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

На правах рукописи

Барыкин Михаил Александрович

Обоснование состава и структуры заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавов типа «естественный композит»

2.6.1-Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата *технических* наук

Научный руководитель: к.т.н. Наумова Е.А.

Москва – 2025 год

Содержание

Введение **5**

Глава 1. Обзор литературы **10**

1.1. Деформируемые и литейные алюминиевые сплавы 10

1.1.1. Требования к структуре деформируемых алюминиевых сплавов 11

1.1.2. Требования к структуре литейных алюминиевых сплавов 12

1.1.3. Сплавы системы Al-Si-Fe 13

1.1.4. Упрочнение твердого раствора в марочных алюминиевых сплавах 15

1.2. Заэвтектические силумины 19

1.2.1. Фазовый состав, структура и свойства заэвтектических силуминов 20

1.2.2. Модифицирование структуры заэвтектических силуминов 21

1.2.3. Применение заэвтектических силуминов 24

1.3. Сплавы системы Al-Ca 25

1.4. Сплавы системы Al-Ca-Mn-(Fe) 27

1.5. Сплавы системы Al-Ni 29

Выводы по главе 1 31

Глава 2. Материалы и методы исследования **33**

2.1. Расчетные методы 33

2.2. Экспериментальные методы. 33

2.3. Объекты исследования 33

2.2. Плавка и литье экспериментальных сплавов. 35

2.2.1. Литье в графитовую изложницу 35

2.2.2. Изготовление отливок методом центробежного литья 35

2.2.3. Методика литья в Электромагнитный кристаллизатор 36

2.3. Методика пробоподготовки 37

2.4. Методика измерения электропроводности 38

2.5. Методика измерения твердости по методу Виккерса 38

2.6. Методика проведения горячей прокатки 39

2.7. Методика прямого прессования 40

2.8. Методика деформационной обработки по схеме CONFORM 40

2.9. Термическая обработка и термоанализ 41

2.9.1. Термическая обработка 41

2.9.2. Термический анализ 42

2.10. Методики исследования микроструктуры 42

2.11. Методика определения механических свойств методом одноосного растяжения .. 43

2.12. Определение литейных свойств 43
2.12.1. Испытания на жидкотекучесть 43
2.12.2. Испытания на горячеломкость 44
2.13. Методика сварки трением с перемешиванием (СТП) 44
Глава 3. Фазовый состав и структура заэвтектических сплавов систем Al-Ca-Mn и Al-Ca-Mn-Ni 46
3.1. Расчет фазового состава сплавов и построение фрагментов диаграмм состояния Al-Ca-Mn и Al-Ca-Mn-Ni 46
3.1.1. Сплавы системы Al-Ca-Mn 46
3.1.2. Сплавы системы Al-Ca-Mn-Ni 48
3.2. Фазовый состав и структура сплавов систем Al-Ca-Mn и Al-Ca-Mn-Ni в литом состоянии. 52
3.2.1. Сплавы системы Al-Ca-Mn 52
3.2.2. Сплавы систем Al-Ca-Mn-Ni 59
3.3. Термодеформационная обработка сплавов Al-8Ca-2Mn и Al-8Ca-2Mn-1Ni и их механические свойства. 62
3.3.1. Горячая и холодная прокатка образцов из сплавов Al-8Ca-2Mn и АК18 62
3.3.2.1. Горячая прокатка сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni 65
3.3.2.2. Получение прессованных прутков из сплавов АК18 и Al-8Ca-2Mn-1Ni 69
3.3.2.3. Получение катанных прутков из сплавов Al-8Ca-2Mn-1Ni и АК18 методом РСП. 70
Выводы по главе 3 71
Глава 4. Фазовый состав и структура заэвтектических сплавов систем Al-Ca-Mn-Fe-Si и Al-Ca-Mn-Ni-Fe-Si 74
4.1. Расчет фазового состава сплавов и построение фрагментов диаграмм состояния Al-Ca-Mn-Fe-Si и Al-Ca-Mn-Ni-Fe-Si. 74
4.1.1. Фазовый состав сплавов Al-Ca-Mn-Fe-Si 74
4.1.2. Фазовый состав сплавов Al-8Ca-2Mn-1Ni-(Fe) 75
4.1.3 Сплав системы Al-Ca-Mn-Ni-Si 76
4.1.4. Сплавы системы Al-Ca-Mn-Ni-Fe-Si 77
4.2. Фазовый состав и структура сплавов системы Al-8Ca-2Mn-(Fe-Si) и Al-8Ca-2Mn- . 79
Ni-(Fe-Si) в литом состоянии 79
4.2.1. Сплавы системы Al-Ca-Mn-(Fe, Si) 79
4.2.2. Сплавы системы Al-Ca-Mn-Ni-(Fe, Si) 81

4.3. Термодеформационная обработка сплавов Al-8Ca-2Mn-Fe-Si и Al-8Ca-2Mn-1Ni-Fe-Si и их механические свойства. 89
Выводы по главе 4 91
Глава 5. Технологические, физико-механические и коррозионные свойства сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni. 92
5.1. Сварка трением с перемешиванием 92
5.2. Исследование коррозионной стойкости заэвтектических сплавов 93
5.3. Физико-механические свойства образцов из заэвтектических сплавов оптимального состава. 96
5.4. Сравнительный анализ литейных свойств сплавов Al-8Ca-2Mn-1Ni и силумина АК18. 98
Выводы по главе 5 100
Глава 6. Особенности упрочнения алюминиевого твердого раствора в заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавах. 102
6.1.1 Сплавы системы Al-Ca-Mn-Ni-Cu 102
6.1.2. Сплавы системы Al-Ca-Mn-Ni-Zn 103
6.1.3. Сплавы системы Al-Ca-Mn-Ni-Mg 104
6.1.4. Сплавы системы Al-Ca-Mn-Ni-Zn-Mg 105
6.1.5. Сплавы системы Al–Ca–Mn-Ni-Cu-Mg 106
6.1.6. Сплавы системы Al–Ca–Mn-Ni (-Zn-Mg-Fe-Si) 107
6.2. Микроструктура и фазовый состав сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni (Zn, Mg, Cu) 108
6.3. Сплавы Al-Ca-Mn-Ni-Sc 111
Выводы по главе 6 113
Глава 7. Получение сплавов Al-8Ca-2Mn-1Ni и Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.3Fe-0.3Zr с помощью полупромышленных литейных и деформационных технологий. 116
7.1. Центробежное литье сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni 116
7.2. Получение сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.3Fe-0.3Zr методом литья в электромагнитный кристаллизатор и деформационной обработкой методом Конформ. 119
Выводы по главе 7 122
Общие выводы 123

Введение

В последнее время возрастает потребность в новых алюминиевых сплавах, которые могли бы удовлетворять все возрастающим потребностям современной промышленности. В частности, в машиностроении требуются сплавы, которые могли бы иметь высокую технологичность, как при литье, так и при деформационной обработке, а также могли бы обладать высокими механическими свойствами, как при комнатной, так и при повышенной температуре. Помимо этого, требуются сплавы с низкими показателями ТКЛР (температурным коэффициентом термического расширения).

В автомобилестроении есть потребность в замене поршневых сплавов, которые на сегодняшний день представлены эквтектическими и заэвтектическими силуминами. Силумины весьма технологичны при изготовлении литых изделий, обладают малой плотностью, высокой коррозионной стойкостью, износостойкостью и низким ТКЛР, что и обуславливает их широкое применение.

Недостатком марочных сплавов системы Al-Si является то, что изготовление штампованных поршней достаточно дорогостоящее и конечное изделие имеет стоимость в 2,5-3 раза большую, чем аналогичное изделие, изготовленное методом литья. Это обусловлено технологией изотермической штамповки поршней из силумина АК18, которая является сложной и дорогостоящей. Другие методы деформационной обработки для поршней ДВС из сплава АК18 не подходят в связи с технологическими свойствами сплава. Но, при этом, современные высокооборотистые двигатели с малым ходом поршня требуют изготовления поршней именно методами деформационной обработки, поскольку деформированные изделия обладают большим запасом прочности в сравнении с литыми.

В течение последнего десятилетия ведутся разработки алюминиевых сплавов на основе новых систем легирования. Одной из перспективных систем легирования является система Al-Ca. Сплавы на ее основе высокотехнологичны одновременно при литье и деформации, имеют низкую плотность, высокую коррозионную стойкость и сопоставимы по цене с силуминами. В литом состоянии алюминиево-кальциевая эвтектика имеет тонкое строение, подобное модифицированной алюминиево-кремниевой эвтектике, что исключает необходимость в модифицировании сплавов системы Al-Ca при выплавке. В более сложных системах Al-Ca-X (где X- это Mn, Ni, Ce, Fe, Si и др.) кальций образует тройные интерметаллидные фазы, имеющие компактную форму и малые размеры. Поэтому в областях заэвтектических концентраций кальция возможно создавать сплавы типа «естественные композиты» с особыми физико-

механическими свойствами (высокие жаропрочность, износостойкость, низкий ТКЛР и др.). и получать из них различные деформированные полуфабрикаты.

Целью работы являлось обоснование состава высокотехнологичного заэвтектического алюминиево-кальциевого сплава с улучшенным комплексом технологических и физико-механических свойств.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Расчет фазового состава системы Al-Ca-Mn-Ni-(Fe-Si) и ее подсистем в заэвтектических областях.

2. Изучение закономерностей формирования литой структуры заэвтектических сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni-(Fe-Si) и ее подсистем.

3. Обоснование концентрационных областей существования перспективных заэвтектиеских сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni-(Fe-Si) и ее подсистем.

4. Исследование закономерностей влияния термодеформационной обработки на структуру и свойства заэвтектических сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni-(Fe-Si) и ее подсистем.

5. Выбор сплавов оптимального состава, исследование их технологических и физико-механических свойств.

6. Исследование влияния легирующих компонентов Zn, Mg, Cu, Sc на упрочнение алюминиевого твердого раствора заэвтектических сплавов оптимального состава.

7. Получение отливок, слитков и деформированных полуфабрикатов из отобранных заэвтектических сплавов в полупромышленных условиях.

8. Проведение сравнительного анализа структуры и свойств предложенного сплава в сравнении с силумином типа АК18.

Научная новизна:

1 С помощью расчетных и экспериментальных методов впервые были обоснованы составы заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавов Al-8Ca-2Mn и Al-8Ca-2Mn-1Ni (масс.%), которые характеризуются требуемой структурой «естественного композита»: компактные мелкие (не более 25-30 мкм) первичные кристаллы, равномерно распределенные на фоне высокодисперсных эвтектик. Общее количество интерметаллидов в сплавах превышает 40 об%, а температура солидус выше 600°С.

2. Спрогнозировано строение поверхностей ликвидус систем Al-Ca-Mn и Al-Ca-Mn-Ni, включая области кристаллизации соединений $Al_{10}CaMn_2$ Al_9CaNi.

3. Установлены закономерности изменения структуры и свойств перспективных алюминиево-кальциевых сплавов в процессе литья (образование компактных первичных кристаллов при замедленном охлаждении) и термодеформационной обработки (сфероидизиация и фрагментация интерметаллидов), что приводит к увеличению пластичности сплава.

4. Установлена возможность изготовления перспективных заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавов на основе сырья с повышенным содержанием железа

(вторичного сырья). Показано, что уменьшение скорости охлаждения сплавов с высоким содержанием железа (до 1%) способствует получению более благоприятной структуры.

5. Установлена возможность упрочнения твердого раствора перспективного заэвтектического сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni малыми добавками Sc. При этом упрочнение достигается при более высоких температурах по сравнению с доэвтектическими сплавами (350-400°C против 300-350°C), что говорит о более высокой термической стабильности.

Практическая значимость:

1. Разработан и запатентован (патент №2795622) заэвтектический алюминиево-кальциевый сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni, предназначенный для получения фасонных отливок и деформированных полуфабрикатов с высокими механическими свойствами и пониженным ТКЛР (предел прочности 237МПа, относительное удлинение 4,7%, ТКЛР 20,15). Значения из патента!

2. Разработанный в диссертационной работе сплав прошел опробование на предприятии ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики» при получении длиноммерных литых заготовок диаметром 13 мм с использованием плавильно-литейного комплекса с электромагнитным кристаллизатором (ЭМК) и деформированного прутка (3,7 мм) с использованием установки Конформ.

3. Из запатентованного сплава была получена отливка в виде кольца методом центробежного литья в ИМЕТ РАН с целью опробования возможности изготовления полых изделий в форме тел вращения. В частности, для изготовления гильз блоков цилиндров для ДВС, втулок, для изготовления тонкостенных фасонных отливок.

4. Результаты работы внедрены в учебный процесс на кафедре ОМД НИТУ МИСИС при подготовке магистров по дисциплинам: Материаловедение легких сплавов» и «Материаловедение и термическая обработка».

Положения, выносимые на защиту:

1. Расчет фрагментов фазовой диаграммы Al-Ca-Mn-Ni-(Fe, Si) и её подсистем в заэвтектической области.

2. Обоснование закономерностей формирования литой структуры заэвтектических сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni-Fe-Si и её подсистем.

3. Обоснование закономерностей влияния термодеформационной обработки на структуру и свойства заэвтектических сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni-(Fe, Si) и её подсистем.

4. Выбор сплавов оптимального состава и исследование их технологических и физико-механических свойств.

5. Оценка влияния легирующих элементов Zn, Mg, Cu, Zr, Sc на упрочнение алюминиевого твердого раствора заэвтектических сплавов оптимального состава.

6. Получение заэвтектических сплавов оптимального состава с помощью полупромышленных методов литья и деформационной обработки.

Апробация работы:

Основные результаты работы были изложены на следующих научных конференция: XIX международный форум-конкурс студентов и Молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования», 2023, Санкт Петербург, СПБГУ; Международная научно-практическая конференция (в рамках Международного кузнечного фестиваля «Секреты средневековых кузнецов»), Москва, 2023; Инновационные технологии, оборудование и материальные заготовки в машиностроении, Москва, 2022; Abstracts of the IV International Conference and School of Young Scientists. Belgorod, 2022; Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов, Москва, 2022; Abstracts of the IV International Conference and School of Young Scientists. Belgorod, 2022; III Международная школа-конференция молодых ученых, Белгород, 2021; Международная научно-техническая конференция, посвященная 150-летию со дня рождения академика А.А. Байкова. 2020; XXXI международный молодежный научный форум «Ломоносов-2024», 12-26 апреля 2024 года; III международная научная конференция «Новые материалы и технологии для устойчивого развития» Москва 2024; LXVII Международная конференция «Актуальные вопросы прочности». Екатеринбург, 2024; Результаты работы вошли в отчеты по следующему научно-исследовательскому проекту: гранту РНФ №20-19-00746 «Создание научных принципов многокомпонентного легирования заэвтектических кальций-содержащих сплавов с особыми физико-механическими свойствами» и его продления РНФ №20-19-00746-П.

Публикации:

Основное содержание диссертации опубликовано в 10 печатных работах в изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Web of Science и/или Scopus. Получен 1 патент на изобретение РФ.

Достоверность научных результатов:

О достоверности и надежности полученных результатов свидетельствует хорошая корреляция между результатами математического моделирования в программе Thermo-calc и физическим экспериментом, которые выполнялись на современном аналитическом и испытательном оборудовании. О надежности результатов также свидетельствует их повторяемость, высокая оценка представленных данных на многочисленных профильных конференциях, корреляция с другими работами, а также публикации результатов работы в журналах, входящих в Web of Science (Core Collection)/Scopus. Полученные результаты не противоречат общенаучным металловедческим представлениям. 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 соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Вклад соавторов:

Руководство работой осуществляла к.т.н., доцент Е. А. Наумова. Автор выражает благодарность проф., д.т.н. Н. А. Белову за ценные рекомендации, участие в анализе результатов и подготовке статей, а также благодарность коллективу кафедры обработки металлов давлением.

Структура и объем диссертации:

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, основных выводов, изложенных на 139 страницах машинописного текста, включающего 97 рисунков, 41 таблицу, списка использованных источников из 127 наименований отечественных и зарубежных авторов, а также 4 приложений.

Глава 1. Обзор литературы

1.1.Деформируемые и литейные алюминиевые сплавы

В настоящее время все алюминиевые марочные сплавы можно разделить на две большие группы: деформируемые и литейные сплавы [1-9]. К деформируемым традиционно принято относить сплавы матричного типа, в которых присутствуют малое количество вторичных фаз, а основную часть (до 90%) составляет алюминиевый твердый раствор. Как правило, вторичные выделения можно увидеть методами оптической микроскопии только в литом состоянии. После термической обработки эти фазы растворяются и выделяются в виде дисперсных частиц, которые могут осуществлять упрочнение при условии когерентности их кристаллической решетки с решеткой твердого раствора. Данный эффект может быть достигнут при термической обработке по режиму Т6 (закалка и старение). В настоящее время есть достаточно большое количество работ [10-23], посвященных деформируемым сплавам. Основным недостатком этих сплавов, являются низкие литейные свойства из-за широкого интервала кристаллизации. Почти всегда в деформируемых сплавах наблюдается неравновесная эвтектика, которая является легкоплавкой, и она достаточно сильно снижает температуру солидуса. На рисунке 1.1 температура неравновесного солидуса представлена пунктирной линией.

