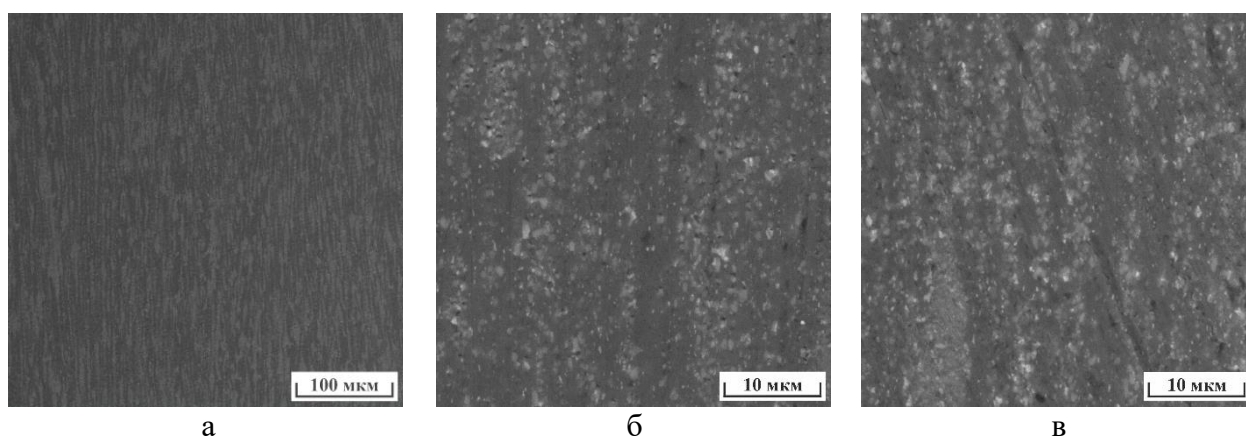


Рисунок 6.3 – Структура листового проката (СЭМ) по режиму: 1 (а), 2 (б) и 3 (в) в соответствии с табл. 5.3

Механические испытания на одноосное растяжение образцов, полученных по режиму 3, показали наиболее сбалансированное их сочетание, где предел прочности достигал относительно высоких показателей 260 МПа, предел текучести 230 МПа, при удлинении 6,5 %.

Таблица 6.3 – Механические свойства сплава $\text{Al}_{13}\text{Ca}_1\text{Cu}_1\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,4}\text{Si}$ в деформированном и отожженном состояниях

Режим	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
ГП 2 мм + Т/О 400 °С + ГП 0,5мм	257±2	235±4	6,5±0,8
ГП 2 мм + Т/О 400 °С + ГП 0,5мм + Т/О 250 °С, 1ч	241±1	215±3	7,6±0,5
ГП 2 мм + Т/О 400 °С + ГП 0,5мм + Т/О 350 °С, 0,5ч	222±4	196±3	10,5±1,2
ГП 2 мм + Т/О 400 °С + ХП 0,5мм	286±3	257±3	2,4±0,2
ГП 2 мм + Т/О 400 °С + ХП 0,5мм + Т/О 250 °С, 1ч	279±3	241±4	3,3±0,4
ГП 2 мм + Т/О 400 °С + ХП 0,5мм + Т/О 350 °С, 0,5ч	238±3	212±2	4,5±0,2

Отжиг горячекатаных образцов при 250 °С – 1 ч (табл. 6.3) слабо влияет на механические свойства листов, тогда как отжиг при 350 °С – 0,5 ч. приводит к снижению прочностных свойств на 13 %, при повышении показателя пластичности в 1,5 раза, которые достигают 10 %. В случае описанного ранее сплава эвтектического типа Al-3Ca-2La-1,5Mn, полученного в виде горячекатаных листов толщиной 1 мм, аналогичные режимы отжига при 350 °С – 0,5 ч приводят к сопоставим прочностным показателям, однако с более высокими показателями пластичности.

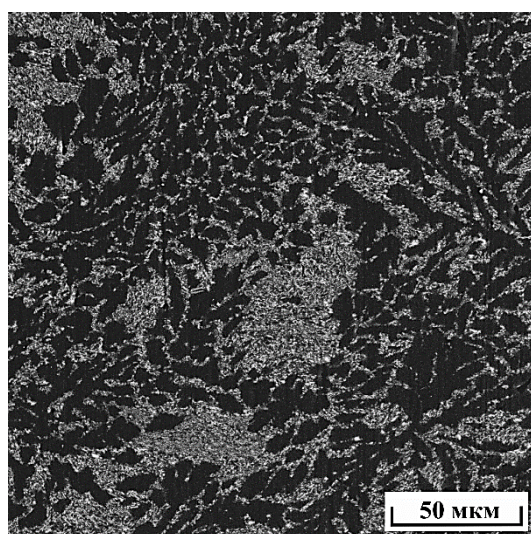
6.3 Радиально-сдвиговая прокатка

При радиально-сдвиговой прокатке экспериментальный сплав Al₃Ca₁Cu₁Mn_{0,5}Fe_{0,3}Si проявил высокие технологические свойства (горячая прокатка (400 °С) степень деформации ~ 35 %), что позволило получить высококачественные прутки. Микроструктура прутка диаметром 14 мм полученного методом радиально-сдвиговой прокатки показана на рис. 6.4. Исследование СЭМ показало, что при радиально-сдвиговой прокатке образуется волокнистая структура, состоящая из алюминиевых зерен и эвтектических колоний, вытянутых в направлении прокатки. Микроскопия высокого разрешения (ПЭМ) также позволила оценить средний размер зерен. В результате прокатки он дополнительно уменьшился до субмикронных размеров (300-500 нм).