К другой группе относятся литейные сплавы, которые отличаются наличием эвтектики в структуре. Данные сплавы обладают достаточно узким интервалом кристаллизации и как следствие имеют высокие литейные свойства. Но при этом они имеют низкую деформационную пластичность в силу того, что гетерогенная структура является довольно хрупкой. Исходя из этого, можно сделать вывод, что на сегодняшний день отсутствуют марочные сплавы, которые имели бы оптимальное сочетание технологических свойств, как при литье, так и при деформационной обработке. При этом у современной промышленности есть запрос на такие сплавы. В настоящее время есть довольно большое количество работ [23-28], посвященных доэвтектическим сплавам, которые состоят из алюминиевого твердого раствора и дисперсной эвтектики и сочетают как высокие литейные свойства, так и хорошую деформационную пластичность.

В свою очередь марочные литейные сплавы в настоящее время представлены базовыми системами Al-Si, Al-Mg и Al-Cu, но массовое применение при получении фасонных отливок нашли сплавы на основе алюминиево-кремниевой эвтектики (силумины). При этом основная масса применяемых силуминов по структуре относятся к доэвтектическим сплавам. Заэвтектические алюминиево-кремниевые сплавы представлены малым количеством

наименований и почти все они являются поршневыми. Применение этих сплавов в двигателях внутреннего сгорания обусловлено их физико-механическими свойствами, такими как низкий коэффициент термического расширения (ТКЛР), высокая износостойкость, удовлетворительная жаропрочность и хорошая теплопроводность.

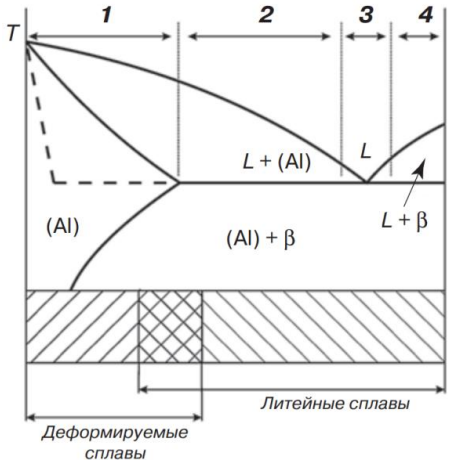


Рисунок 1.1 - Схема диаграммы состояния Al-B эвтектического типа с нанесенными областями составов промышленных алюминиевых сплавов и их классификация по четырем группам [1].

1.1.1. Требования к структуре деформируемых алюминиевых сплавов

В структуре деформируемых сплавов, как было сказано выше, присутствует до 90% алюминиевого твердого раствора и избыточные выделения вторичных фаз. Структура представлена на рисунке 1.2. Как правило это: $CuAl_2$, Mg_5Al_8, Si, Al_2CuMg (S), $Al_2Mg_3Zn_3$ (T), $MgZn_2$ (M) и Mg_2Si [23].

Основным требованием, предъявляемым к структуре, является наличие пластичной матрицы и небольшого количества вторичных фаз, которые имеют малую размерность и равномерно распределены по объему сплава. Наиболее неблагоприятные вторичные выделения формируются по границе зерен, что в свою очередь может приводить к снижению технологической пластичности сплавов. С целью нивелирования вредного влияния этих фаз проводится гомогенизационный отжиг, целью которого является их растворение в алюминиевом твердом растворе, что в свою очередь позволяет повысить технологичность сплавов при проведении горячей деформационной обработке. Вторичные выделения по границам зерен имеют температуру плавления ниже температуры равновесного солидуса сплава, что в свою очередь проведения предварительного гомогенизационного отжига приводит к неисправимому браку в силу расплавления зерно граничных выделений при нагреве слябов под прокатку или иные виды деформационной обработки.

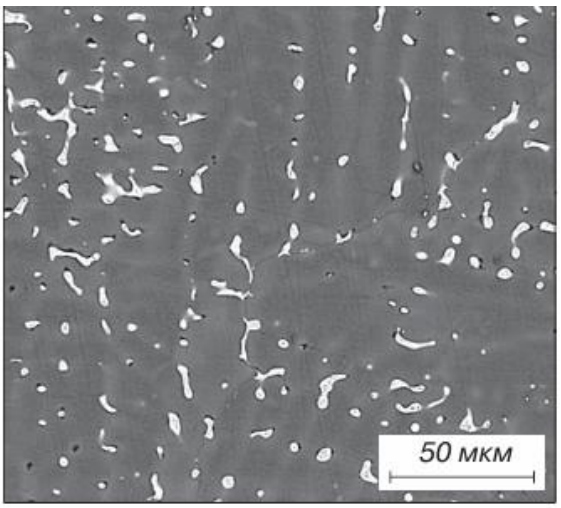


Рисунок 1.2 – Структура деформируемого алюминиевого сплава Al-5% Cu в литом состоянии [23].

1.1.2. Требования к структуре литейных алюминиевых сплавов

На сегодняшний день, как было сказано выше, наиболее используемыми литейными алюминиевыми сплавами являются силумины. Система Al-Si показана на рисунке 1.3. Данные сплавы можно подразделить на доэвтектические, эвтектические и заэвтектические. К доэвтектическим относят силумины с содержанием до 12% кремния. В их структуре присутствуют дендриты алюминиевого твердого раствора и эвтектика [(Al)+(Si)].

Силумины с 12% кремния относятся к эвтектическим сплавам, в которых наблюдаются только эвтектические колонии [(Al)+(Si)] и может быть очень малое количество алюминиевых дендритов, которые могут формироваться в случае отклонения условий кристаллизации от равновесных.

В свою очередь, сплавы с содержанием кремния более 12%, относятся к заэвтектическим силуминам. В них содержатся первичные кристаллы кремния на фоне алюминиево-кремниевой эвтектики. Первичные кристаллы имеют ограненную грубую морфологию [1, 8, 9, 28]. Фотографии структур силуминов представлены на рисунке 1.4.

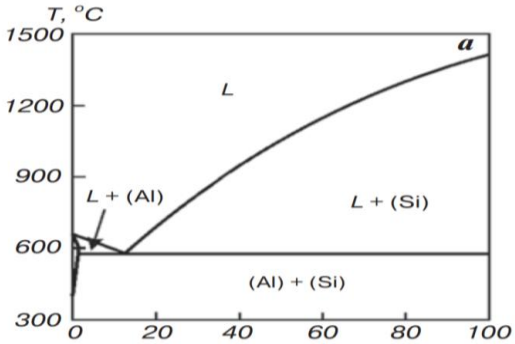


Рисунок 1.3 - Диаграмма состояния системы Al-Si [1].

а б в

Рисунок 1.4 - Микроструктура не модифицированных силуминов при увеличении 200х: а – Al-7%Si, б – Al-12%Si, в – Al-14%Si [29, 31, 32, 33]

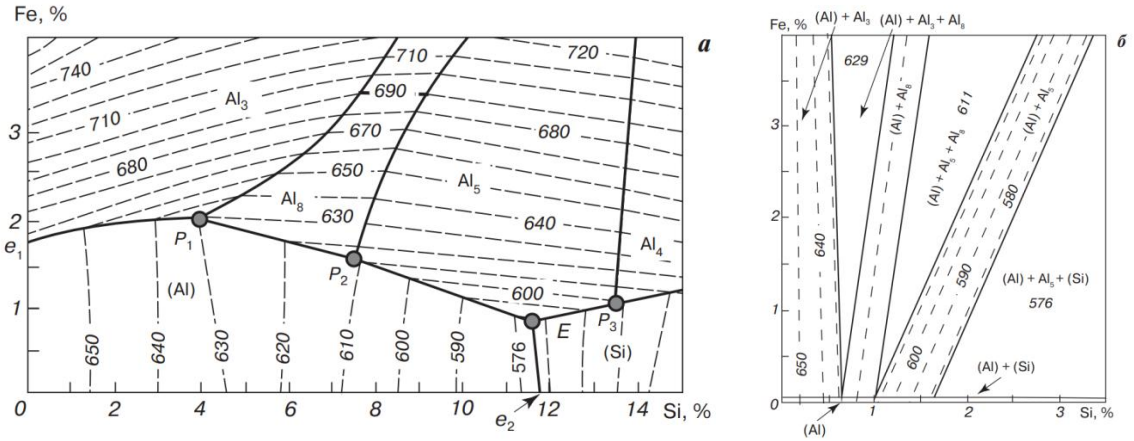
Таким образом, в структуре всех силуминов присутствуют структурные составляющие, которые могут приводить к охрупчиванию сплавов. Снизить данный эффект можно путем измельчения структурных составляющих в сплавах, чему посвящено немало работ [29-41]. Снижение пластичности силуминов происходит также из-за использования вторичного сырья при изготовлении сплавов. В частности, постоянной примесью в алюминиевых сплавах является железо, что нужно учитывать при их производстве.

1.1.3. Сплавы системы Al-Si-Fe

Наиболее частой примесью в силуминах является железо. Связано это с тем, что для удешевления производства используется вторичное сырье. Система Al-Si-Fe показана на рисунке 1.5. Железо в алюминии почти не растворимо и даже в особо чистых сплавах, например, в эвтектическом силумине АК12оч [1,42], железо присутствует в большем количестве, чем его растворимость в твердом растворе алюминия. Таким образом, железо почти всегда формирует избыточные фазы в сплаве. В работах [1,12, 28] подробно была рассмотрена диаграмма состояния системы Al-Si-Fe в богатой алюминием области. Были показаны изотермы поверхностей ликвидуса, солидуса, сольвусы, а также протекающие в этой части системы реакции. Согласно приведенным источникам, в равновесии с алюминиевым твердым раствором находятся фазы Si, Al_3Fe, Al_8Fe_2Si, Al_5FeSi, которые участвуют в нонвариантных реакциях.

Таблица 1.1 - Нонвариантные реакции, в алюминиевом углу в системе Al-Si-Fe [1].

Реакция	Точка на диаграмме	Содержание элементов в фазах, %				T°C
		L		(Al)		
		Fe	Si	Fe	Si	
L → (Al) + Al5FeSi + (Si)	E	0.7	12	0.01	1.6	576
L + Al3Fe → (Al) + Al8Fe2Si	P1	2	4	0.05	0.6	629
L + Al8Fe2Si → (Al) + Al5FeSi	P2	1.7	6.5	0.04	1.1	611



а б

Рисунок 1.5. Диаграмма состояния Al-Si-Fe а – ликвидус, б – солидус.

Растворимость железа в кремнии (Si) и кремния в фазе Al_3Fe действительно крайне мала, что делает эти элементы практически несовместимыми в чистом виде [1].

Фаза Al_3Fe игольчатой морфологии заметно снижает механические свойства сплавов, действуя подобно надрезам при пластическом деформировании.

Среди интерметаллидных соединений, содержащих алюминий, железо и кремний, наблюдаются разные фазы с определенными составами и кристаллическими структурами. Одним из таких соединений является Al_8Fe_2Si, также известное как $Al_{12}Fe_3Si_2$. Оно содержит 31,6% железа и 7,8% кремния, а его состав может варьироваться в пределах 30–33% Fe и 6–12% Si. Кристаллическая структура этой фазы гексагональная и принадлежит к пространственной группе P63/mmc, с параметрами решетки a = 1,23–1,24 нм и c = 2,62–2,63 нм.

Плотность фазы Al_8Fe_2Si составляет 3,58 г/см³, она имеет форму компактных многогранников. Следующей важной фазой является Al_5FeSi, которая обычно обозначается как β-фаза. Она наиболее часто встречается в силуминах. Это соединение содержит 25,6% железа и 12,8% кремния, и его область гомогенности составляет 25–30% Fe и 12–15% Si.

Al_5FeSi имеет моноклинную кристаллическую решетку с параметрами a = b = 0,612 нм и c = 4,148–4,150 нм при угле β = 91°. Плотность этой фазы колеблется в пределах 3,3–3,6 г/см³, а твердость по Виккерсу составляет 5,8 ГПа, что указывает на её достаточно высокую прочность. Эта фаза пластинчатой морфологии крайне нежелательна в структуре алюминиевых сплавов. Она снижает их механические и литейные свойства. Интересным соединением является Al_4FeSi_2, также известное как Al_3FeSi_3 или δ(AlFeSi). Это соединение имеет более узкую область гомогенности по сравнению с α и β фазами, с составом 25,4% Fe и 25,5% Si.

Кристаллическая структура Al_4FeSi_2 тетрагональная, напоминающая структуру PdGa5, с параметрами a = 0,607–0,63 нм и c = 0,941–0,953 нм. Плотность этого соединения составляет 3,3–3,36 г/см³, а микротвердость при 20°C достигает 10,97 ГПа, что делает это соединение одним из самых твердых в этой системе. Важно отметить, что Al_4FeSi_2 не находится в равновесии с алюминием (Al), однако оно может присутствовать в заэвтектических силуминах, образующихся в результате неравновесной кристаллизации [1].

Поскольку система Al-Si-Fe является базовой, то в настоящее время существует довольно много работ по получению неравновесного состояния сплавов. Из работы [43] следует, что в концентрационной области в значительном объеме присутствуют четырех и пятифазные области. Это говорит о том, что сплавы находятся в неравновесном состоянии.

В работах [8-9] было показано, что в сплавах с содержанием железа в диапазоне от 2% до 3% железа не наблюдается фаза Al_3Fe по причине того, что области первичной кристаллизации фаз Al_3Fe, Al_8Fe_2Si и Al_5FeSi сдвигаются в сторону меньшей концентрации кремния с увеличением скорости охлаждения [45].

Таким образом присутствие железа нужно учитывать при обосновании структуры новых сплавов, тем более что в качестве основы для изготовления большинства из них используется вторичное сырье. Далее мы можем рассмотреть заэвтектические алюминиевые сплавы, которые как правило имеют ограничения по содержанию вредных примесей.

1.1.4. Упрочнение твердого раствора в марочных алюминиевых сплавах

Наиболее широко применяемыми компонентами для легирования алюминиевого твердого раствора являются Zn, Mg и Cu.

Высокопрочные деформируемые сплавы

В настоящее время к высокопрочным деформируемым сплавам относятся матричные сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu (7xxx серия). Взаимная комбинация легирующих компонентов

и их количество Zn, Mg, Cu обуславливает возможность термического упрочнения алюминиевого твердого раствора. Данные легирующие элементы способны образовывать метастабильные фазы: $Al_2Mg_3Zn_3$(T), Al_6CuMg_4(T); $MgZn_2$(M), AlCuMg(M). В свою очередь, эти фазы способны участвовать в дисперсионном твердении в процессе упрочняющей термической обработки (закалки и старения) по режиму Т6. Предел прочности сплавов системы Al-Zn-Mg-Cu может быть достаточно высоким и достигать 700 МПа после деформационной и термической обработки на максимальную прочность по режиму Т6 у сплава В96Ц3 [23]. Хотя у большинства высокопрочных алюминиевых сплавов не превышает 600 Мпа [23]. Таким образом, на сегодняшний день, сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu обладают самыми высокими прочностными характеристиками в сравнении с другими сериями алюминиевых сплавов. При этом, у сплавов 7ххх серии есть ряд недостатков, к которым относятся повышенная хрупкость, низкая коррозионная стойкость, низкие литейные свойства и плохая свариваемость [23]. Эти сплавы не могут найти широкое применение в машиностроении из-за их склонности к коррозионному растрескиванию. Это происходит по причине выделения дисперсоидов сплошной сеткой по границам зерен, что приводит к хрупкому разрушению. По этой причине не используют естественное старение для упрочнения сплавов системы Al-Cu-Mg-Zn [23]. С целью уменьшения коррозионного растрескивания и повышения вязкости разрушения были разработаны смягчающие режимы старения, которые повышают пластичность, но снижают предел прочности на 10-15% [23].

Высокопрочные литейные сплавы

В настоящее время также существуют сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu, которые относятся к литейным сплавам, хотя и имеют удовлетворительные литейные свойства [23]. Таким сплавом является ВАЛ12. Данный сплав имеет схожий состав со сплавом В95. Это позволяет получать высокие механические свойства в отливках (более 500 МПа), что достигается при литье методом жидкой штамповки [23].

В работе [46] проводили исследование сплава Al-4,91%Zn-1,99%Mg-1,5%Cu-0,42%Fe-0,19%Si и было показано, что проведение термической обработки по режиму Т5 (закалка и неполное старение при 105˚С, 2 ч) приводит к достижению прочностных свойств: $\sigma_в$=444 МПа $\sigma_{0,2}$=305 МПа, δ=9,2% [23]. При этом в работах [23, 46] отмечается, что выдержка при той же температуре в течение 8 часов приводит к снижению относительного удлинения более чем в два раза.

При этом у высокопрочных литейных сплавов наблюдается большая склонность к коррозионному растрескиванию, что является следствием повышенного содержания магния и цинка.

Высокопрочные никалины

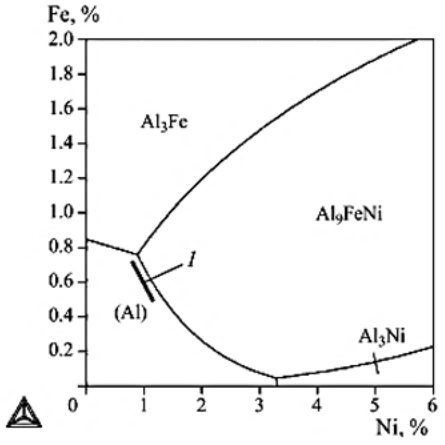
Существует отдельная группа сплавов, которые обладают большей технологичностью при литье и деформационной обработке. К таким сплавам относятся высокопрочные никалины. Это сплавы на базе системы Al-Zn-Mg-Cu-Ni. Известно, что никель, наряду с кремнием, является эвтектикообразующим элементом, а значит способен повышать технологичность при литье. В работе [47] проводилось исследование горячеломкости и жидкотекучести сплава Al–7Zn–3Mg–1Cu–3Ni–3Si. Было показано, что литейные свойства находятся на уровне доэвтектического сплава Al-10Si, но при этом структура и фазовый состав более сложны. Сплавы доэвтектического состава обеспечивают очень малый температурный интервал затвердевания и большое количество эвтектики при сравнительно небольших содержаниях никеля. Таким образом в сплавах на базе системы Al-Ni-Zn-Mg-Cu упрочнителями являются те же фазы, которые образовываются в традиционных высокопрочных алюминиевых сплавах. Соответственно, никалины этой серии можно подвергать упрочняющей термической обработки по режиму Т6. В термоупрочненном состоянии циклическая прочность полуфабрикатов из данного сплава выше, чем у ВАЛ 12 при сохранении механических свойств [48]. Но, при своих преимуществах, высокопрочные никалины обладают рядом недостатков: низкая коррозионная стойкость и невозможность изготовления сплавов данной системы с использованием вторичного сырья, а также высокая стоимость никеля.

Высокопрочные никалины почти невозможно изготавливать из загрязненного сырья. В монографии [46] был произведен расчет фазового состава и произведены построения фрагментов многокомпонентных систем с помощью ПО Thermo-calc (рисунок 1.6) и было показано:

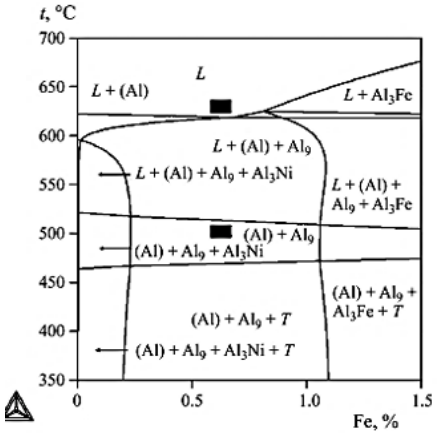
— дисперсионное упрочнение обеспечивается матрицей Al-Zn-Mg, где содержание элементов аналогично их содержанию в высокопрочных сплавах: 6-8% Zn, 2-4% Mg;

— содержание никеля и железа должно обеспечивать формирование частиц Al_9FeNi эвтектического происхождения. При этом, согласно [49], во избежание появления первичных кристаллов Al_3Fe и Al_3Ni, соотношение ссодержаний никеля и железа (Ni/Fe) необходимо поддерживать на уровне >1,1;

— содержание меди должно быть ограничено концентрацией 0,3%, так как при большей концентрации усложняется фазовый состав и сужается область существования фазы Al_9FeNi.



А

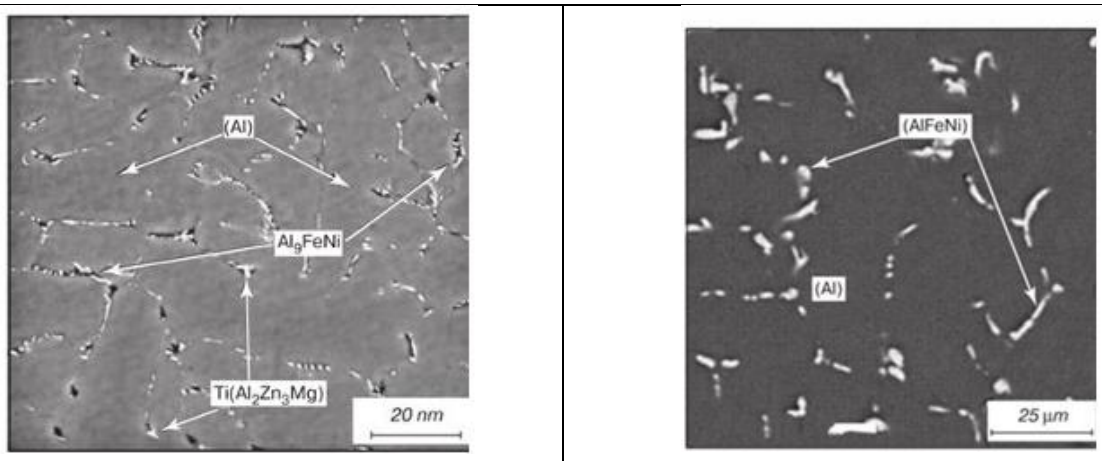


Б

Рисунок 1.6 – Результаты расчета в программе Thermo-Calc: а – проекция поверхности ликвидус в системе Al-Zn-Mg-Ni-Fe при 8%Zn и 4% Mg; б – политермический разрез при 8%Zn, 4% Mg, 1% Ni [23, 46]

На принципах легирования, описанных выше, были разработаны сплавы АЦ7НЖ и AZ6NF (АЦ6Н0,5Ж), которые были включены в новую версию стандарта ГОСТ4784-2019 «Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки». В обоих сплавах примерно одинаковое количество цинка и магния, но при этом разное количество никеля и железа. Последний сплав допускает большее количество железа, вплоть до 0,7%. Таким образом, данный сплав является более совершенным с позиции экономности легирования. При этом, сплав AZ6NF обладает довольно высоким равновесным солидусом: 582˚С. Оба сплава АЦ7НЖ и AZ6NF обладают высокими литейными свойствами и показателем временного сопротивления после термообработки Т6 - около 500 Мпа [46].

Структура сплавов никалинов довольно мелкодисперсна, что позволяет проводить сфероидизацию во время гомогенизационного отжига, а как следствие, подвергать сплавы горячей деформационной обработке. Структура сплава AZ6NF в литом и гомогенизированном состоянии представлена на рисунке 1.7.



А Б

Рисунок 1.7 – Микроструктура сплава AZ6NF: а – после литья; б – после гомогенизационного отжига [132]

Упрочнение твердого раствора цирконием и скандием

В настоящее время известно, что цирконий и скандий могут быть растворимы в твердом растворе в малых количествах. При этом степень пересыщенности твердого раствора довольно заметно меняется при изменении температуры. Вследствие этого, в сплавах, легированных цирконием и скандием в количестве до 0,3% масс., фиксируется пересыщенный твердый раствор при кристаллизации расплава во время литья. Дальнейшая термообработка при температуре 300-400˚С позволяет выделиться наноразмерным частицам Al_3Zr и Al_3Sc (типа L12) из алюминиевого твердого раствора, что способствует дисперсионному твердению сплава. Таким образом, можно сделать вывод, что Zr и Sc позволяют отказаться от закалки на твердый раствор и сразу производить отжиг (старение) как отдельно, так и в комплексе с горячей деформационной обработкой [48].

1.2. Заэвтектические силумины

Заэвтектические силумины с содержанием кремния более 17% обладают особыми свойствами, отличающими их от эвтектических и доэвтектических сплавов алюминиево-кремниевой системы. В частности, заэвтектические сплавы обладают низкой плотностью 2,6-2,7 г/см^3, удовлетворительной прочностью: предел прочности 190-320 МПа; условный предел текучести 155-260 МПа; модуль упругости 75-80 ГПа. В холодном состоянии относительное удлинение не превышает 6%, а относительное сужение 9%. Прочностные характеристики силумины способны сохранять до -70˚С [45].

Для заэвтектических силуминов также характерны высокие литейные свойства, хорошая свариваемость, высокая коррозионная стойкость и низкий термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР).

1.2.1. Фазовый состав, структура и свойства заэвтектических силуминов

К заэвтектическим силуминам относятся поршневые сплавы КС740, АК18, КС741 согласно [50]. Состав данных сплавов приведен в таблице 2.

Таблица 1.2 Химический состав сплавов [50]

Марка сплава	Массовая доля %					
	Основные компоненты					
	Si	Cu	Mg	Mn	Ni	Al
КС740	16-18	1,8-2,4	0,7-1,2	0,6-1	1,1-1,7	Основа
КС741	19-22	1,8-2,4	0,7-1,2	0,6-1	1,1-1,7	
АК18	17-19	0,8-1,5	0,8-1,3	-	0,8-1,3	
Марка сплава	Массовая доля %					
	Примеси					
	Fe	Ti	Zn	Mn	Pb	Sn
КС740	0.5	-	-	-	-	-
КС741	0.5	-	-	-	-	-
АК18	0.5	0.2	0.2	0.2	0.05	0.01

В этих сплавах наблюдается характерная структура, включающая в себя первичные кристаллы кремния, распределённые в эвтектической матрице. Соответственно, чем больше кремния в составе сплава, тем большего размера будут первичные кристаллы (рисунок 2). Они обладают характерной ограненной формой и размером около или более 100 мкм и могут выступать в качестве концентраторов напряжений. Как правило, именно по ним начинается хрупкое разрушение, так как кремниевые кристаллы обладают малым запасом пластичности. В таблице 1.3 представлен фазовый состав вышеописанных силуминов при комнатной температуре. Из данного расчета видно, что в структуре силуминов присутствует довольно высокая доля и других интерметаллидов, которые, как правило, входят в состав многокомпонентной эвтектики и не формируют крупных первичных кристаллов. Но при этом, даже введение в заэвтектические алюминиево-кремниевые сплавы дополнительных эвтектикообразующих компонентов, не приводит к заметному увеличению пластичности. Исходя из этого, можно предположить, что единственным действенным способом повышения деформационной обрабатываемости силуминов является модифицирование структуры с целью

ее измельчения. В работах [51-63] проводились исследования методов модифицирования заэвтектических силуминов.

Таблица 1.3 Фазовый состав заэвтектических силуминов

Сплав	Массовая доля, %					
	Al_3Ni	$Al_5Cu_2Mg_8Si_6$#1	Al_7Cu_4Ni#1	(AlSiMnCu)	Si	Al
КС 740	2.83	3.21	2.65	2.68	15.88	72.73
КС 741	2,83	3,21	2,65	2,68	18,88	69,73
АК18	2,18	3,21	0,68		17,13	76,78

1.2.2. Модифицирование структуры заэвтектических силуминов

Модифицирование малыми добавками

Модифицированием называют процесс изменения структуры сплава путем ввода в расплав добавок, которые измельчают и изменяют морфологию микрозерна без изменения химического состава структурных составляющих сплава [24,30,31].

Образование грубоигольчатой морфологии эвтектики обусловлено условиями кристаллизации. Рост эвтектической колонии начинается с кристаллизации кремния, на котором появляются кристаллы алюминиевого твердого раствора. Таким образом в процессе роста эвтектики твердый раствор обволакивает кремниевую иглу и не дает расти кремниевой фазе в ширину [25,26]. Таким образом, в немодифицированных силуминах появляется грубая структура, которая и определяет свойства сплава. Силумины с такой структурой обладают низкими механическими свойствами и высокой хрупкостью. Именно с целью повышения механических свойств в настоящее время все силумины подвергают модифицированию [24,29].

В зависимости от типа силумина используются различные модификаторы. Для доэвтектических и эвтектических силуминов используют модифицирование солями [24,30,32,33,34]. Модифицирование производится двойным или тройным модификатором, или универсальным флюсом [24,26,33]. В свою очередь модифицирование заэвтектических силуминов традиционно производится фосфором [33], который вводится в расплав в виде лигатуры Cu-P. Также теоретически можно использовать феррофосфор, однако он не нашел применения на производстве из-за того, что железо является вредной примесью в алюминиевых сплавах. Алюминий с фосфором образует нерастворимые частицы, которые выступают в качестве центров кристаллизации. Однако есть и недостатки в использовании фосфора в качестве модификатора для силуминов. Несмотря на то, что в сплаве уменьшается размер кристаллов первичного кремния, наличие фосфора приводит к формированию грубой хрупкой эвтектики. Таким образом, оптимальным модификатором для заэвтектических силуминов с 20, 30 и 40% кремния, является смесь из фосфористой меди, борной кислоты, оксидов железа

и никеля в количестве 0,4 – 2,0 %, 0,1 – 0,15%, 0,2 – 2,0% и 0,2 – 2,0 % от массы расплава соответственно [35,36]. В работе [35] были получены результаты по механическим свойствам сплава Al – 20% Si: предел прочности увеличился с 160 МПа до 169 МПа с одновременным повышением относительного удлинения более чем в 2 раза.

Но при этом, использование большого количества лигатур и химических веществ приводит к усложнению процесса выплавки силуминов. Кроме того, введение оксидов металлов, а также борной кислоты в расплав является довольно сложной технологической операцией. Таким образом, имеет смысл конструировать новые сплавы, избегая использования модификаторов при выплавке.

Ультразвуковая обработка заэвтектических силуминов

В работе [64] проводилось исследование влияния ультразвука на кристаллизацию заэвтектических силуминов при непрерывном литье сплава АК18. Было показано, что использование ультразвуковой обработки совместно с модификатором Fe-P, содержащим 25% фосфора позволяет в слитках диаметром 100 мм получать первичные кристаллы кремния размером до 15-20 мкм. Также в работе [64] было отмечено, что такая обработка позволяет повысить пластичность слитка и обеспечить его горячую деформацию. Далее авторы работы [137] проводили исследование влияния радиально-сдвиговой прокатки на структуру сплава после ультразвукового модифицирования и было показано, что кристаллы продолжают дробиться и измельчаются до 10 мкм. При этом эвтектика также измельчается и приобретает большую дисперсность.

Центробежное литье заэвтектических силуминов

Авторы работы [65] изучали влияние центробежного литья на структуру и свойства заэвтектических силуминов. В работе были выбраны сплавы системы Al-Si-Cu с содержанием железа от 0,7 до 1,1% и марганца около 0,3%. Из них выплавляли трубы с наружным диаметром 320 мм и толщиной стенки 60 мм методом центробежного литья при скорости вращения 300 об/мин. В ходе работы авторами было выявлено, что в структуре отливок наблюдаются полиэдрические эвтектические колонии с грубокристаллическим ободком двух разновидностей [65].

Было показано, что тонкая эвтектика имеет состав [(Al)+(Si)], а грубоигольчатая [(Al)+(Si)+$(Fe,Mn)_3Si_2Al_{15}$. Отмечено, что грубокристаллический ободок образуется по причине срастания и утолщения ветвей дендритов кремния при замедлении роста вследствие уменьшения переохлаждения расплава по фронту кристаллизации. Авторы показали, что центробежное литье

позволяет сделать структуру сплава более дисперсной и показали, что железо образует интерметаллид, который входит в состав тройной эвтектики.

Влияние быстрой кристаллизации на структуру заэвтектических силуминов

Известно, что повышение скорости кристаллизации приводит к повышению дисперсности структуры слитка [66]. В работе [66] проводилось исследование влияния средних (10^2 К/с) и сверхвысоких скоростей (10^5К/с) кристаллизации на структуру силумина с содержанием 16 ат. % кремния. Было показано, что увеличение скорости кристаллизации приводит к увеличению концентрации кремния в ветвях дендритов алюминия сверх равновесного значения. При этом авторы не утверждают возможность растворения кремния в твердом растворе и делают предположение, что кремний может образовывать отдельные кластеры в соединении с алюминием [66]. Авторы показали, что при увеличении скорости кристаллизации возможно подавить рост первичных кристаллов, а также истончить кристаллы эвтектического происхождения.

Модифицирование силуминов электромагнитным полем

В работе [29] рассматривалось влияние постоянного магнитного поля на линейную скорость кристаллизации. Было показано, что с увеличением температуры увеличивается разветвленность кристаллов, а на границе дендритов накапливаются примеси и поры. В свою очередь магнитное поле уменьшает переохлаждение и препятствует развитию дендритной структуры [29]. Суть механизма заключена в том, что поле увеличивает количество центров кристаллизации и уменьшает скорость их роста, что в итоге приводит к измельчению структуры сплава.

Модифицирование заэвтектических силуминов РЗМ

В работах [29] проводили исследования модифицирующего влияния церия и иттрия на структуру заэвтектических силуминов. Было показано, что эти элементы позволяют измельчить структуру сплава и повысить его твердость. Было отмечено, что увеличение микротвердости наблюдается, как у алюминиевого твердого раствора, так и у кристаллов кремния. Также в работе [29] проводились исследования модифицирующего влияния церия и лантан-церия. В результате было показано, что кристаллы первичного кремния и эвтектика измельчаются. Как следствие, в сплаве увеличиваются прочностные свойства в литом состоянии.

Есть работы по изучению влияния Yb (иттербия) на структуру силуминов. Японские ученые в работах [67-68] показали, что иттербий способствует измельчению эвтектического кремния. Но данный эффект наблюдается только при содержании иттербия в диапазоне 0,15%-0,3%.

В работах [69-71] авторы исследовали возможность использования серы в качестве модификатора и эффект был получен. Добавление 0,05%-0,07% серы от массы сплава также позволяет измельчить первичный кремний и положительно повлиять на эвтектику в сплаве.

Модифицирование заэвтектического силумина наночастицами

В настоящее время существуют попытки модифицирования силуминов углеродными наночастицами. Автором работы [29] отмечалось, что эти частицы способны влиять на размер зерна за счет образования карбидов на границах раздела. При этом, автором отмечается в качестве недостатков данного способа загрязнение расплава оксидами, образование несплошностей в слитках и снижение механических свойств. Таким образом, можно сказать, что данный способ довольно противоречивый и сложный ввиду его малой изученности.