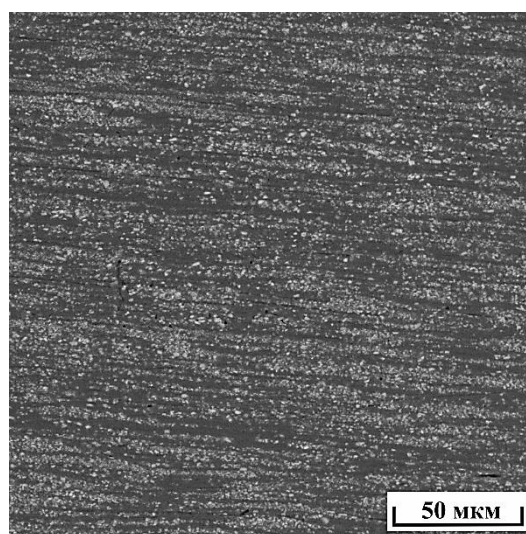
Сочетание мелкозернистой структуры эвтектических частиц и их высокой объемной доли (~ 15 %) обеспечивает достижение сбалансированных механических свойства деформируемых полуфабрикатов. Например, как видно из табл. 6.4, предел прочности сплава увеличивается на 17 %, предел текучести на 11 %, а относительное удлинение на 30 % по сравнению с литым состоянием. Следует отметить, что экспериментально наблюдаемое увеличение прочности и пластичности материала после деформации является результатом утончения эвтектической структуры и возможного формирования градиентной зернистой структуры, но последнее предположение требует дополнительных исследований.



а



б



в

Рисунок 6.4 - Внешний вид прутков полученных радиально-сдвиговой прокаткой (а); микроструктура сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_1\text{Cu}_1\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,3}\text{Si}$: в поперечном сечении (б) и в продольном сечении (в)

Таблица 6.4 - Механические свойства прутков из доэвтектического сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_1\text{Cu}_1\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,3}\text{Si}$ после одноосных испытаний на растяжение

Сплав	№	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
$\text{Al}_3\text{Ca}_1\text{Cu}_1\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,3}\text{Si}$	1	238	166	11,3
	2	236	163	10,5
	3	240	165	9,8
	4	239	166	11,0
Среднее		238	165	10,6

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6

1. На примере сплавов системы Al-Ca-Cu-Mn-Fe-Si показано, что высокотехнологичные алюмоматричные композиты могут быть получены на основе вторичного алюминиевого сырья, в том числе на основе алюминиевого баночного лома.

2. Сплавы системы Al-Ca-Cu-Mn-Fe-Si демонстрируют в литом состоянии механические свойства на уровне традиционных силуминов и сплавов системы Al-Ca-La-Mn (требующих введения дорогостоящих РЗМ). Полученные свойства по пределу текучести находятся на уровне 150 МПа, при относительно высоком удлинении более 7 %.

3. Выявлены наиболее благоприятные режимы получения листового проката из сплава $Al_3Ca_1Cu_1Mn_{0,5}Fe_{0,3}Si$, обеспечивающие достижение предела прочности деформированных полуфабрикатов 220-280 МПа, предела текучести 195-260 МПа, при удлинении 2,5-10,5 % без использования операций гомогенизации и закалки.

4. Показана возможность получения калиброванных прутков методом радиально-сдвиговой прокатки цилиндрических слитков из нового сплава $Al_3Ca_1Cu_1Mn_{0,5}Fe_{0,3}Si$, где по сравнению с литым состоянием предел прочности полуфабрикатов увеличивается на 17 %, предел текучести на 11 %, а относительное удлинение на 30 %.

5. Показано что сплавы системы Al-Ca-Cu-Mn-Fe-Si способны составить конкуренцию деформируемым сплавам бxxx серии по уровню механических свойств, после цикла термомеханической обработки, исключая операцию гомогенизации исходных слитков, обработки на твердый раствор и старения полученных деформированных полуфабрикатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОБЩИЕ ВЫВОодЫ ПО РАБОТЕ

В ходе работы были проведены исследования, позволяющие выявить взаимосвязь между химическим составом, структурой и свойствами сплавов систем Al-Ca-Mn, Al-Ca-La(-Mn), Al-Ca-Cu(-Mn) в процессе получения отливок, деформированных полуфабрикатов и производства изделий по методу селективного лазерного плавления.

1. Предложено строение алюминиевого угла для ранее неизученных фазовых диаграмм: Al-Ca-La, Al-Ca-Cu, Al-Ca-Mn, которые могут рассматриваться в качестве перспективных для конструирования на их основе новых алюмоматричных композиционных материалов эвтектического типа. Выявлена значительная растворимость лантана и меди в эвтектических интерметаллидах фазы Al_4Ca , существенно меняющих параметры кристаллической решетки и физико-механические свойства алюмокальциевого интерметаллида. Расшифрованы ранее неизученные интерметаллиды $Al_{10}CaMn_2$, $Al_{10}CaCu_2$, находящиеся в равновесии с алюминиевым твердым раствором.

2. Анализ литейных свойств, а также механических свойств в литом состоянии сплавов на базе систем Al-Ca-Mn, Al-Ca-La(-Mn) и Al-Ca-Cu-Mn выявил их перспективность в качестве новых литейных алюминиевых сплавов, не требующих термической обработки. На основании этих результатов был разработан литейный сплав системы Al-Ca-Cu-Mn-Fe-Si (Патент РФ 2741874) показывающий принципиальную возможность промышленного производства сплавов на основе вторичного алюминиевого сырья (в т.ч. баночного лома). Достигнутый уровень механических свойств ($\sigma_B > 180$ МПа, $\sigma_{0,2} > 150$ МПа и $\delta > 6\%$) характерен для марочных литейных алюминиевых сплавов типа A356 после полного цикла термической обработки, включающей гомогенизацию, закалку и старение. При этом уровень литейных свойств новых сплавов не уступает таковым для марочных литейных алюминиевых сплавов.

3. Показана высокая технологичность алюмокальциевых сплавов в процессе получения изделий цифровыми методами 3D синтеза, в частности, методом селективного лазерного плавления (СЛП). Качественные одиночные треки «single track» демонстрируют возможность бездефектного лазерного сплавления частиц порошка заэвтектического сплава системы Al-Ca-La-Mn, обеспечивающего получение ультрамелкодисперсной (квазиэвтектической) композитной структуры, содержащей более 25 об. % интерметаллидной фазы. Результатом достижения данной структуры являются высокие показатели микротвердости сплава превышающие 150 HV при сохранении термостойкости до 400 °C в отличие от стандартного Al-Si сплава.