1.2.3. Применение заэвтектических силуминов.

В настоящее время заэвтектические силумины нашли применение в автомобильной отрасли в качестве поршневых сплавов в силу их высоких эксплуатационных свойств. Заэвтектические силумины обладают превосходными литейными свойствами, высокой износостойкостью, хорошей теплопроводностью и достаточной теплостойкостью. При этом, к их недостаткам можно отнести низкую технологическую пластичность. Например, в настоящее время из силумина АК18, содержащего 18%Si, изготавливают литые и «кованные поршни». Кованными поршнями принято называть изделия, полученные изотермической штамповкой.

Горячая изотермическая штамповка относится к ресурсосберегающим технологиям обработки металлов давлением и позволяет получать высококачественные заготовки. При этом экономится металл за счет уменьшения количества операций [51]. Для этой технологии важным элементом является нагрев штампа и заготовки до одинаковой требуемой температуры, чтобы исключить вероятность охлаждения металла ниже требуемой для него температуры [51-52]. При изотермической штамповке наблюдается улучшение течения металла и как следствие повышается качество получаемой заготовки, которая становится наиболее близкой по форме к конечному изделию [51]. С середины 20 века горячую изотермическую штамповку применяют для изготовления точных деталей из алюминиевых и титановых сплавов. На основании особенностей технологии выстроилась и сфера применения данной технологии [51-55]. В частности, вышеописанная технология применяется для сплавов, которые: 1) обладают малой пластичностью и не поддаются иным видам обработки давлением; 2) для деталей, которые имеют в своей конструкции элементы малой толщины; 3) в случае, если требуется повышенная точность к конечному изделию. В зависимости от обрабатываемого материала и температуры различают

низкотемпературную штамповку при температуре ниже 550°С и высокотемпературную, соответственно [51-52] [56-62].

Но есть ряд нюансов при использовании технологии изотермической штамповки. В частности, это скорость производства в сравнении с объемной горячей штамповкой в открытых штампах. Соответственно, при прочих равных, конечное изделие, изготовленное методом объемной горячей штамповки, будет дешевле.

В настоящее время методом изотермической штамповки изготавливают поршни ДВС из заэвтектического алюминиевого сплава АК18 (FM180).

Технология изготовления поршней изотермической штамповкой является наиболее сложным и трудоемким процессом, заготовку получают из прутка алюминиевого сплава путем выдавливания при постоянной температуре 450°С [63]. Далее снимают несколько слоев металла для обеспечения упрочнения заготовки, после чего получившийся прут металла укладывают в матрицу, разогревают до 485°С и сдавливают гидропрессом с усилием 250 тонн, выдавливая внутренний контур поршня. После пластической деформации внутренняя часть поршня упрочняется, что дает повышение механических свойств за счет образования текстуры в сплаве. Зерна и дендриты вытягиваются в направлении прессования, тем самым упрочняя материал и повышая его износостойкость [63].

Кованные поршни в настоящее время применяются реже литых из-за высокой стоимости первых. Хотя кованный поршень выдерживает усилие на разрыв на 40% больше, усилие на изгиб на 30% больше, а термическая устойчивость повышается в 5 раз [63].

1.3. Сплавы системы Al-Ca

Система Al-Ca исследовалась в ряде работ [82-103]. Данная система является классической эвтектической системой с образованием химического соединения. Кальций обладает крайне малой растворимостью в алюминии и в сплавах образует эвтектику [(Al)+Al_4Ca]. Эвтектическая точка определена при температуре 617˚С при содержании кальция 7,6% (атомарных) [90]. Плотность алюминиево-кальциевых сплавов понижается линейно при повышении концентрации кальция.

В работе [90] проводилось исследование влияния интенсивной пластической деформации (ИПД) на фазу Al_4Ca. В качестве метода ИПД выступало кручение под высоким давлением (КВД) на наковальне Бриджмена образцов из сплава Al-18%Ca (рисунок 6). В данном сплаве содержится более 66% интерметаллидной фазы Al_4Ca. Деформационная обработка осуществлялась при комнатной температуре. В результате эксперимента авторы работы [90] получили

деформированные образцы без разрушений и с меньшей пористостью, чем в литом состоянии. После КВД интерметаллиды раздробились и приобрели размеры не более 50 нм. При этом они равномерно распределились по объему сплава (рисунок 1.8).

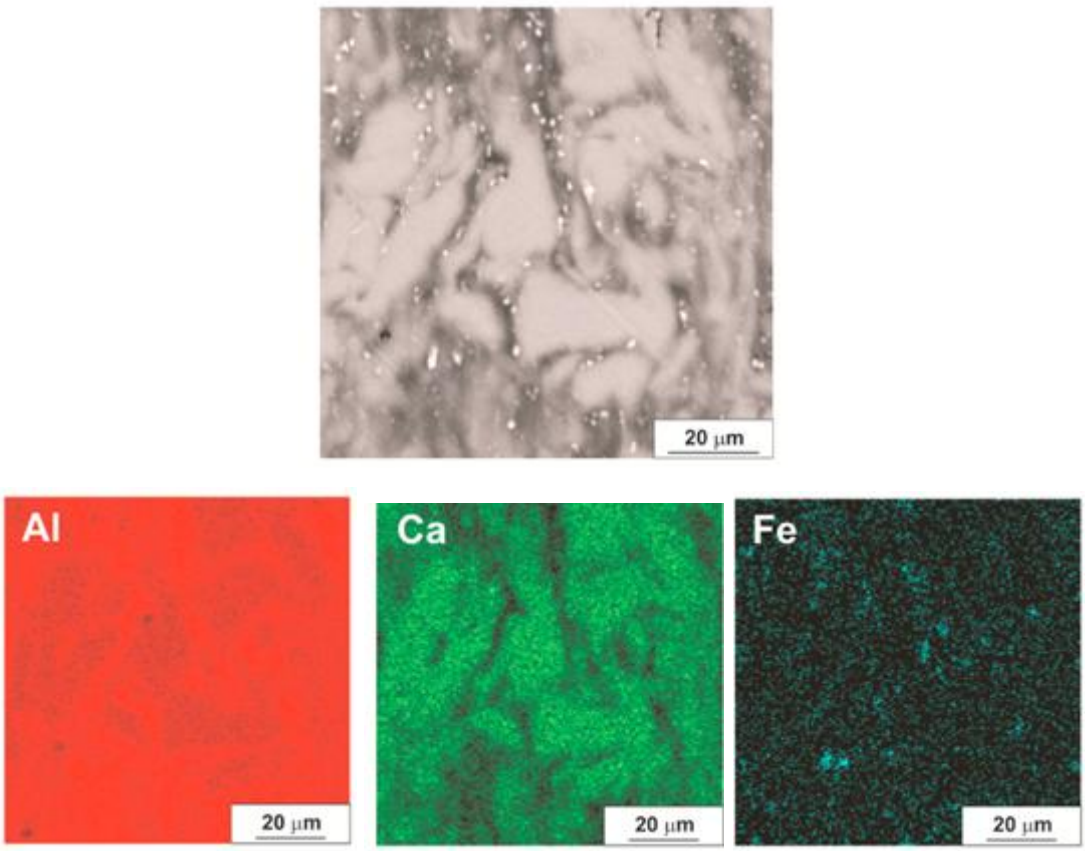


Рисунок 1.8 - Структура и карты распределения химических элементов в сплаве Al-18Ca после интенсивной пластической деформации [90].

На сегодняшний день на базе Al-Ca системы создано довольно большое количество различных сплавов, в том числе на базе тройных и более многокомпонентных систем легирования [91-103]. В этих работах показано, что интерметаллид Al_4Ca имеет высокую пластичность при повышенных температурах и ИПД, содержащие его сплавы можно подвергать деформационной обработке по различным технологическим режимам. При этом кальций позволяет улучшить литейные свойства сплавов за счет образования большого количества эвтектики.

В контексте диссертации кальций рассматривается в качестве одного из основных легирующих компонентов заэвтектического сплава с высокими технологическими свойствами при литье и деформационной обработке.

Помимо этого, в работе [89] было отмечено, что у сплава Al-18%Ca термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) составил $13{,}8 \times 10^{-6}$ град$^{-1}$ при (ΔT 20-100˚C). Такие

показатели ТКЛР довольно интересны и стоят внимания при создании новых сплавов. В частности известно, что среди марочных алюминиевых сплавов самый низкий ТКЛР именно у заэвтектических силуминов.

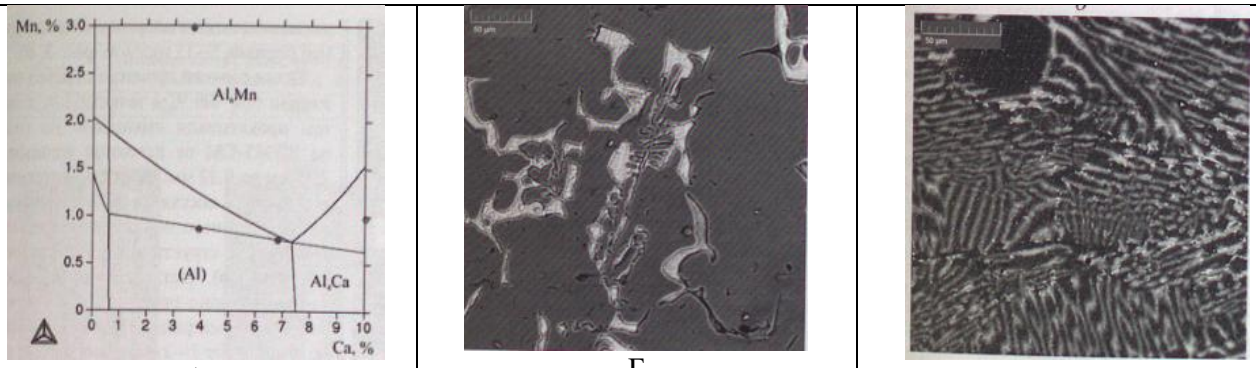
При этом в работах [103-108] установлено, что в системе Al-Si подобные показатели ТКЛР наблюдаются у сплавов с содержанием кремния 35-36%.

Таким образом можно предположить, что кальций является перспективным компонентом для создания заэвтектичеких сплавов типа «естественный композит» [90-108]. При исследовании тройных систем Al-Ca-X (где X – это Cu, Mg, Zn, Mn, Ni и др.) [109] была установлена перспективность системы Al-Ca-Mn. В сплавах на ее основе наиболее тонкая структура эвтектики, а также образуется тройной интерметаллид AlCaMn, имеющий компактную форму и малые размеры (не более 30 мкм). Такие параметры структуры могут обеспечить высокий комплекс свойств сплавов в заэвтектической области.

1.4. Сплавы системы Al-Ca-Mn-(Fe)

В работе [109] проводились исследования сплавов системы Al-Ca-Mn. Авторы изучали влияние марганца на структуру сплавов. В работе исследовали, как сплавы доэвтектической, так и заэвтектических областей. Было показано, что марганец позволяет получить более мелкодисперсную эвтектику, в сравнении со сплавами двойной системы Al-Ca. В ходе исследования также было замечено, что в структуре заэвтектического сплава Al-10Ca-1Mn наблюдаются два вида кристаллов. Одни кристаллы соответствуют фазе Al_6Mn, а другие фазе $Al_{10}CaMn_2$, которая была изучена в работе [12]. В работе [109] был сделан упор на исследование доэвтектического сплава Al-4Ca-1Mn по причине того, что в данном сплаве отсутствуют первичные кристаллы и можно исследовать деформационную пластичность эвтектики. Было показано, что эвтектические колонии склонны к сфероидизации при температуре 500˚С и после этого эвтектика приобретает довольно благоприятную морфологию, которая не препятствует прохождению, как горячей, так и холодной продольной прокатке.[109]. Таким образом в работе [109] было установлено, что в заэвтектическом сплаве Al-10Ca-1Mn присутствуют два вида первичных кристаллов, которые могут обладать различными механическими свойствами. А в доэвтектическом сплаве Al-4Ca-1Mn наблюдается повышенная пластичность эвтектики. После холодной прокатки ХП листы испытывали методом одноосного растяжения и было определено, что прочностные характеристики сплава Al-4Ca-1Mn в деформированном состоянии находится на уровне марочных сплавов АМц, АМг2 и АМг3 [109].

Также в работе производилось сравнение литейных свойств сплавов Al-7Ca-1Mn и АК7 методами литья в пробу «арфа» и U образную пробу. Было показано, что жидкотекучесть сплава Al-7Ca-1Mn выше, чем у силумина, а горячеломкость обоих сплавов не отличается и находится на достаточно высоком уровне [109].

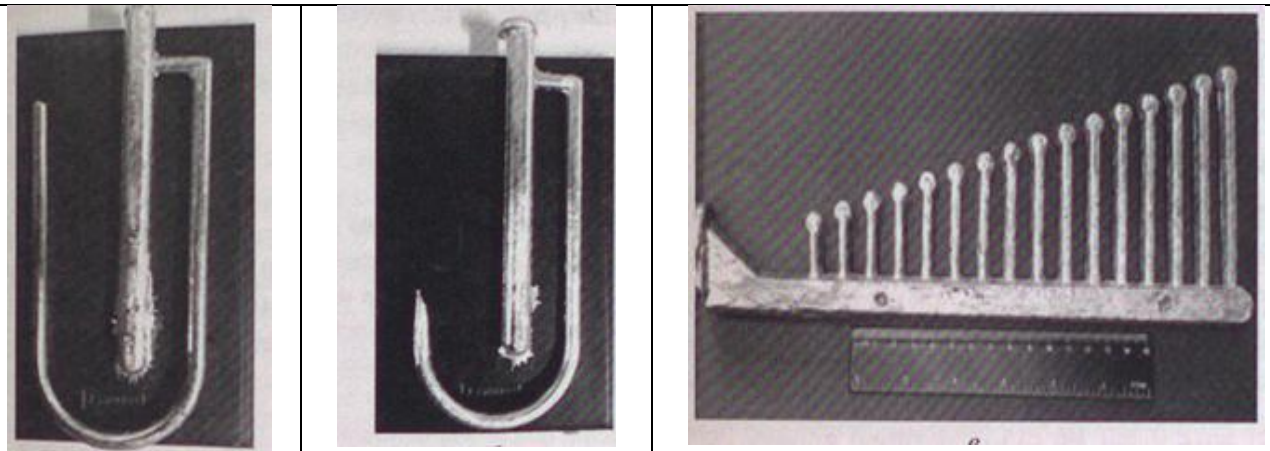


А Б в

Рисунок 1.9 - а – Проекция поверхности ликвидуса и солидуса системы Al-Ca-Mn; б – структура литого сплава Al-4Ca в графитовую изложницу 1000х, в – структура литого сплава Al-4Ca-1Mn в графитовую изложницу 1000х [111]

а б в

Рисунок 1.10 - Структура сплавов в отожженном состоянии: Al-4Ca-1Mn; Al-4Ca-3Mn; Al-10Ca-1Mn [111]



а Б в

Рисунок 1.11 - Литейные свойства: а – U- образная проба сплава Al-7Ca-1Mn; б – U- образная проба сплава Al-7Si; в – проба «арфа» на горячеломкость обоих сплавов выглядит одинаковая [111]

Также есть исследования, посвященные сплавам системы Al-Ca-Mn-(Fe), где железо рассматривается, как вредная примесь, которая может формировать интерметаллиды неблагоприятной морфологии. В работе [104] было показано, что железо растворяется в фазе Al_6Mn и не образовывает самостоятельных первичных кристаллов игольчатой морфологии. Таким образом было предположено, что систему Al-Ca-Mn можно рассматривать в качестве перспективной системы для построения новых заэвтектических сплавов, как с позиции получения мелкодисперсной структуры, которая будет обладать достаточным запасом технологической пластичности, так и с позиции использования вторичного алюминиевого сырья, так как алюминиево-марганцевые интерметаллиды способны растворять в себе железо и как следствие препятствовать образованию грубых железистых фаз игольчатой морфологии.

1.5. Сплавы системы Al-Ni

Сплавы Al–Ni нашли широкое применение в качестве конструкционных материалов благодаря их низкой плотности, хорошим литейным свойствам и высокой электро- и теплопроводности [1, 2].

Поскольку фаза Al3Ni является основным интерметаллическим соединением в сплавах Al–Ni, а ее морфология оказывает значительное влияние на прочность и эксплуатационные характеристики литейных изделий [3, 4], первичная фаза Al3Ni в сплавах Al–Ni была тщательно изучена.

При этом в системе Al-Ni присутствуют и другие фазы. Помимо фазы Al_3Ni в сплавах системы Al-Ni образуются соединения: Al_3Ni_2, AlNi (□□), $AlNi_3$ (□□), Al_3Ni_5.

Из них только соединение Al_3Ni имеет постоянный состав, остальные соединения находятся в области гомогенности [1,12,110]. В равновесии с алюминиевым твердым раствором находится только одно соединение Al_3Ni, имеющее орторомбическую решетку.

Диаграмма состояния двойной системы Al-Ni представлена на рисунке 1.12.