4. Показано, что новые сплавы на основе Al-Ca-La-Mn, Al-Ca-Cu-Mn, Al-Ca-Cu-Mn-Fe-Si, благодаря сочетанию пластичной алюминиевой матрицы и дисперсной эвтектики, обладают высокой технологичностью применительно к процессам обработки металлов давлением, отличающихся как более мягкой схемой напряженно-деформированного состояния (например, РСП), так и более жесткой, как, например, продольная прокатка или даже холодное волочение без необходимости в операции продолжительного высокотемпературного гомогенизационного отжига. Путем варьирования режимов обработки возможно достижение сбалансированного уровня свойств: предел прочности 220-340 МПа, предел текучести 200-260 МПа, относительное удлинение 5,5-15,5 % новых материалов без необходимости в применении полного цикла упрочняющей термической обработки, включающей закалку и старение. Следует отметить, что близкого сочетания свойств достигают алюминиевые сплавы бxxx серия, для которых, однако необходимо проведение полного цикла термомеханической обработки. При этом, несмотря на попытки последних лет повысить их термостойкость, по этому показателю они существенно уступают новым материалам. Деформированные полуфабрикаты демонстрируют высокую термическую стабильность структуры и свойств в процессе длительной изотермической выдержки при 250 и 350 °С, благодаря утончению эвтектических структурных компонентов до субмикронных средних размеров (300-500 нм), являющихся эффективными стабилизаторами структуры при рекристаллизации.

5. Выявлено, что достижение в алюмокальциевых сплавах требуемого уровня физико-механических и технологических свойств обеспечивается оптимальным подбором сочетания легированной матрицы и эвтектических составляющих, которые должны обладать дисперсным строением, характеризующимся размером частиц эвтектических интерметаллидов порядка 1 мкм и меньше. Варьирование объемной доли эвтектики имеет решающее значение для достижения требуемого сочетания свойств материала. Согласно полученным данным, оптимальное сочетание различных свойств новых алюмокальциевых сплавов достигается при объемной доле эвтектики ~ 15 %. При этом основной эвтектической фазой должно являться соединение Al_4Ca или твердый раствор на его основе. Для получения последнего наиболее предпочтительным является легирование сплава РЗМ (La) или медью, которые образуют твердый раствор типа $Al_4(Ca,La)$, $(Al,Cu)_4Ca$. Для дополнительного упрочнения необходимо легирование алюминиевой матрицы, включением в состав элементов, обладающих относительно высокой растворимостью в алюминиевом твердом растворе. Наиболее оптимальным в этом случае является марганец, не вызывающий ухудшения технологических свойств сплавов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. ГОСТ 1583-93 Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия. - М.: ИПК Издательство стандартов, 1996.
2. Белов Н.А., Наумова Е.А., Акопян Т.К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. - М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2016. - 256 с.
3. Timpel M., Wanderka N., Schlesiger R. The role of strontium in modifying aluminium-silicon alloys // *Acta Materialia*. - 2012. - V. 60. - P. 3920-3928.
4. Riestra M., Ghassemali E., Bogdanoff T., Seifeddine S. Interactive effects of grain refinement, eutectic modification and solidification rate on tensile properties of Al-10Si alloy // *Materials Science & Engineering A*. - 2017. - V. 703. - P. 270-279.
5. Ludwig T.H., Schonhov Dæhlen E., Schaffer P.L., Arnberg L. The effect of Ca and P interaction on the Al-Si eutectic in a hypoeutectic Al-Si alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2014. - V. 586. - P. 180-190.
6. Li Q., Qiu F., Dong B.-X., Yang H.-Y., Shu S.-L., Zha M., Jiang Q.-C. Investigation of the influences of ternary Mg addition on the solidification microstructure and mechanical properties of as-cast Al-10Si alloys // *Materials Science & Engineering A*. - 2020. - V. 798. - P. 140247.
7. Mørtzell E.A., Qian F., Marioara C.D., Li Y. Precipitation in an A356 foundry alloy with Cu additions – A transmission electron microscopy study // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2019. - V. 785. - P. 1106-1114.
8. Baskaran J., Raghuvaran P., Ashwin S. Experimental investigation on the effect of microstructure modifiers and heat treatment influence on A356 alloy // *Materials Today: Proceedings*. - 2021. - V. 37. - P. 3007-3010.
9. Voncina M., Kores S., Mrvar P. Effect of Ce on solidification and mechanical properties of A360 alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2011. - V. 509. - P. 7349-7355.
10. Song X.-C., Yan H., Zhang X. Microstructure and mechanical properties of Al-7Si-0.7Mg alloy formed with an addition of (Pr+Ce) // *Journal of rare earths*. - 2017. - V. 35. - P. 412-418.
11. Tsai Y.-C., Chou C.-Y., Lee S.-L., Lin C.-K., Lin J.-C., Lim S.W. Effect of trace La addition on the microstructures and mechanical properties of A356 (Al-7Si-0.35Mg) aluminum alloys // - 2009. - V. 487. - P. 157-162.

12. Blindheim J., Grong Ø., Welo T., Steinert M. On the mechanical integrity of AA6082 3D structures deposited by hybrid metal extrusion & bonding additive manufacturing // Journal of Materials Processing Technology. - 2020. - V.282. - P. 116684.
13. Qiu X, Tariq N.U., Wang J.Q., Tang J.R., Gyansah L., Zhao Z.P., Xiong T.Y. A hybrid approach to improve microstructure and mechanical properties of cold spray additively manufactured A380 aluminum composites // Materials Science and Engineering A. - 2020. - V. 772. - P. 138828.
14. Rao H., Giet S., Yang K., Wu X., Davies C.H.J. The influence of processing parameters on aluminium alloy A357 manufactured by Selective Laser Melting // Materials and Design. - 2016. - V. 109. - P. 334-346.
15. Tang M., Pistorius P.C., Narra S., Beuth J.L. Rapid Solidification: Selective Laser Melting of AlSi10Mg // JOM. - 2016. - V. 68. - P. 960-966.
16. Leon A., Aghion E. Effect of surface roughness on corrosion fatigue performance of AlSi10Mg alloy produced by Selective Laser Melting (SLM) // Materials Characterization. - 2017. - V. 131. - P. 188-194.
17. Tang M., Pistorius P.C., Narra S., Beuth J.L. Rapid Solidification: Selective Laser Melting of AlSi10Mg // JOM. - 2016. - V. 68. - P. 960-966.
18. Czerwinski F. Thermal Stability of Aluminum Alloys // Materials. - 2020. - V. 13. - P. 3441.
19. Manca D.R., Churyumov A.Yu., Pozdniakov A.V., Ryabov D.K., Korolev V.A., Daubarayte D.K. Novel heat-resistant Al-Si-Ni-Fe alloy manufactured by selective laser melting, Materials Letters. - 2019. - V. 236. - P. 676-679.
20. Manca D.R., Churyumov A.Y., Pozdniakov A.V., Prosviryakov A.S., Ryabov D.K., Krokhin A.Yu., Korolev V.A., Daubarayte D.K. Microstructure and properties of novel Heat Resistant Al-Ce-Cu Alloy for Additive Manufacturing // Metals and Materials International. -2019. - V. 25. - P. 633-640.
21. Dobatkin V.I., Elagin V.I., Fedorov V.M. Structure of rapidly solidified aluminum alloys // Adv. Perf. Mater. - 1995. - V. 2. - P. 89-98.
22. Lin Y., Mao S., Yan Z., Zhang Y., Wang L. The enhanced microhardness in a rapidly solidified Al alloy // Materials Science and Engineering A. - 2017. - V. 692. - P. 182-191.
23. Ma P., Prashanth K.G., Scudino S., Jia Y., Wang H., Zo Ch., Wei Z. Influence of Annealing on Mechanical Properties of Al-20Si Processed by Selective Laser Melting // Metals. -2014. - V. 4. P. 28-36.
24. Belov N.A., Aksenov A.A., Eskin D.G. Multicomponent Phase Diagrams: Applications for Commercial Aluminum Alloys. - Elsevier, 2005. - 414 p.

25. Zolotarevskiy V.S., Belov N.A., Glazoff M.V. Casting Aluminum Alloys. Elsevier, 2007. - 544 p.
26. Mansurov Yu.N., Korolkov G.A., Ramazanov S.M. Influence of impurities on casting and mechanical properties of Al-Mg based alloys // Tsvetnaya metallurgiya. - 1986. - №. 5. -P. 80-85.
27. Mansurov Yu.N., Gusarov M.N. Dependence of mechanical properties of Al – Mg based alloys with high impurity contents on the cooling rate during solidification // Tsvetnye Metally. - 1988. - №. 2. - P. 69-71.
28. Knipling K., Dunand D., Seidman D. Precipitation evolution in Al – Zr and Al – Zr – Ti alloys during isothermal aging at 375–425 °C // Acta Materialia. - 2008. - № 56. - P. 114-127.
29. Aksenov A.A., Belov N.A., Zolotarevskii V.S., Istomin-Kastrovskii V.V., Mansurov Y.N. Microalloying of high-strength cast-aluminum alloys with high iron and silicon content // Russian metallurgy. - 1988. - № 1. - P. 112-117.
30. Zolotarevsky V.S., Belov N.A., Mansurov Yu.N. Morphology and Composition of Iron-Containing Phases in Foundry Magnaliums // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Tsvetnaya Metallurgiya. - 1986. - № 4. - P. 85-90.
31. Denholm W.T., Esdaile J.D., Siviour N.G., Wilson W. The Nature of the FeAl₃. Liquid-(FeMn)Al₆ Reaction in the Al – Fe – Mn System // Metall. Trans. A. - 1984. - V. 15., - P. 1311-1317.
32. Zhang L., Dua Y., Steinbach I., Chen Q., Huang B. Diffusivities of an Al – Fe – Ni melt and their effects on the microstructure during solidification // Acta Materialia. - 2010. - V. 58. - P. 3664-3675.
33. Wang Q., Praud M., Needleman A., Kim K., Griffiths J., Davidson C., Caceres C., Benzerga A. Size effects in aluminium alloy castings // Acta Materialia. - 2010. - V. 58. - P. 3006-3013.
34. 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. - V. 577. - P. 64-72.
35. Changa H., Kelly P., Shib Y., Zhanga M. Effect of eutectic Si on surface nanocrystallization of Al – Si alloys by surface mechanical attrition treatment // Materials Science and Engineering: A. - 2011. - V. 530. - P. 304-314.
36. Bo L., Wei W.Z., Zhao H.L., Da T.Z., Yuan Y.I. Comparative study on microstructures and mechanical properties of the heat-treated Al – 5.0Cu – 0.6Mn – xFe alloys

prepared by gravity die casting and squeeze casting // *Materials and Design*. - 2014. - V. 59. - P. 10-18.

37. Belov N. A., Naumova E. A., Bazlova T. A., Alekseeva E. V. Structure, Phase Composition, and Strengthening of Cast Al – Ca – Mg – Sc Alloys // *The Physics of Metals and Metallography*. - 2016. - №. 2. - P. 199-205.

38. Belov N. A., Naumova E. A., Akopyan T. K., Doroshenko V. V. Phase Diagram of Al – Ca – Mg – Si System and Its Application for the Design of Aluminum Alloys with High Magnesium Content Metals // *Open Access Metallurgy Journal*. - 2017. V. 7. - P. 429.

39. Mansurov Yu. N., Rakhmonov J. U., Letyagin N. V., Finogeyev A. S. Influence of impurity elements on the casting properties of Al – Mg based alloys // *Non-ferrous Metals*. – 2018. № 1. - P. 24-29.

40. Poznak A., Freiberg D., Sanders P. Fundamentals of Aluminium Metallurgy Recent Advances. - Elsevier Science, 2018. - 1106 p.