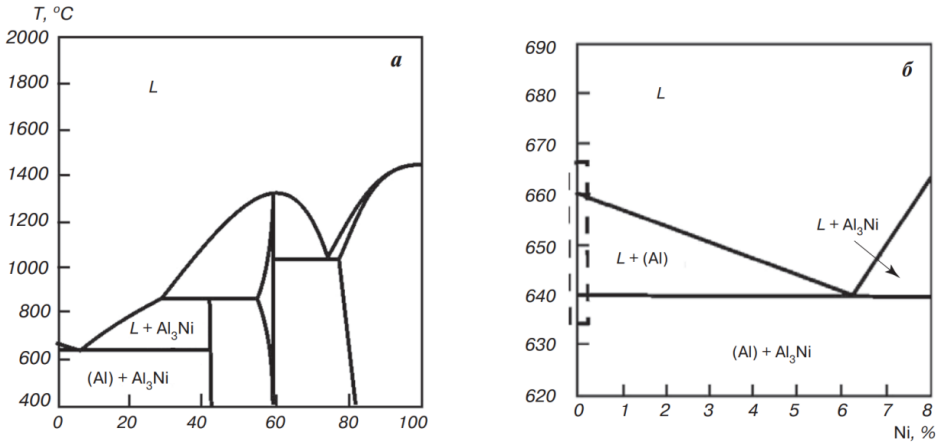


Рисунок 1.12 - Диаграмма состояния Al-Ni [1].

Со стороны Al наблюдается эвтектическое превращение L→ Al + Al_3Ni при температуре 640°С, а концентрация эвтектической точки 6%(мас.) никеля [37, 111]. Предельная растворимость никеля незначительна и составляет 0,006% при 527°С [1].

Имеется область гомогенности соединения Al3Ni2 (59,2 % никеля), расположенная в интервале 55–60 % никеля. Решетка фазы Al_3Ni_2 гексагональная (пространственная группа P3ml) с параметрами а = 0,4036 нм, с = 0,490 нм [1, 12, 110, 112–115]. Плотность фазы растет линейно до значения 2,710 г/см^3, соответствующего 0,58 % никеля [1].

Температурный коэффициент линейного расширения понижается. При 20 % никеля в интервале температур 27–127˚С он равен $18\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$, а в интервале 27–327˚С — $9{,}5\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$. Усадка при кристаллизации также уменьшается линейно, в результате при 15 % никеля она падает до ~1% [1].

Поверхностное натяжение алюминия изменяется несущественно. Никель не оказывает ощутимого влияния на теплопроводность алюминия. Удельное электросопротивление сплавов растет линейно примерно до 2,74·10–8 Ом·м, отвечая пределу растворимости (0,04 % никеля), затем темп роста намного замедляется и □ = 3·10–8 Ом·м при 1 % никеля [1].

Максимум электросопротивления соответствует эвтектическому составу. Электросопротивление сплава при высоких температурах и в жидком состоянии растет по мере роста концентрации никеля. Для сплава с 6 % никеля у точки плавления оно составляет в твердом и жидком состояниях соответственно 18·10–8 и 30·10–8 Ом·м. Никель является слабым модификатором алюминия, так как он в основном тормозит рост зерен, чем способствует их зарождению; для зарождения алюминия в фазе Al3 Ni необходимо переохлаждение на 5–10 о С [1].

Кроме всего вышеизложенного никель в алюминиевых сплавах позволяет связать железо в никельсодержащую фазу Al_9FeNi, тем самым нивелируя образование хрупкой фазы игольчатой морфологии состава Al_3Fe [1,115]. В системе Al-Fe-Ni в равновесии с алюминиевым твердом раствором находятся три фазы Al_3Fe, Al_3Ni и Al_9FeNi. Фаза Al_9FeNi образуется по перетектической реакции L+Al_3Fe+Al_3Ni →Al_9FeNi (Т = 649–650,2 о С; 1,7 % Fe, 1,7 % Ni) и L → (Al) + Al_3Ni + Al_9FeNi (Т = 638–640 о С; 0,2–0,3 % Fe, 6,5 % Ni). [1]

В настоящее время создание сплавов типа «естественный композит» на основе алюминиево-никелевой эвтектики является довольно перспективным направлением [116-120]. Особенно интересно использовать никель в качестве легирующего компонента для более сложных систем, например тройной системы Al-Ca-Ni. В работе [121] было показано, что заэвтектические сплавы системы Al-Ca-Ni в своей структуре имеют интерметаллид Al_9NiCa, который образуется по перетектической реакции L+Al_3Ni→ Al_9NiCa в виде первичных кристаллов и интерметаллидов эвтектического происхождения, входящих в состав эвтектики

[(Al)+Al_4Ca+Al_9NiCa]. Первичная фаза Al_9NiCa имеет ограненную, приближенную к сферической форму, с размерностью менее 100 мкм, что может предполагать высокую пластичность сплавов в силу отсутствия концентраторов напряжений по границам раздела фаз.

Также в работе [121] было отмечено, что эвтектика сплавов на базе системы Al-Ca-Ni обладает высокой дисперсностью, что в свою очередь можно наблюдать на рисунке 1.13. Исходя из этого также можно предположить высокий запас пластичности данной структурной составляющей.

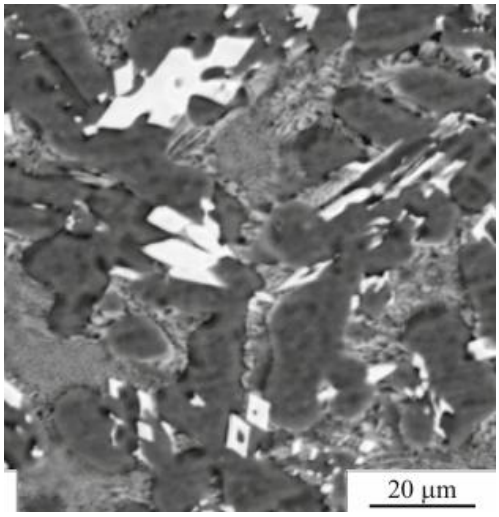


Рисунок 1.13 - Микроструктура сплава Al-4Ca-8Ni (светлые кристаллы – фаза Al_9NiCa) [121]

Выводы по главе 1

В ходе литературного обзора были сделаны следующие выводы:

1. Заэвтектические сплавы системы Al-Si обладают уникальным сочетанием физико-механических свойств, которые редко встречаются у матричных сплавов. В частности, они обладают пониженным ТКЛР, повышенной износостойкостью и жаропрочностью. Но измельчение их структуры для повышения пластичности требует применения дополнительных технологических приёмов: модифицирование расплава, применение ультразвука, наложение электрического поля в процессе кристаллизации, дополнительная деформационная обработка и др. В то время как сплавы систем Al-Ca и Al-Ni имеют высокодисперсную структуру при литье без использования модифицирования.

2. Перспективным научным направлением является создание заэвтектических сплавов в структуре которых содержатся первичные кристаллы интерметаллидных фаз, имеющие малые размеры (не более 30-40 мкм), компактную форму и равномерно распределенные на фоне тонкодифференцированных эвтектик разного уровня дисперсности [122].

3. Исходя из обзора статей можно предположить, что алюминиево-кальциевые сплавы на основе тройных и четверных систем, содержащие Mn, Ni, Fe и др. могут быть перспективными «естественными композитами». Эти компоненты образуют с алюминием и кальцием тройные интерметаллиды компактной формы и малого размера, которые при повышенных температурах могут проявлять высокие пластические свойства и обеспечивать возможность деформирования с высокими степенями обжатия.

4. Перспективным направлением также является возможность рециклинга за счет использования вторичного сырья с повышенным содержанием железа. Это связано с образованием в системах Al-Ca-Fe и Al-Ca-Si тройных интерметаллидов $Al_{10}CaFe_2$ и Al_2CaSi_2 компактной морфологии, малых размеров и входящих в состав сложных многофазных эвтектик.

5. Для повышения прочности разрабатываемых заэвтектических сплавов следует использовать традиционные упрочнители алюминиевой матрицы (Zn, Mg, Cu), которые обеспечивают дисперсионное твердение в процессе закалки и старения, а также Zr и Sc, которые могут обеспечить упрочнение без использования закалки.

Глава 2. Материалы и методы исследования

2.1. Расчетные методы

В работе все исследуемые системы легирования рассчитывались с применением ПО Thermo-Calc. С помощью данной программы производился расчет поверхностей ликвидуса, политермических разрезов, а также построение кривых неравновесной кристаллизации сплавов с применением модели Sheil-Guliver. Возможности данного ПО позволяют прогнозировать образование неравновесных эвтектик в сплавах, а также проводить расчет многокомпонентных систем. [105]

2.2. Экспериментальные методы.

С целью подтверждения данных расчетным путем, требовалось проведение экспериментов. В ходе работы исследовались системы сплавов Al-Ca-Mn, Al-Ca-Ni и Al-Ca-Mn-Ni в заэвтектической области, а также дополнительное легирование отобранных сплавов Fe и Si с целью моделирования условий изготовления сплавов на базе вторичного сырья. Помимо этого, проводились исследования возможности легирования сплавов элементами: Zn,Mg,Cu,Sc с целью упрочнения алюминиевого твердого раствора в экспериментальных сплавах.

2.3. Объекты исследования

В таблицах 2.1–2.5 представлены экспериментальные сплавы

Таблица 2.1 - Сплавы системы Al-Ca-Mn

№	Ca, масс.%	Mn, масс.%	Al масс.%
1	3	2	Основа
2	4	4	Основа
3	8	0,5	Основа
4	8	1	Основа
5	8	1,5	Основа
6	8	2	Основа
7	8	2,5	Основа
8	8	3	Основа
9	8	4	Основа
10	10	0	Основа
11	10	1,5	Основа
12	10	2,5	Основа
13	10	4	Основа

Таблица 2.2 Сплавы системы Al-Ca-Mn-(Fe,Si)

№	Ca, масс.%	Mn, масс.%	Fe, масс.%	Si, масс.%	Al, масс.%
1	8	2	1,0	-	Основа
2	8	2	0,5	-	Основа
3	8	2	0,3	-	Основа
4	8	2	-	0,5	Основа
5	8	2	-	0,3	Основа
6	8	2	-	-	Основа

Таблица 2.3 - Сплавы системы Al-Ca-Mn-Ni

№	Ca, масс.%	Mn, масс.%	Ni, масс.%	Al, масс.%
1	8	2	0,5	Основа
2	8	2	1,0	Основа
3	8	2	2,0	Основа
4	8	2	3,0	Основа
5	8	2	4,0	Основа

Таблица 2.4 - Сплавы систем Al-Ca-Mn-Ni-(Cu, Zn, Mg, Sc)

№	Ca, масс.%	Mn, масс.%	Ni, масс.%	Cu, масс.%	Zn, масс.%	Mg, масс.%	Sc, масс.%	Al, масс.%
1	8	2	1	4	-	-	-	Основа
2	8	2	1	-	4	-	-	Основа
3	8	2	1	-	-	1	-	Основа
4	8	2	1	2	-	-	-	Основа
5	8	2	1	-	2	-	-	Основа
6	8	2	1	-	-	0,5	-	Основа
7	8	2	1	3	-	1	-	Основа
8	8	2	1	-	4	1	-	Основа
9	8	2	1	-	-	-	0.3	Основа

Таблица 2.5 – Сплав системы Al-Ca-Mn-Ni-Fe-Zr

№	Ca	Mn	Ni	Fe	Zr	Al
1	8	2	1	0.3	0.3	основа

2.2. Плавка и литье экспериментальных сплавов.

2.2.1. Литье в графитовую изложницу

Плавка осуществлялась в электропечах сопротивления, представленных на рисунке 2.1. В качестве легирующих компонентов использовались чистый алюминий А99, металлический кальций, чистые цинк, кремний и магний. Остальные элементы вводили в виде лигатур Al-20%Mn, Al-20%Ni, Al-2%Sc, Al-15%Zr. При температуре 830°С вводили лигатуры и чистые компоненты в расплав. Затем производилась выдержка 10 минут, после чего снимался шлак и производилась заливка. Литье осуществлялось в изложницы размерностью 10х20х180 мм^3 и 15х30х200 мм^3 [123].

а

б

Рисунок 2.1 - а – Индукционная печь Graficarbo; б – графитовая изложница 15х30х200 мм.

2.2.2. Изготовление отливок методом центробежного литья

В ходе работы был применен полупромышленный метод литья кольцевых отливок методом центробежного литья на базе ИМЕТ РАН. Суть центробежного литья заключена в том, что сплав нагретый до 760-780˚С, через подогретую линейную систему попадает на вращающуюся изложницу, скорость вращения которой составляет 500 об/мин. Под действием

центробежной силы расплав прижимается к внешней стенке и послойно наращивается, увеличивая толщину заготовки [106]. Внешний вид оборудования представлен на рисунке 2.2.

Рисунок 2.2 - Установка центробежного литья [106]

2.2.3. Методика литья в Электромагнитный кристаллизатор

В работе производили отливку в электромагнитном кристаллизаторе сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.3Fe-0.3Zr. Суть методики заключена в том, что во время процесса литья металл подается в высокочастотный индуктор, который создает высокочастотное электромагнитное поле, препятствующее растеканию расплава. Далее кристаллизация происходит под прямым действием охлаждающей жидкости, чем достигается высокая скорость охлаждения (до 1000-10000 К/с). Соответственно такая высокая скорость охлаждения обеспечивает формирование мелкодисперсной структуры [107]. В данной работе изготавливали ЭМК прутки диаметром 13мм на установке, показанной на рисунках 2.3 -2.4

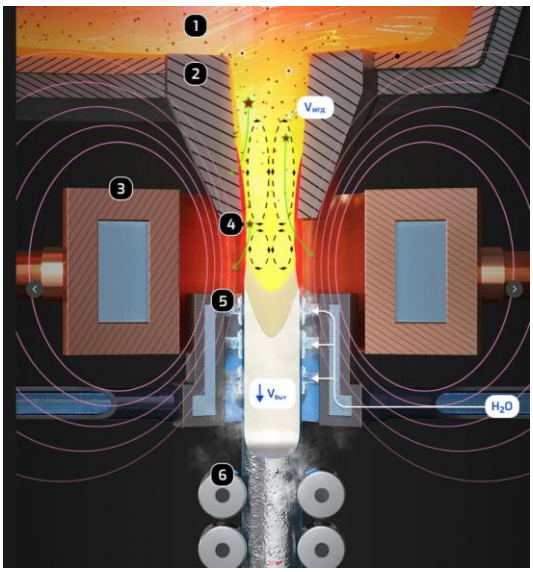


Рисунок 2.3 - Схема электромагнитного кристаллизатора

А б в

Рисунок 2.4 - а – Общий виде литейной установки с электромагнитным кристаллизатором; б – индуктор; в – согласующий контур [108]

2.3. Методика пробоподготовки

Изображения структур сплавов, а также химический анализ проводился на сканирующем электронном микроскопе с МРСА приставкой. С этой целью изготавливались шлифы. Суть методики заключается в том, чтобы небольшой отпил слитка отполировать до зеркального блеска. Для этого использовалась ленточная пила и шлифовальная машина saphir 360 (рисунок 2.5). В ходе работы использовались абразивы с гритностью: 320, 600, 1200, 2500 и полировальный ветошный круг с суспензией и мылом [123].

а б

Рисунок 2.5 – а - ленточная пила; б - шлифовальная машина saphir 360

2.4. Методика измерения электропроводности

С целью проведения замера УЭП (удельной электропроводности) использовался вихретоковый структуроскоп ВЭ-26НП (рисунок 2.6)

Рисунок 2.6 - Вихретоковый структуроскоп ВЭ - 26НП

Структуроскоп ВЭ-26НП требует выдержки и прогрева в помещении, в котором производится эксперимент. Таким образом требуется, чтобы образцы с прибором находились в одном помещении в течение 30 минут. После запуска требуется порядка 15 минут для прогрева структуроскопа, после чего можно приступать к работе, предварительно произведя калибровку прибора. Замер электропроводности производился по всей длине слитка или деформированных полуфабрикатов. В результате вычислялось среднее арифметическое из пяти замеров [123].

2.5. Методика измерения твердости по методу Виккерса

В ходе работы также требовалось проведение замеров твердости полученных образцов. С этой целью использовался универсальный твердомер Metkon Duroline MH-6 (рисунок 2.7). Нагрузка выставлялась равной (P=10H или 1Кгс) и время выдержки 5 секунд. Подготовленный образец с финишем на 2500 грит подвергался 5 замерам. По результатам 5 измерений вычислялось среднее арифметическое значение твердости [123].

Рисунок 2.7 - Твердомер Metkon Duroline MH-6

2.6. Методика проведения горячей прокатки

Горячая прокатка осуществлялась на станах ДУО 210 и ДУО 260. Прокатка осуществлялась с обжатиями по 10% до высоты 2 мм при температуре 450°С. Задача состояла в определении возможности производства деформированных полуфабрикатов из экспериментальных сплавов. Станы представлены на рисунке 2.8

а

б

Рисунок 2.8 - Станы горячей прокатки: а – ДУО 210; б – ДУО 260

2.7. Методика прямого прессования

В ходе эксперимента проводилось прессование слитков диаметром 60 мм цилиндрической формы в прессованный образец диаметром 40 мм. Слиток прессовался на гидравлическом прессе с максимальным усилием 450 тонн. Температура начала прессования экспериментального сплава составляла 450˚С. На рисунке 2.9 представлен внешний вид гидравлического пресса [123].