41. Das S.K., Green J.A.S., Kaufman J.G. The development of recycle-friendly automotive aluminum alloys // *JOM*. - 2007. - V. 59. - P. 47-51.

42. Макаров Г.С. Слитки из алюминиевых сплавов с магнием и кремнием для прессования. Основы производства. - М.: Интермет Инжиниринг, 2011. - 528 с.

43. ГОСТ 4784-2019 Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. - М.: Стандартиформ, 2019.

44. Qian F., Zhao D., Mørtzell E.A., Jin S., Wang J., Marioara C.D., Andersen S.J., Sha G., Li Y. Enhanced nucleation and precipitation hardening in Al–Mg–Si(–Cu) alloys with minor Cd additions // *Materials Science & Engineering A*. - 2020. - V. 792. - P. 139698.

45. Marioara C.D., Andersen S.J., Stene T.N., Hasting H., Walmsley J., Van Helvoort A.T.J., Holmestad R. The effect of Cu on precipitation in Al – Mg – Si alloys // *Philos. Mag*. - 2007. - V. 87. - P. 3385-3413

46. Sunde J.K., Lu F., Marioara C.D., Holmedal B., Holmestad R. Linking mechanical properties to precipitate microstructure in three Al-Mg-Si(-Cu) alloys // *Materials Science and Engineering: A*. - 2021. - V. 807. - P. 140862.

47. Schmid F., Weißensteiner I., Tunes M.A., Kremmer T., Ebner T., Morak R., Uggowitzer P.J., Pogatscher S. Synergistic alloy design concept for new high-strength Al–Mg–Si thick plate alloys // *Materialia*. - 2021. - V. 15. - P. 100997.

48. Jin S., Ngai T., Zhang G., Zhai T., Jia S., Li L. Precipitation strengthening mechanisms during natural ageing and subsequent artificial aging in an Al-Mg-Si-Cu alloy // *Materials Science & Engineering A*. - 2018. - V. 724. - P. 53-59.

49. Weng Y., Jia Z., Ding L., Muraishi S., Liu Q. Clustering behavior during natural aging and artificial aging in Al-Mg-Si alloys with different Ag and Cu addition // *Materials Science & Engineering A*. - 2018. - V. 732. - P. 273-283.
50. Babaniaris S., Ramajayam M., Jiang L., Langan T., Dorin T. Tailored precipitation route for the effective utilisation of Sc and Zr in an Al-Mg-Si alloy // *Materialia*. - 2020. - V. 10. - P. 100656
51. Dorin T., Ramajayam M., Babaniaris S., Jiang L., Langan T.J. Precipitation sequence in Al-Mg-Si-Sc-Zr alloys during isochronal aging // *Materialia*. - 2019. - V. 8. - P. 100437.
52. Mørtzell E.A., Marioara C.D., Andersen S.J., Ringdalen I.G., Friis J., Wenner S., Røyset J., Reiso O., Holmestad R. The effects and behaviour of Li and Cu alloying agents in lean Al-Mg-Si alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2017. - V. 699. - P. 235-242.
53. Bourgeois L., Dwyer C., Weyland M., Nie J-F., Muddle B.C. The magic thicknesses of θ' precipitates in Sn-microalloyed Al-Cu // *Acta Mater.* - 2012. - V. 60. - P. 633-644.
54. Tu W., Tang J., Ye L., Cao L., Zeng Y., Zhu Q., Zhang Y., Liu S., Ma L., Lu J., Yang B. Effect of the natural aging time on the age-hardening response and precipitation behavior of the Al-0.4Mg-1.0Si-(Sn) alloy // *Materials and Design*. - 2021. - V. 198. - P. 109307.
55. Tu W., Tang J., Zhang Y., Ye L., Liu S., Lu J., Zhan X., Li C. Effect of Sn and Cu addition on the precipitation and hardening behavior of Al-1.0Mg-0.6Si alloy // *Materials Science & Engineering A*. - 2020. - V. 770. - P. 138515.
56. Werinos M., Antrekowitsch H., Ebner T., Prillhofer R., Uggowitzer P.J., Pogatscher S. Hardening of Al-Mg-Si alloys: Effect of trace elements and prolonged natural aging // *Materials and Design*. - 2016. - V. 107. - P. 257-268.
57. Sabirov I., Murashkin M. Yu., Valiev R.Z. Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deformation: New horizons in development // *Materials Science and Engineering: A* // - 2013. - V. 560. - P. 1-24.
58. Das M., Das G., Ghosh M., Wegner M., Rajnikant V., GhoshChowdhury S., Pal T.K. Microstructures and mechanical properties of HPT processed 6063 Al alloy // *Materials Science and Engineering: A*. - 2012. - V. 558. - P. 525-532.
59. Rao P.N., Jayaganthan R. Effects of warm rolling and ageing after cryogenic rolling on mechanical properties and microstructure of Al 6061 alloy // *Materials & Design*. - 2012. - V. 39. - P. 226-233