Рисунок 2.9 - Гидравлический пресс с максимальным усилием 450 тонн

2.8. Методика деформационной обработки по схеме CONFORM

В ходе работы ЭМК прутки диаметром 13мм подвергались экструдированию методом CONFORM в проволоку диаметром 3,75мм. Суть процесса непрерывного прессования CONFORM заключена в том, что данный способ основан на принципах скоростного прессования с содействием активных сил трения и равноканального углового прессования [109-113]. Реализация процесса прессования происходит по следующей схеме. Прутковая заготовка открытый зазор между башмаком и колесом. Далее под воздействием сил трения заготовка проталкивается в камеру прессования и упирается в упор и матрицу [109]. Перед матрицей заготовка подвергается интенсивной пластической деформации и по мере поворота колеса усилия, прилагаемые к заготовке, увеличиваются и достигают достаточной величины для прохождения заготовки через матрицу. Особенностью CONFORM является то, что для прохождения данного процесса не требуется нагрев заготовки по причине того, что материал

разогревается сам в процессе прессования [109-114]. На рисунке 2.10 представлена одна из схем реализации процесса CONFORM.

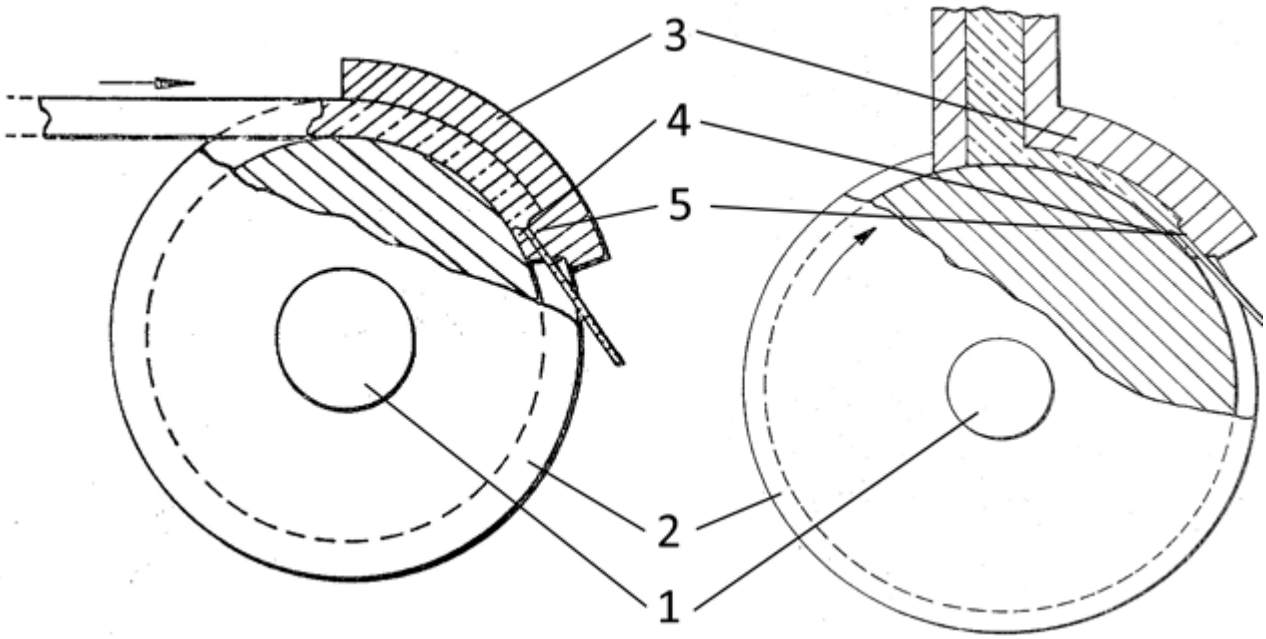


Рисунок 2.10 Схема реализации процесса CONFORM [115]

2.9. Термическая обработка и термоанализ

2.9.1. Термическая обработка

Термическая обработка осуществлялась в муфельных печах Snol 8,2/1100, представленных на рисунке 2.11. В ходе эксперимента проводили сфероидизирующий отжиг по режиму: (550˚С 3 часа), также осуществлялись ступенчатые отжиги сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.3Sc с целью выяснения температуры максимального дисперсионного твердения данного сплава [123].

Рисунок 2.11 - Муфельная печь SNOL 8,2/1100

2.9.2. Термический анализ

В ходе работы применяли два метода термического анализа. Первый и самый простой- метод прямого термоанализа. Суть данного метода заключается в том, что сплав расплавляют в плавильной печи, вводят термопару в расплав и с помощью пишущего термометра снимают кривые охлаждения при медленном охлаждении с печью со скоростью 4К/с и кривую нагрева снимают со скоростью расплавления сплава в печи. Для этой цели использовался термометр АКТАКОМ АТТ-2006 с термопарой (рисунок 2.12 а).

Также применялась дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) на оборудовании Setaram Labsys DSC 1600 (рисунок 2.12 б). Целью термоанализа являлось установление характерных точек на кривой охлаждения и нагрева, которые показывают прохождение эвтектических и перетектических реакций в системе.

А Б

Рисунок 2.12 а – Термометр АКТАКОМ АТТ-2006, б – дифференциальный калориметр Setaram Labsys DSC 1600

2.10. Методики исследования микроструктуры

Исследования микроструктуры сплавов производились методами сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа Tescan Vega 8, который также позволяет производить микрорентгеновый спектральный анализ (МРСА). Помимо этого, в работе использовалась оптическая микроскопия, которая более доступна для анализа структуры. Для исследований применялся оптический микроскоп Olympus GX51. Помимо этого для определения точной стехиометрии фаз неизвестного состава использовался метод рентгенофазового анализа. На рисунке 2.13 представлено экспериментальное оборудование [123].

А б в

Рисунок 2.13 - а – Оптический микроскоп Olympus GX51; б – СЭМ Tescan Vega 8; Рентгенофазовый дифрактометр ДРОН-4

2.11. Методика определения механических свойств методом одноосного растяжения

Испытания на одноосное растяжение проводились согласно ГОСТ 1497-84. С целью проведения испытаний были изготовлены гостовские образцы, вырезанные из проката. Были удалены поверхностные дефекты, появившиеся при резке металла и далее проведены испытания. Испытания проводились на разрывной машине Zwick/Roell Z250 (рисунок 2.14).

Рисунок 2.14 - Испытательная машина на одноосное растяжение Zwick/Roell Z250

2.12. Определение литейных свойств

2.12.1. Испытания на жидкотекучесть

Испытание на жидкотекучесть - необходимый вид исследований, который позволяет понять способность сплава заполнять литейные формы без разрушений.

В данной работе для сплавов АК18 и Al-8Ca-2Mn-1Ni проводили данное испытание методом заливки расплава в U-образную пробу (рисунок 2.15).

Рисунок 2.15 - U-образная проба

2.12.2. Испытания на горячеломкость

С помощью испытаний на горячеломкость можно установить склонность сплава к горячему растрескиванию. Суть эксперимента заключается в разливке расплава в карандашные пробы, где карандаши имеют разный диаметр. В частности сплавы АК18 и Al-8Ca-2Mn-1Ni заливали в карандашные пробы диаметром 3, 4, 6, 8 мм. Соответственно, чем в меньший диаметр карандаша сплав залился без разрушений, тем выше его стойкость к образованию горячих трещин. На рисунке 16 показана карандашная проба.

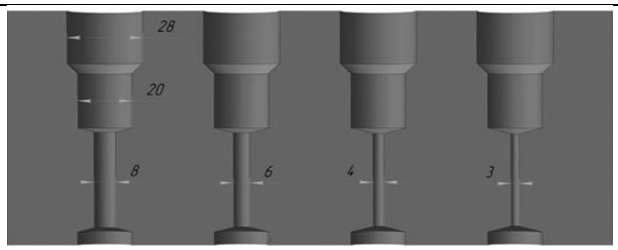


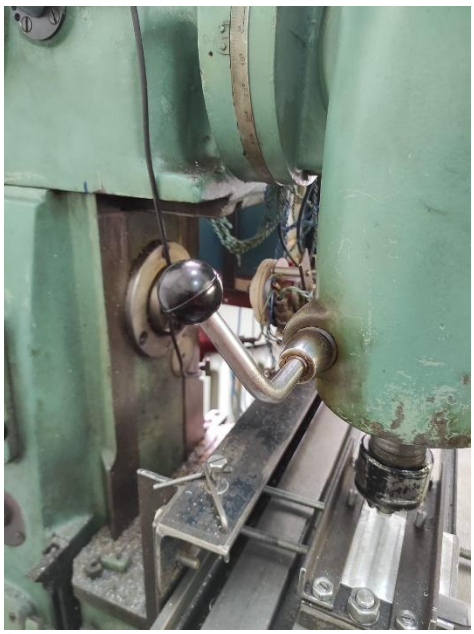
Рисунок 2.16 - Карандашная проба с диаметрами: 8, 6, 4, 3 мм соответственно

2.13. Методика сварки трением с перемешиванием (СТП)

Листовые образцы сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni сваривали методом сварки трением с перемешиванием. Сварка осуществлялась на установке «Accustir 1004 GTC». Технологический режим сварки соответствовал режиму, подходящему для большинства алюминиевых сплавов:

скорость подачи 25 мм/мин., скорость вращения инструмента 1800 об./мин., средняя температура в области шва около 350°С. На рисунке 2.17 представлен процесс сварки.

А



б

В

г

Рис 2.17 – Сварка трением с перемешиванием (СТП) ГП образцов из сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni

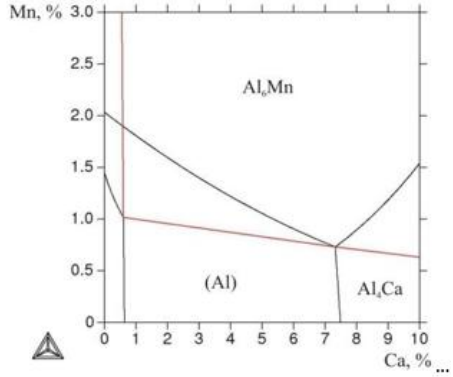
Глава 3. Фазовый состав и структура заэвтектических сплавов систем Al-Ca-Mn и Al-Ca-Mn-Ni

Исходя из литературного обзора можно сделать вывод, что сплавы двух тройных систем Al-Ca-Mn и Al-Ca-Ni обладают уникальным сочетанием свойств из-за высокой дисперсности эвтектик. В частности показано, что сплавы данных систем обладают хорошими литейными свойствами, а также способностью деформироваться с высокими степенями обжатия при горячей прокатке. Кроме того, были обнаружены компактные тройные соединения AlCaMn и AlCaNi, что предполагает наличие благоприятной структуры в заэвтектических сплавах. Таким образом, для разработки заэвтектических сплавов были выбраны системы Al-Ca-Mn и Al-Ca-Mn-Ni.

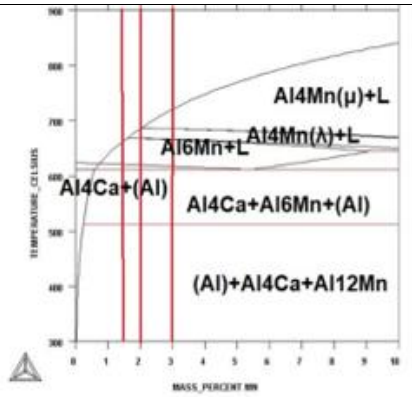
3.1. Расчет фазового состава сплавов и построение фрагментов диаграмм состояния Al-Ca-Mn и Al-Ca-Mn-Ni

3.1.1. Сплавы системы Al-Ca-Mn

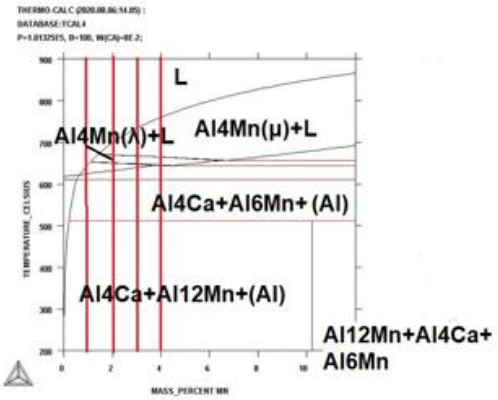
С помощью ПО Thermo-calc (алюминиевые базы TCAL4 и TTAL5) были построены проекция поверхности ликвидус и политермические разрезы системы Al-Ca-Mn. Также были рассчитаны кривые охлаждения при неравновесной кристаллизации с применением модели Gulliver-Sheil. На рисунке 3.1 представлена проекция ликвидус тройной системы Al-Ca-Mn, из которой следует, что в области алюминиевого угла протекает тройная эвтектическая реакция с участием алюминиевого твердого раствора и интерметаллидов Al_4Ca и Al_6Mn. Сплавы выбирали таким образом, чтобы они попадали в области первичной кристаллизации интерметаллидов Al_4Ca и Al_6Mn (Рис.3.1, табл.2.1). Согласно политермическим разрезам большинство экспериментальных сплавов кристаллизуются в области тройной эвтектики [(Al)+Al_4Ca+$Al_{12}Mn$]. Экспериментальные сплавы кристаллизуются в заэвтектической области с появления фазы Al_6Mn (согласно расчетным данным), так как фаза Al_4Mn в условиях реальных скоростей охлаждения (10°C/c) не фиксируется. В таблице 3.1 представлены расчетные критические температуры и фазовый состав при комнатной температуре экспериментальных сплавов системы Al-Ca-Mn. Некоторые сплавы, имеющие в составе от 30 до 40% в сумме первичных и эвтектических интерметаллидов (Al-6Ca-1.5Mn, Al-6Ca-2Mn, Al-6Ca-3Mn) имеют довольно узкий интервал кристаллизации (от 54 до 110°C), что предполагает хорошие технологические свойства при литье.



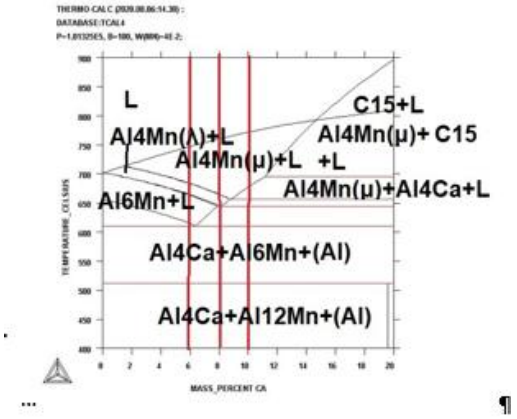
А



б



В



г

Рисунок 3.1 - а – Проекция ликвидуса и солидуса системы Al-Ca-Mn; б – Политермический разрез системы Al-Ca-Mn при 6% Ca; в – Политермический разрез системы Al-Ca-Mn при 8%Ca; г – Политермический разрез системы Al-Ca-Mn при 4%Mn

Таблица 3.1 - Критические температуры и фазовый состав сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni

Сплав	T_L, °C	T_S, °C	ΔT, °C	Фазовый состав при комнатной температуре (Q), масс. %		
				(Al)	Al_4Ca	$Al_{12}Mn$
Al-6Ca-1.5Mn	665	611	54	67.5	22.2	10.3
Al-6Ca-2Mn	686	611	75	64,0	22.2	13.8
Al-6Ca-3Mn	721	611	110	57.2	22.2	20.6
Al-8Ca-1.5Mn	677	276	401	60.1	29.6	10.3
Al-8Ca-2.5Mn	719	276	443	53.2	29.6	17.2
Al-8Ca-2Mn	700	276	424	56.7	29.5	13.8
Al-8Ca-0.5Mn	622	611	11	67,0	29.5	3.5
Al-8Ca-1Mn	649	276	373	63.6	29.5	6.9
Al-8Ca-3Mn	735	276	459	49.8	29.5	20.7
Al-8Ca-4Mn	761	276	485	42.9	29.5	27.6
Al-3Ca-2Mn	667	611	56	75.1	11.1	13.8
Al-4Ca-4Mn	733	611	122	57.6	14.8	27.6
Al-10Ca	655	276	379	63.1	36.9	-
Al-10Ca-1.5Mn	689	275	414	52.7	36.9	10.3
Al-10Ca-2.5Mn	730	275	455	45.8	37,0	17.2
Al-10Ca-4Mn	771	275	496	35.5	36.9	27.6

3.1.2. Сплавы системы Al-Ca-Mn-Ni

Система Al-Ca-Mn-Ni была выбрана на основе того, что в сплавах предполагалось наличие тонкой эвтектики и двух видов компактных тройных интерметаллидов AlCaMn и AlCaNi, поскольку они образуются в соответствующих тройных системах [1]. Такая структура заэвтектических сплавов может обеспечить благоприятное сочетание технологических и механических свойств. Составы экспериментальных сплавов представлены в таблице 2.3.

Выбор осуществлялся на базе расчета в ПО Thermo-calc поверхностей ликвидуса, политермических разрезов, кривых Gulliver-Sheil и иных надстроек данного ПО. В таблице 3.2 представлены критические температуры и рассчитанный фазовый состав сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni. Также на рисунках 3.2 и 3.3 представлены расчетные кривые неравновесной кристаллизации и политермические разрезы.

Таблица 3.2 - Критические температуры и фазовый состав сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni

Сплав	T_L	T_S	ΔT	Фазовый состав при комнатной температуре (Q) масс. %				
				(Al)	Al_4Ca	$Al_{12}Mn$	Al_3Ni_D011#1	$Al_{31}Mn_6Ni_2$#1
Al-8Ca-2Mn-0.5Ni	699	592	107	60.9	29.5	4.1	-	5.5
Al-8Ca-2Mn-1Ni	699	592	107	62	29.5	-	0.7	7.8
Al-8Ca-2Mn-2Ni	699	607	92	59.6	29.5	-	3.1	7.8
Al-8Ca-2Mn-3Ni	700	607	93	57.23	29.54	-	5.44	7.79
Al-8Ca-2Mn-4Ni	700	607	93	54.86	29.54	-	7.82	7.78

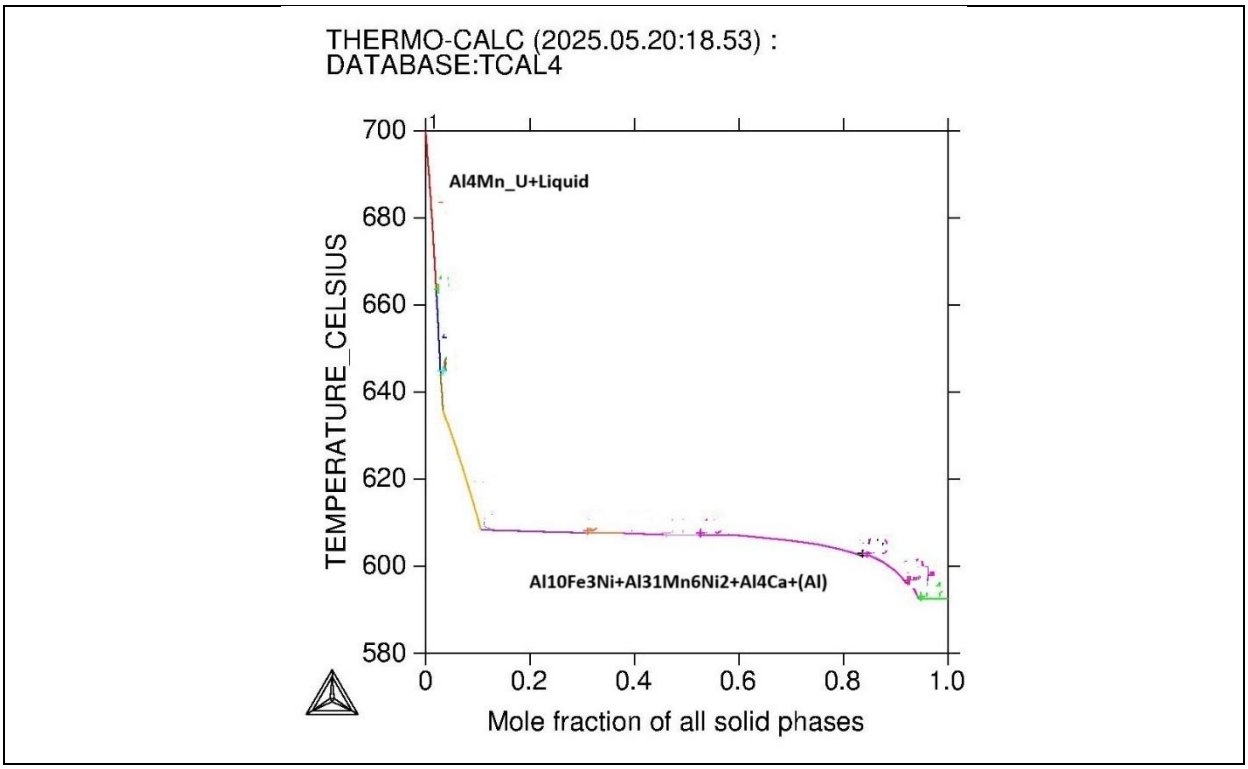


Рисунок 3.2 – Расчетная температурная зависимость суммарной массовой доли твердых фаз при неравновесной кристаллизации сплава Al-8Ca-2Mn-0.5Ni

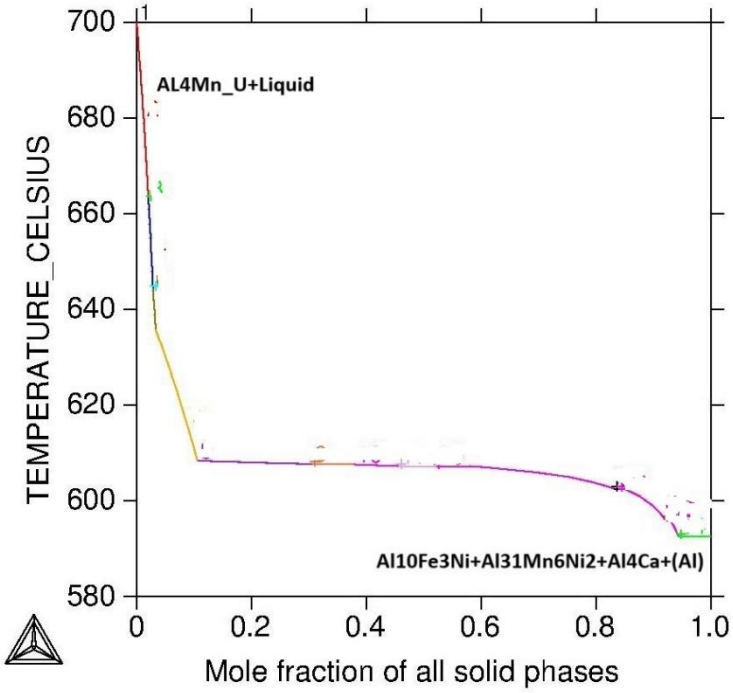


Рисунок 3.3 – Расчетная температурная зависимость суммарной массовой доли твердых фаз при неравновесной кристаллизации сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni

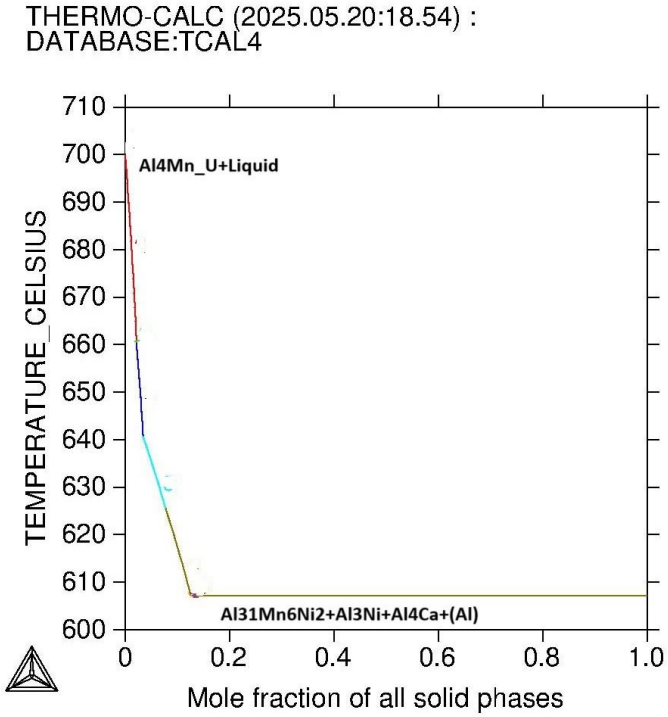


Рисунок 3.4 – Расчетная температурная зависимость суммарной массовой доли твердых фаз при неравновесной кристаллизации сплава Al-8Ca-2Mn-2Ni

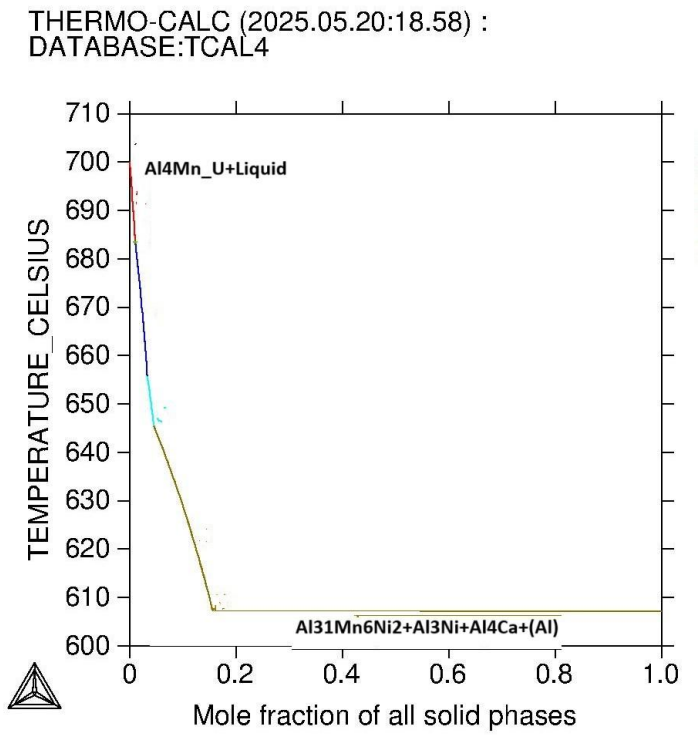


Рисунок 3.5 – Расчетная температурная зависимость суммарной массовой доли твердых фаз при неравновесной кристаллизации сплава Al-8Ca-2Mn-3Ni

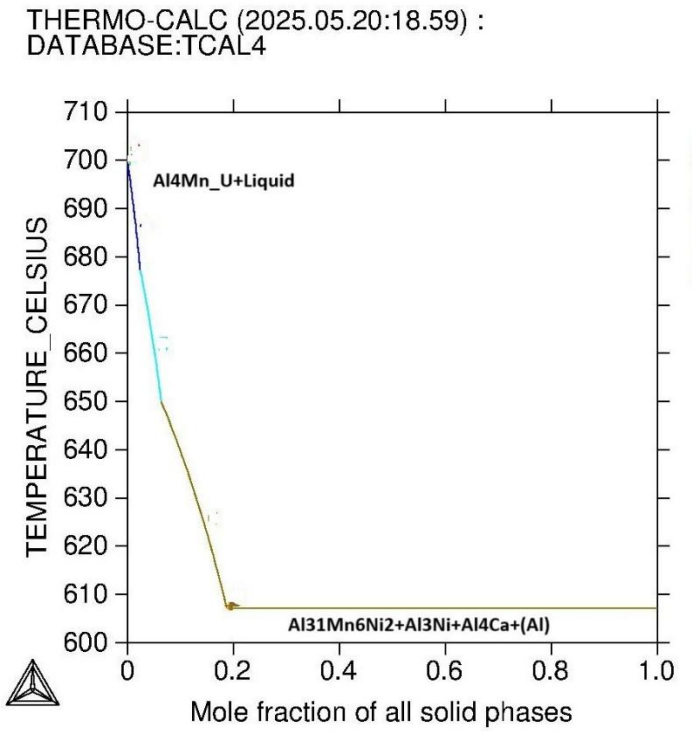
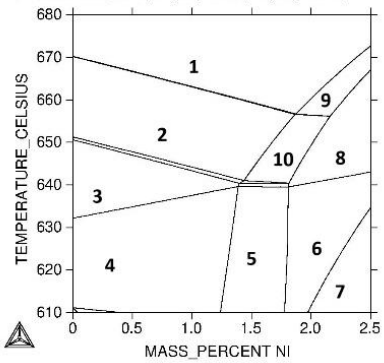
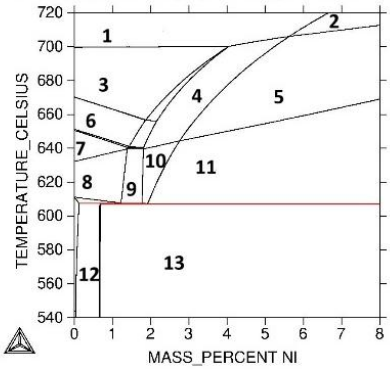


Рисунок 3.6 – Расчетная температурная зависимость суммарной массовой доли твердых фаз при неравновесной кристаллизации сплава Al-8Ca-2Mn-4Ni

 а	 б
1) Al_4Mn_U+L; 2) Al_4Mn_R+L; 3) Al_6Mn+L; 4) Al_4Ca+Al_6Mn+L; 5) $Al_{31}Mn_6Ni+Al_4Ca+Al_6Mn$+L; 6) $Al_{31}Mn_6Ni+Al_4Ca$+L; 7) $Al_{31}Mn_6Ni+Al_3Ni$+Al4Ca+L; 8) $Al_{31}Mn_6Ni$+L; 9) $Al_{31}Mn_6Ni+Al_4Mn$_U+L; 10) $Al_{31}Mn_6Ni+Al_4Mn$_R+L	1) Liquid 2) Al_3Ni+L; 3) Al_4Mn_U+L; 4) $Al_{31}Mn_6Ni$+L; 5) $Al_{31}Mn_6Ni+Al_3Ni$+L; 6) Al_4Mn_R+L; 7) Al_6Mn+L; 8) Al_4Ca+Al_6Mn+L; 9) $Al_{31}Mn_6Ni+Al_4Ca+Al_6Mn$+L; 10) $Al_{31}Mn_6Ni+Al_4Ca$+L; 11) $Al_{31}Mn_6Ni+Al_3Ni$+Al4Ca+L; 12) $Al_{31}Mn_6Ni+Al_4Ca+Al_6Mn$+(Al) 13) $Al_{31}Mn_6Ni+Al_3Ni$+Al4Ca+(Al)
Рисунок 3.7 - Политермические сечения системы Al-Ca-Mn-Ni: а-при 8Ca, 2Mn (фрагмент до 2,5Ni); б - при 8Ca, 2Mn (фрагмент до 8Ni).	

3.2. Фазовый состав и структура сплавов систем Al-Ca-Mn и Al-Ca-Mn-Ni в литом состоянии.

3.2.1. Сплавы системы Al-Ca-Mn

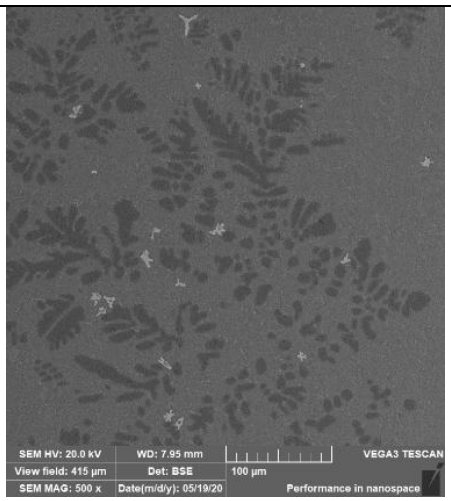
В ходе эксперимента были выплавлены сплавы системы Al-Ca-Mn и проведены исследования структур. Было установлено, что сплав Al-8Ca-1Mn является наиболее близким к точке тройной эвтектики и состоит из колоний высокодисперсной тройной эвтектики с малым количеством дендритов (Al) и отдельных мелких включений фазы $Al_{11}CaMn_2$, размерами не более 5-10 мкм (рисунок 3.8).

В ходе работы были обнаружены, с помощью МРСА исследования, кристаллы тройной фазы $Al_{11}CaMn_2$ в сплавах с 8-10% кальция. Кристаллы данной фазы могут обладать различной морфологией. В частности, в сплавах с 8-10% Ca можно обнаружить кристаллы хлопьевидной, граненой и компактной морфологии. В тоже время в сплавах с содержанием кальция 6% можно увидеть фазу Al_6Mn с растворенным кальцием. Такие кристаллы обладают формой вытянутого многогранника. Хотя при повышении концентрации марганца до 3% наблюдаются кристаллы

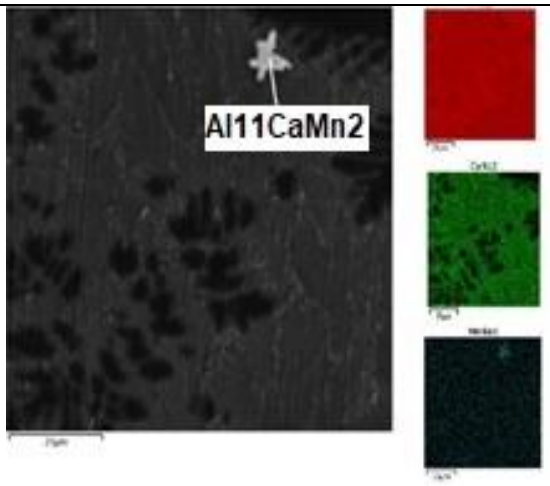
тройной фазы $Al_{11}CaMn_2$ [125]. Было установлено, что сплав Al-6Ca-2Mn является граничным между двумя областями: Al_6Mn и $Al_{11}CaMn_2$[125].

Кроме того, в системе Al-Ca-Mn, а именно в сплаве Al-4Ca-4Mn выявляются следы перитектической реакции, предположительно, $L+Al_6(Mn,Ca) \rightarrow (Al)+AlCaMn$ (рисунок 3.9в).

С целью установления факта прохождения перитектической реакции сплав медленно охлаждали с печью для получения равновесной структуры.