60. Wang Z., Li H., Miao F., Fang B., Song R., Zheng Z. Improving the strength and ductility of Al–Mg–Si–Cu alloys by a novel thermo-mechanical treatment // *Materials Science & Engineering A*. - 2014. - V. 607. - P. 313-317.
61. Белов Н. А., Алабин А. Н., Биктагиров Р. А., Матвеева И. А., Цыденов А. Г. Влияние циркония на механические свойства отожженных листов алюминиевого сплава АА3104 // *Цветные металлы*. - 2013. - №. 11. - С. 79-84.
62. Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Современные достижения в области металловедения, технологий литья, деформации, термической обработки и антикоррозионной защиты легких сплавов» [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». - М.: ВИАМ, 2017. - 350 с.
63. Hatch J.E. Aluminum: properties and physical metallurgy. - ASM Materials Park, Ohio, 1984. - 424 с.
64. Mizuuchi K., Takeuchi T., Fukusumi M., Sugioka M., Nagai H. Effect of processing condition on the properties of Al/Al₃Ti composites produced by LCCS process // *Journal of the Japan Institute of Metals*. - 1998. - V. 62. - P. 893-898.
65. Tham L.M., Gupta M., Cheng L. Effect of limited matrix-reinforcement interfacial reactions on enhancing the mechanical properties of aluminium-silicon carbide composites // *Acta Materialia*. - 2001. - V. 49. - P. 3243-3253.
66. Chaubey A.K., Scudino S., Mukhopadhyay N.K., Khoshkhoo M.S., Mishra B.K., Eckert J. Effect of particle dispersion on the mechanical behavior of Al-based metal matrix composites reinforced with nanocrystalline Al-Ca intermetallics // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2012. - V.536. - P. 134-137.
67. Milligan J., Vintila R., Brochu M. Nanocrystalline eutectic Al–Si alloy produced by cryomilling // *Materials Science and Engineering A*. - 2009. - V. 508. - P. 43-49.
68. Belov N.A., Alabin A.N., Eskin D.G. Improving the properties of cold rolled Al-6%Ni sheets by alloying and heat treatment // *Scripta Materialia*. - 2004. - V. 50. - P. 89-94.
69. Ratke L., Alkemper J. Ordering of the fibrous eutectic microstructure of Al+Al₃Ni due to accelerated solidification conditions // *Acta Materialia*. - 2000. - V. 48. - P. 1939-1948.
70. Li X., Fautrelle Yv., Ren Zh., Zhang Yu., Esling C. Effect of a high magnetic field on the Al–Al₃Ni fiber eutectic during directional solidification // *Acta Materialia*. - 2010. - V. 58. - P. 2430-2441.
71. Fan Ya., Makhlof M.M. The effect of introducing the Al–Ni eutectic composition into Al–Zr–V alloys on microstructure and tensile properties // *Materials Science and Engineering A*. - 2016. - V. 654. - P. 228-235.

72. Fatemi-Jahromi F., Emamy M. An investigation into high temperature tensile behavior of hot-extruded Al–15wt% Mg₂Si composite with Cu-P addition // *Manufacturing Science and Technology*. - 2015. - V. 3. - P. 160-169.
73. Wang H., Liu F., Chen L., Zha M., Liu G.J., Jiang Q.-Ch. The effect of Sb addition on microstructures and tensile properties of extruded Al-20Mg₂Si-4Cu alloy // *Materials Science and Engineering A*. - 2016. - V. 657. - P. 331-338.
74. Emamy M., Emami A.R., Tavighi K. The effect of Cu addition and solution heat treatment on the microstructure, hardness and tensile properties of Al-15%Mg₂Si-0.15%Li composite // *Materials Science and Engineering A*. - 2013. - V. 576. - P. 36-44.
75. Nordin N.A., Farahany S., Ourdjini A., Abu Bakar T., Hamzah E. Refinement of Mg₂Si reinforcement in a commercial Al-20%Mg₂Si in-situ composite with bismuth, antimony and strontium // *Materials Characterization*. - 2013. - V. 86. - P. 97-107.
76. Khorshidia R., Honarbakhsh-Raoufa A., Mahmudib R. Effect of minor Gd addition on the microstructure and creep behavior of a cast Al–15Mg₂Si in-situ composite // *Materials Science and Engineering A*. - 2018. - V. 718. - P. 9-18.
77. Czerwinski F. Cerium in aluminum alloys // *Journal of Materials Science*. - 2019. - V. 55. - P. 1-49.
78. Li J.H., Wanderka N., Balogh Z., Stender P., Kropf H., Albu M., Tsunekawa Y., Hofer F., Schmitz G., Schumacher P. Effects of trace elements (Y and Ca) on the eutectic Ge in Al-Ge based alloys // *Acta Materialia*. - 2016. - V. 111. - P. 85-95.
79. Zhang X.-X., Wang D.-Z., Yao C.-K. Nucleation and growth behavior of primary silicon in alumina fiber reinforced hypereutectic Al-Si composite, *Journal of Materials Science Letters*. - 2002. - V. 21. - P. 921-922.
80. Brodova I.G., Astafiev V.V., Yablonskikh T.I., Kazantsev V.A. Multicomponent Al-Si-based composites, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences Physics*. - 2010. - V. 74. - P. 1522-1526.
81. Goto S., Kim B., Park H., Belov N.A., Zolotarevskij V.S., Aso S., Komatsu Y. Application of multiphase eutectics to development of high strength cast aluminum alloys. *Journal of the Society of Materials Science Japan*. - 2020. - V. 15. - P. 66-73.
82. 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*. - 1999. - V. 271. - P. 134-142.
83. Farkoosh A.R., Javidani M., Hoseini M., Larouche D., Pekguleryuz M. Phase formation in as-solidified and heat-treated Al–Si–Cu–Mg–Ni alloys: Thermodynamic assessment

and experimental investigation for alloy design // Journal of Alloys and Compounds. - 2013. - V. 551. - P. 596-606.

84. Belov N.A., Akopyan T.K., Mishurov S.S., Korotkova N.O. Effect of Fe and Si on the microstructure and phase composition of the aluminum-calcium eutectic alloys // Non-ferrous Metals. - 2017. - №. 2. - P. 37-42.

85. Belov, N.A., Naumova, E.A., Akopyan, T.K. et al. Phase Diagram of the Al-Ca-Fe-Si System and Its Application for the Design of Aluminum Matrix Composites // JOM. - 2018. - V. 70. - P. 2710–2715.

86. Belov, N.A., Naumova, E.A., Alabin, A.N., Matveeva I.A. Effect of scandium on structure and hardening of Al–Ca eutectic alloys // Journal of Alloys and Compounds. - 2015. - V. 646. - P. 741–747.

87. Belov N.A., Batyshev K.A., Doroshenko V.V. Microstructure and phase composition of the eutectic Al-Ca alloy, additionally alloyed with small additives of zirconium, scandium and manganese // Non-ferrous Metals. - 2017. - №. 2. - P. 49-54.

88. Шуркин П.К., Долбачев А.П., Наумова Е.А., Дорошенко В.В. Влияние железа на структуру, упрочнение и физические свойства сплавов системы Al-Zn-Mg-Ca // Цветные металлы. - 2018. - №. 5. - С. 69 - 77.

89. Shurkin P.K., Belov N.A., Musin A.F., Aksenov A.A. Novel High-Strength Casting Al–Zn–Mg–Ca–Fe Aluminum Alloy without Heat Treatment // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. - 2020. - V. 61. - P. 179 -187.

90. Yurong Jiang, Xi Shi, Xiaoheng Bao, Ye He, Shuaixiong Huang, Di Wu, Weimin Bai, Libin Liu and Ligang Zhang. Experimental investigation and thermodynamic assessment of Al–Ca–Ni ternary system // J. Mater. Sci. - 2017. - V. 52. - P. 12409-12426.

91. Акопян Т.К., Летягин Н.В., Дорошенко В.В. Алюмоматричные композиционные сплавы на основе системы Al - Ca - Ni - Се, упрочняемые наночастицами фазы L12 без использования закалки // Цветные металлы. - 2018. - №. 12. - С. 56-61.

92. 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 // Non-ferrous Metals. - 2018. - №. 2. - P. 25-30.

93. Акопян Т.К., Летягин Н.В., Самошина М.Е. Алюмоматричный естественный композиционный материал на основе системы Al-Ca-Ni-La-Fe // Известия вузов. Цветная металлургия. - 2019. - №. 4. - С. 57-69.

94. Белов Н.А., Наумова Е.А., Илюхин В.Д., Дорошенко В.В. Структура и механические свойства отливок сплава Al – 6 % Ca – 1 % Fe, полученных литьем под давлением // Tsvetnye Metally. - 2017. - №. 3. - С. 69-75.

95. Belov N.A., Akopyan T.K., Korotkova N.O., Naumova E.A., Pesin A.M., Letyagin N.V. Structure and Properties of Al-Ca(Fe, Si, Zr, Sc) Wire Alloy Manufactured from As-Cast Billet // JOM. - 2020. - V. 72, - P. 3760-3768.
96. Белов Н.А., Акопян Т.К., Мишуков С.С., Соколов А.А. Технологичность и формирование структуры алюмокальциевого доэвтектического сплава при получении слитков и деформационной обработке // Цветные металлы. - 2020. - №. 2. - С. 76-82.
97. Sims Z.C., Weiss D., McCall S.K., McGuire M.A., Ott R.T., Geer T., Rios O., Turchi P.A.E. Cerium-based, intermetallic-strengthened aluminum casting alloy: high-volume co-product development // JOM. - 2016. - V. 68. - P. 1940-1947.
98. Liu Y., Michi R.A., Dunand D.C. Cast near-eutectic Al-12.5 wt.% Ce alloy with high coarsening and creep resistance // Mater. Sci. Eng. A. - 2019. - V. 767. - P. 138440.
99. CAO Zujun, KONG Gang, CHE Chunshan, WANG Yanqi, PENG Haotang. Experimental investigation of eutectic point in Al-rich Al-La, Al-Ce, Al-Pr and Al-Nd systems // Journal of rare earths. - 2017. - V. 35. - P. 1022-1028.
100. Sims Z.C., Rios O.R., Weiss D., Turchi P.E.A. et al. High performance aluminum–cerium alloys for high-temperature applications // Materials Horizons. - 2017. - V. 4. - P. 1070-1078
101. He Y., Liu J., Qiu S., Deng Z., Zhang J., Shena Y. Microstructure evolution and mechanical properties of Al-La alloys with varying La contents // Mater. Sci. Eng. A. - 2017. - V. 701. - P. 134-142.
102. Medvedev A.E., Murashkin M.Y., Enikeev N.A., Bikmukhametov I., Valiev R.Z., Hodgson P.D., Lapovok R. Effect of the eutectic Al-(Ce, La) phase morphology on, mechanical properties, electrical conductivity and heat resistance of Al-4.5(Ce, La) alloy after SPD and subsequent annealing // J. Alloys Compd. - 2019. - V. 796. - P. 321-330.
103. Liu Y., Bian Z., Chen Z., Wang M., Chen D., Wang H. Effect of Mn on the elevated temperature mechanical properties of Al-La alloys // Materials Characterization. - 2019. - V. 155. - P. 109821.
104. Plotkowski A., Rios O., Sridharan N., Sims Z., Unocic K., Ott R.T., Dehoff R.R., Babu S.S. Evaluation of an Al-Ce alloy for laser additive manufacturing // Acta Materialia. - 2017. - V. 126. - P. 507-519.
105. Goto Sh., Aso S., Komatsu Y., Белов Н.А., Золоторевский В.С. Прочность эвтектических сплавов системы Al–Ce–Ni // Известия вузов. Цветная металлургия. - 2005. - №.5. P.40-47.
106. Akopyan T.K., Belov N.A., Naumova E.A., Letyagin N.V. New in-situ Al matrix composites based on Al-Ni-La eutectic // Mater. Lett. - 2019. - V. 245. - P. 110-113.

107. Поздняков А.В., Барков Р.Ю., Сарсенбаев Ж., Кхамеес Е., Просвиряков А.С. Эволюция микроструктуры и механических свойств нового деформируемого сплава системы Al–Cu–Er // ФММ. - 2019. - Т.120. - № 6. - С. 614–619.
108. Pozdniakov A.V. and Barkov R.Y. Microstructure and materials characterisation of the novel Al–Cu–Y alloy // Mater. Sci. Technol. - 2018. - V. 34. - P. 1489-1496.
109. Zhang L., Masset P. J., Cao F., Meng F., Liu L., Jin Z. Phase relationships in the Al-rich region of the Al–Cu–Er system // J. Alloys Compd. - 2011. - V. 509. - P. 3822–3831.
110. Zhang L.G., Liu L.B., Huang G.X., Qi H.Y., Jia B.R., Jin Z.P. Thermodynamic assessment of the Al–Cu–Er system // CALPHAD. - 2008. - V. 32. - P. 527–534.
111. Belov N.A., Khvan A.V., Alabin A.N., Microstructure and phase composition of Al–Ce–Cu alloys in the Al-rich corner // Mater. Sci. Forum. - 2006. - P. 395-400.
112. Belov N.A. Khvan A.V. The ternary Al–Ce–Cu phase diagram in the aluminum-rich corner // Acta Mater. - 2007. - V. 55. - P. 5473-5482.
113. Polmear I.J. Light Alloys From Traditional Alloys to Nanocrystals. Fourth edition. Butterworth-Heinemann. - Elsevier: Oxford, UK, 2006. - 421 p.
114. Haan P.C.M., Rijkom J.V., Semtgerath J.A.H. The precipitation Behaviour of High-Purity Al-Mn Alloys // Mater. Sci. Forum. - 1996. - V. 217-222. - P. 765-770.
115. Merchant H.D., Morris J.G., Hodgson D.S. Characterization of intermetallics in aluminum alloy 3004 // Mater. Charact. - 1990. - V. 25. - P. 339-373.
116. Li Y.J., Arnberg L. Quantitative study on the precipitation behavior of dispersoids in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization // Acta Mater. - 2003. - V. 51. - P. 3415-3428.
117. Goel D.B., Roorkee U.P., Furrer P., Warlimont H. Precipitation in aluminum manganese (Iron, Copper) alloys // Aluminium. - 1974. - V. 50. - P. 511-516.
118. Nicol A.D.I. The structure of MnAl₆ // Acta Cryst. - 1953. - V. 6. - P. 285-293.
119. Cao C., Chen D., Fang X., Ren J., Shen J., Meng L., Liu J., Qiu L., Fang Y. Effects of Cu addition on the microstructure and properties of the Al–Mn–Fe–Si alloy // Journal of Alloys and Compounds. - 2020. - V. 834. - P. 155175.
120. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystalline // Metal Science and Heat Treatment. - 2000. - V. 42. - P. 309-313.
121. ГОСТ 2999-75 Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу - М.: ИПК Издательство стандартов, 1996.
122. ГОСТ 1497-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение. - М.: Стандартинформ, 2008.

123. ГОСТ 9.021-74 Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы ускоренных испытаний на межкристаллитную коррозию. - М.: Издательство стандартов, 1993.
124. Glazoff M., Khvan A., Zolotarevsky V., Belov N., Dinsdale A. Casting Aluminum Alloys. 2nd Edition: Their Physical and Mechanical Metallurgy. - Elsevier, 2018. - 564 p.
125. Zhang S., Ma P., Jia Y., Yu Z., Sokkalingam R., Shi X., Ji P., Eckert J., Prashanth K.G. Microstructure and Mechanical Properties of Al-(12-20)Si Bi-Material Fabricated by Selective Laser Melting // Materials. - 2019. - V.12. P. 2126.
126. Sun S.-B., Zheng L.-J., Liu J.-H., Zhang H.u. Selective Laser Melting of an Al-Fe-V-Si Alloy: Microstructural Evolution and Thermal Stability // J. Mater. Sci. Technol. - 2017. - V. 33. - P. 389-396.
127. Padovano E., Badini C., Pantarelli A., Gili F., D'Aiuto F. A comparative study of the effects of thermal treatments on AlSi10Mg produced by laser powder bed fusion // J. Alloy. Compd. - P. 2020. - V. 831. - P. 154822.
128. Thangaraju S., Heilmaier M., Murty B.S., Vadlamani S.S. On the Estimation of True Hall-Petch Constants and Their Role on the Superposition Law Exponent in Al Alloys // Advanced Engineering Materials. - 2012. - V. 14. - P. 892-897.
129. Cinkilic E., Yan X., Luo A.A. Modeling Precipitation Hardening and Yield Strength in Cast Al-Si-Mg-Mn Alloys // Metals. - 2020. - V. 10. - P. 1356.
130. Cahoon J.R., Broughton W.H., Kutzak A.R. The determination of yield strength from hardness measurements // Met. Mater. Trans. B. - 1971. - V. 2. - P. 1979-1983.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2741874

**Литейный алюминиево-кальциевый сплав на основе
вторичного сырья**

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

Авторы: *Летягин Николай Владимирович (RU), Акоюн Торгом
Кароевич (RU), Белов Николай Александрович (RU)*

Заявка № 2020124636

Приоритет изобретения 24 июля 2020 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 29 января 2021 г.

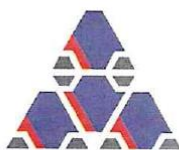
Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 24 июля 2040 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев





Акционерное общество «Завод алюминиевых сплавов»


www.zasplav.com

АО «Завод алюминиевых сплавов»
142155 Московская обл., г. Подольск, г. Подольск,
микрорайон Львовский, проезд Металлургов, д. 3К
ИНН/КПП 5074112710/660850001
Р/С 40702810977000002925, БИК 044525142,
К/С 30101810045250000142,
ПАО «Банк «Санкт-Петербург»
Тел./Факс: 8 (4967) 60-55-07

Исх. № 89-01
от «16» сентября 2021 г.

АКТ

об оценке возможности использования вторичного сырья для выплавки
алюминиево-кальциевых сплавов

На предприятии АО «Завод алюминиевых сплавов» проведена оценка возможности использования вторичного сырья для получения алюминиево-кальциевых сплавов, разработанных в НИТУ «МИСиС» в рамках выполнения диссертации Летягина Николая Владимировича на соискание ученой степени кандидата технических наук на тему «Влияние дополнительного легирования (La, Cu, Mn) на структуру, технологичность и механические свойства композиционных алюмокальциевых сплавов».

Установлено, что наиболее перспективным вторичным сырьем является лом алюминиевых банок, поскольку состав такой шихты, содержащей более 95 масс.% алюминия, около 1 масс.% марганца, а также медь, железо, кремний максимально близок к составу алюмокальциевых сплавов, приведенных в данной диссертации (патент РФ 2741874, публ. 29.01.2021, бюл. № 4).

Опытные образцы полученных сплавов на основе алюминиевого баночного лома демонстрируют в процессе литья заявленные в работе технологические свойства.

Генеральный директор

Цыденов А.Г.