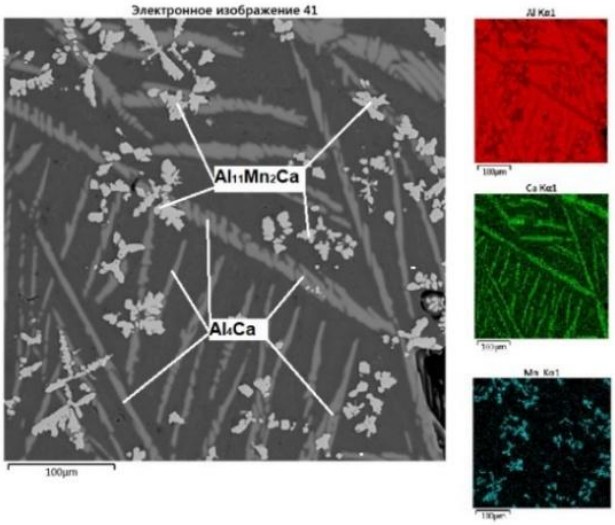
А



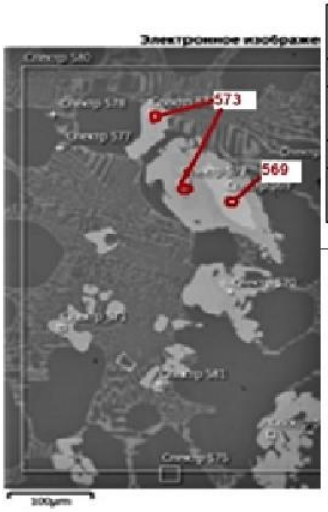
Б

В

Рисунок 3.8 – а – микроструктура сплава Al-8Ca-1Mn в литом состоянии, СЭМ, х500; б – поэлементная карта сплава Al-8Ca-1Mn в литом состоянии, МРСА



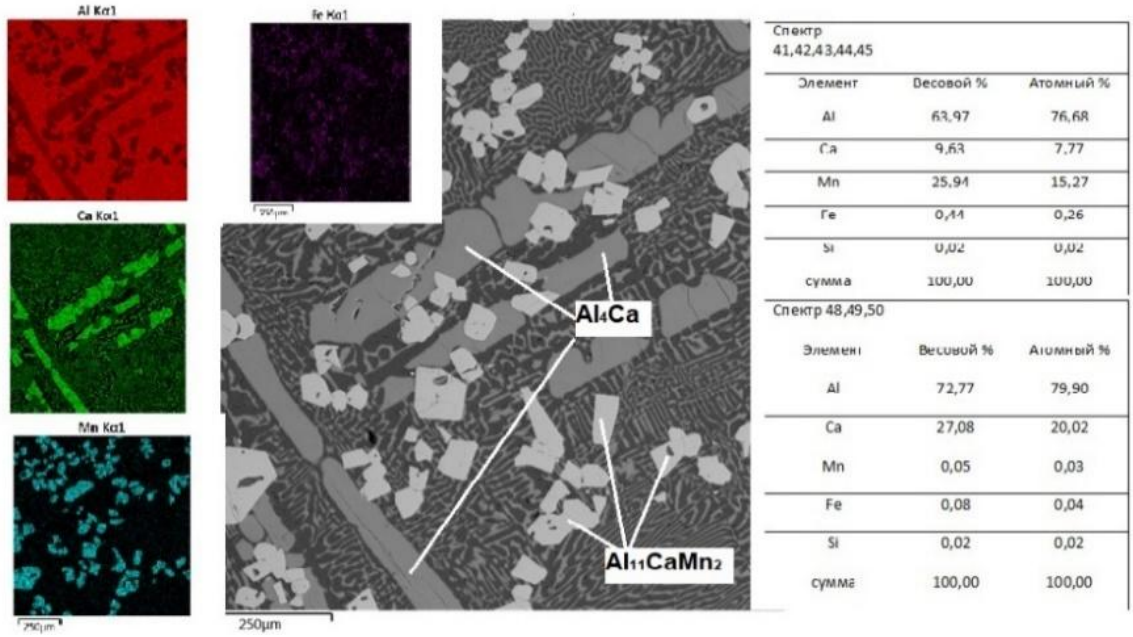
А



Спектр 569		
Элемент	Весов.%	Атомн.%
Al	69,33	82,12
Mn	30,20	17,57
Ca	0,17	0,14
Si	0,00	0,00
Fe	0,30	0,17
Сумма	100,00	100,00

Спектр 573		
Элемент	Весов.%	Атомн.%
Al	72,45	82,84
Mn	8,13	6,26
Ca	19,21	10,79
Si	0,21	0,12
Fe	0,00	0,00
Сумма	100,00	100,00

б



Спектр 41,42,43,44,45

Элемент	Весовой %	Атомный %
Al	63,97	76,68
Ca	9,63	7,77
Mn	25,94	15,27
Fe	0,44	0,26
Si	0,02	0,02
сумма	100,00	100,00

Спектр 48,49,50

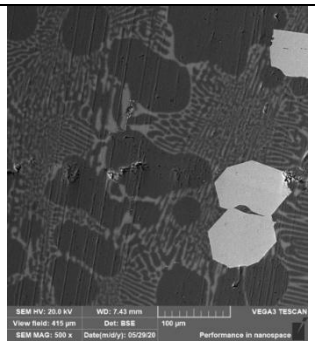
Элемент	Весовой %	Атомный %
Al	72,77	79,90
Ca	27,08	20,02
Mn	0,05	0,03
Fe	0,08	0,04
Si	0,02	0,02
сумма	100,00	100,00

В

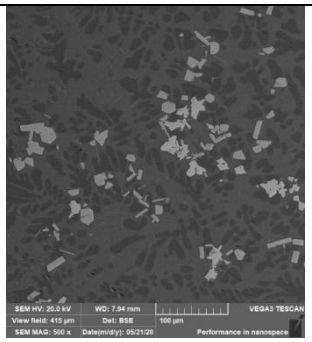
Рисунок 3.9 - Микроструктура сплавов в литом состоянии, СЭМ: а - сплав Al-10Ca-4Mn, после охлаждения в графитовой форме; б - сплав Al-4Ca-4Mn, после охлаждения с печью (МО), спектры; в - сплав Al-10Ca-4Mn, после охлаждения с печью (МО), спектры

Все сплавы также были получены литьем в графитовую изложницу и методом охлаждения на толстой металлической плите при малой толщине слитка.

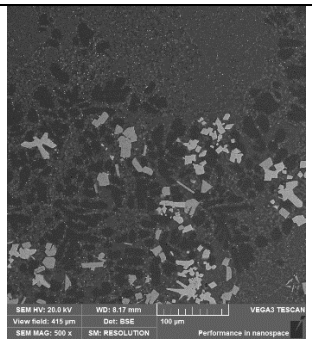
Структуры сплавов, закристаллизованных в графите и на массивной плите идентичны, более высокая скорость охлаждения не оказала на структуру заметного влияния (рисунок 3.10 в, е). Наиболее благоприятной структурой «естественного композита» с особыми физико-механическими свойствами обладают сплавы Al-6Ca-3Mn (63-Mn) и Al-8Ca-2Mn (82-Mn), в которых равномерно распределены первичные интерметаллиды с преимущественными размерами до 20 мкм и до 10 мкм, соответственно (рисунок 3.10). В таблице 3.3 Приведены свойства экспериментальных сплавов.



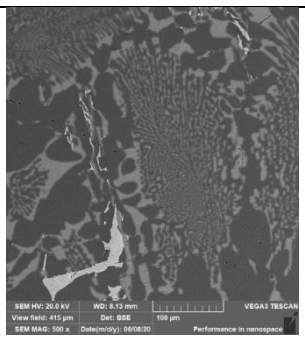
А



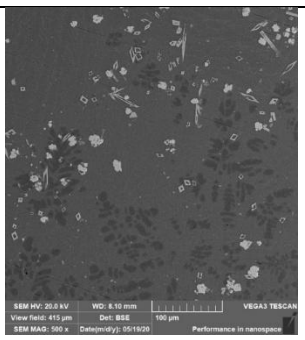
Б



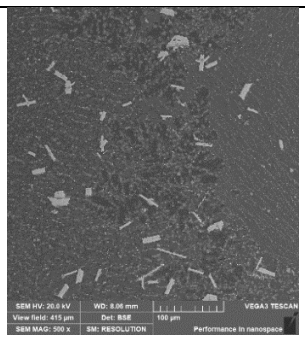
В



Г



Д



Е

Рисунок 3.10 – Сплавы в литом состоянии - Al-6Ca-3Mn (а,б,в); Al-8Ca-2Mn (г,д,е); МО (а,г); графитовая форма (б,д); на массивной подложке (в,е).

Таблица 3.3 – Твердость и УЭП сплавов системы Al-Ca-Mn в литом состоянии.

Сплав	HV графит	HV быстрое охлаждение	Ω, МСм/м	Сплав	HV графит	HV быстрое охлаждение	Ω, МСм/м
Al-6Ca-1,5Mn	70±2	87	10,64±0,01	Al-8Ca-3.2Mn	114±10	110	10.34±0,09
Al-6Ca-2Mn	77±3	78	9,45±0,02	Al-7Ca-2.8Mn	118±8	108	6,27±0,03
Al-6Ca-3Mn	72±4	75	10,98±0,01	Al-10Ca-1.5Mn	93±3	83	6,72±0,12
Al-8Ca-0,5Mn	63±3	63	13,46±0,01	Al-10Ca-2.5Mn	114±10	104	8,37±0,02
Al-8Ca-1Mn	78±4	68	10,34±0,02	Al-4Ca-4Mn	92±2,5	102	9,03±0,11
Al-8Ca-1,5Mn	74±5	75	10,29±0,02	Al-6Ca-4Mn	75±3	71	11,14±0,07
Al-8Ca-2Mn	82±2	73	9,43±0,03	Al-8Ca-3Mn	78±4	74	9,60±0,01
Al-8Ca-2,5Mn	83±4	85	10,25±0,02	Al-8Ca-4Mn	108±14	94	7,65±0,10

Экспериментальные сплавы подвергали сфероидизирующему отжигу при температуре 500ºС в течение 3 часов. Твердость заэвтектических сплавов заметно снижается, что говорит о возможности повышения их пластичности также, как и для доэвтектических сплавов, за счет сфероидизации эвтектических фаз (Таблица 3.4). Кроме того, из твердого раствора выделяется фаза Al_6Mn, поскольку марганец в количестве около 1% входит в состав твердого раствора в литом состоянии.

Таблица 3.4 – Твердость сплавов системы Al-Ca-Mn после отжига 500°С, 3ч.

Сплав	**HV графит**	**Сплав**	**HV графит**
Al-6Ca-1,5Mn	59±2	Al-8Ca-3.2Mn	98±3
Al-6Ca-2Mn	61±1	Al-7Ca-2.8Mn	90±1
Al-6Ca-3Mn	62±1	Al-10Ca-1.5Mn	71±1
Al-8Ca-0,5Mn	55±3	Al-10Ca-2.5Mn	86±2
Al-8Ca-1Mn	63±1	Al-4Ca-4Mn	83±2
Al-8Ca-1,5Mn	64±2	Al-6Ca-4Mn	68±2

Продолжение таблицы 3.4			
Al-8Ca-2Mn	73±3	Al-8Ca-3Mn	65±3
Al-8Ca-2,5Mn	71±3	Al-8Ca-4Mn	94±2

Прогнозируемое строение диаграммы состояния Al-Ca-Mn показано на рисунке 3.12г. В системе предполагается наличие двух нонвариантных реакций: перитектической $L+Al_6(Mn,Ca)\rightarrow(Al)+Al_{11}Mn_2Ca$ (точка P) и эвтектической $L\rightarrow(Al)+Al_4Ca+ Al_{11}Mn_2Ca$ (точка E) (фаза $Al_{11}Mn_2Ca$ была идентифицирована только с помощью МРСА).

Для всех сплавов рассчитывали температурные зависимости суммарной массовой доли твердых фаз при неравновесной кристаллизации (Thermo-Calc), а также оценивали критические температуры методами прямого термического анализа и ДСК (выборочно). Все данные, как расчетные, так и экспериментальные хорошо согласуются между собой (рисунки 3.11-3.12).

У экспериментальных сплавов температура солидус значительно превышает солидус стандартного поршневого силумина АК18 (на основе системы Al-Si). Этот сплав в данной работе выбрали для сравнения, поскольку его структура «естественного композита» в наибольшей степени соответствует исследуемым сплавам. Но неоспоримым плюсом рассматриваемых систем легирования является высокая температура солидус экспериментальных сплавов (611-614ºС против 535ºС у АК18). Это говорит о возможности значительного повышения рабочих температур. Кроме того, температура ликвидус сплавов Al-6Ca-3Mn и Al-8Ca-2Mn ниже, чем ликвидус АК18, что выгодно при выплавке с экономической точки зрения.

Таким образом можно сказать, что по ряду существенных параметров (размер частиц интерметаллидов, объемная доля интерметаллидов, температуры ликвидус и солидус) заэвтектические экспериментальные сплавы системы Al-Ca-Mn могут конкурировать с заэвтектическими промышленными силуминами типа АК18. Но структура сплава 82-Mn более дисперсна по сравнению со структурой сплава 63-Mn, первичные кристаллы более мелкие, что обеспечивает ему более высокую твердость в литом состоянии (рис.3.10; табл.3.3 и 3.4). Поэтому он был выбран в качестве базового сплава для дальнейших исследований.

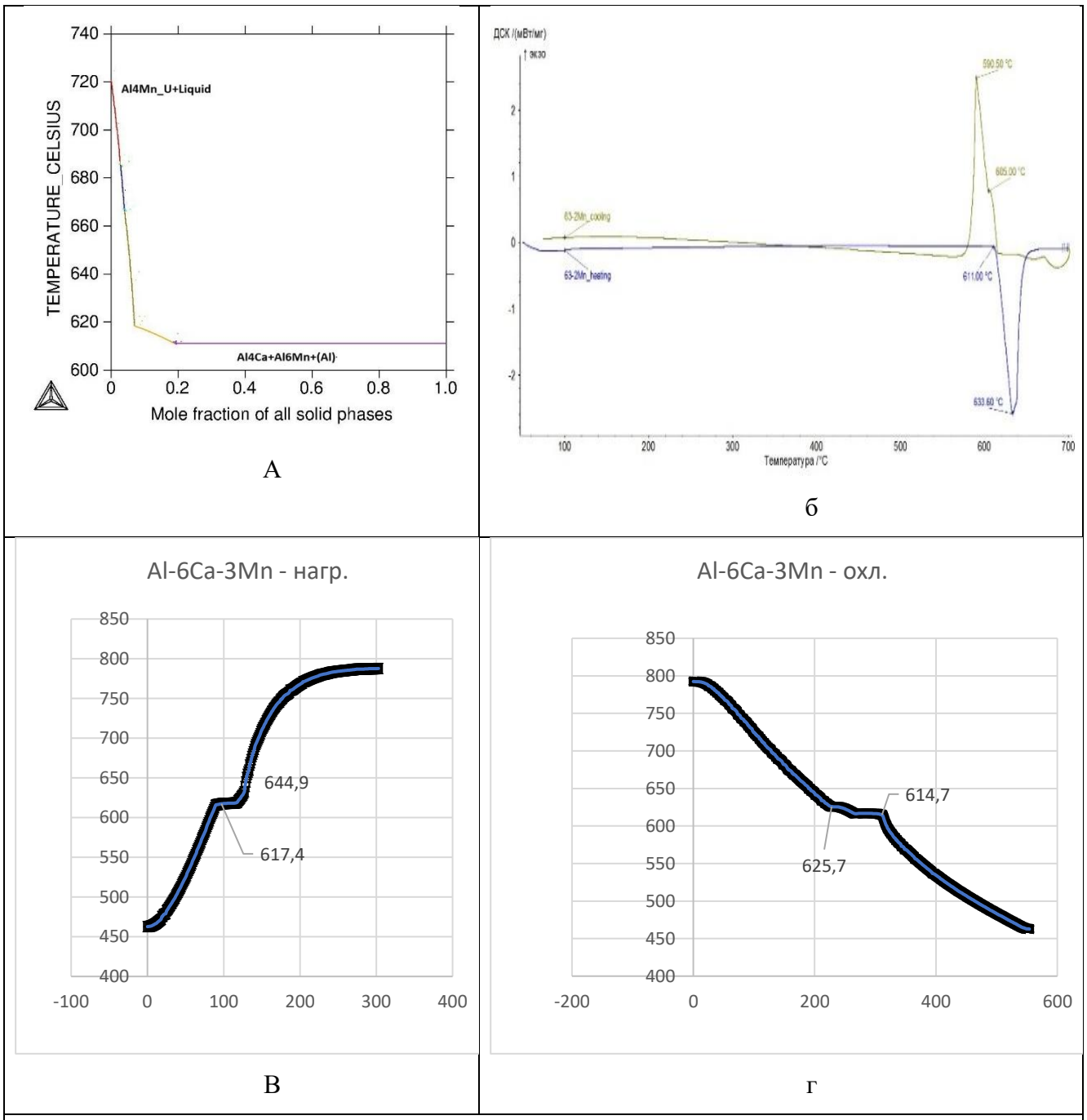


Рисунок 3.11 – а - расчетные температурные зависимости суммарной массовой доли твердых фаз при неравновесной кристаллизации сплава Al-6Ca-3Mn (Sheil Curves); б – ДСК кривые сплава Al-6Ca-3Mn; в,г – кривые нагрева и охлаждения сплава Al-6Ca-3Mn (прямой ТА)

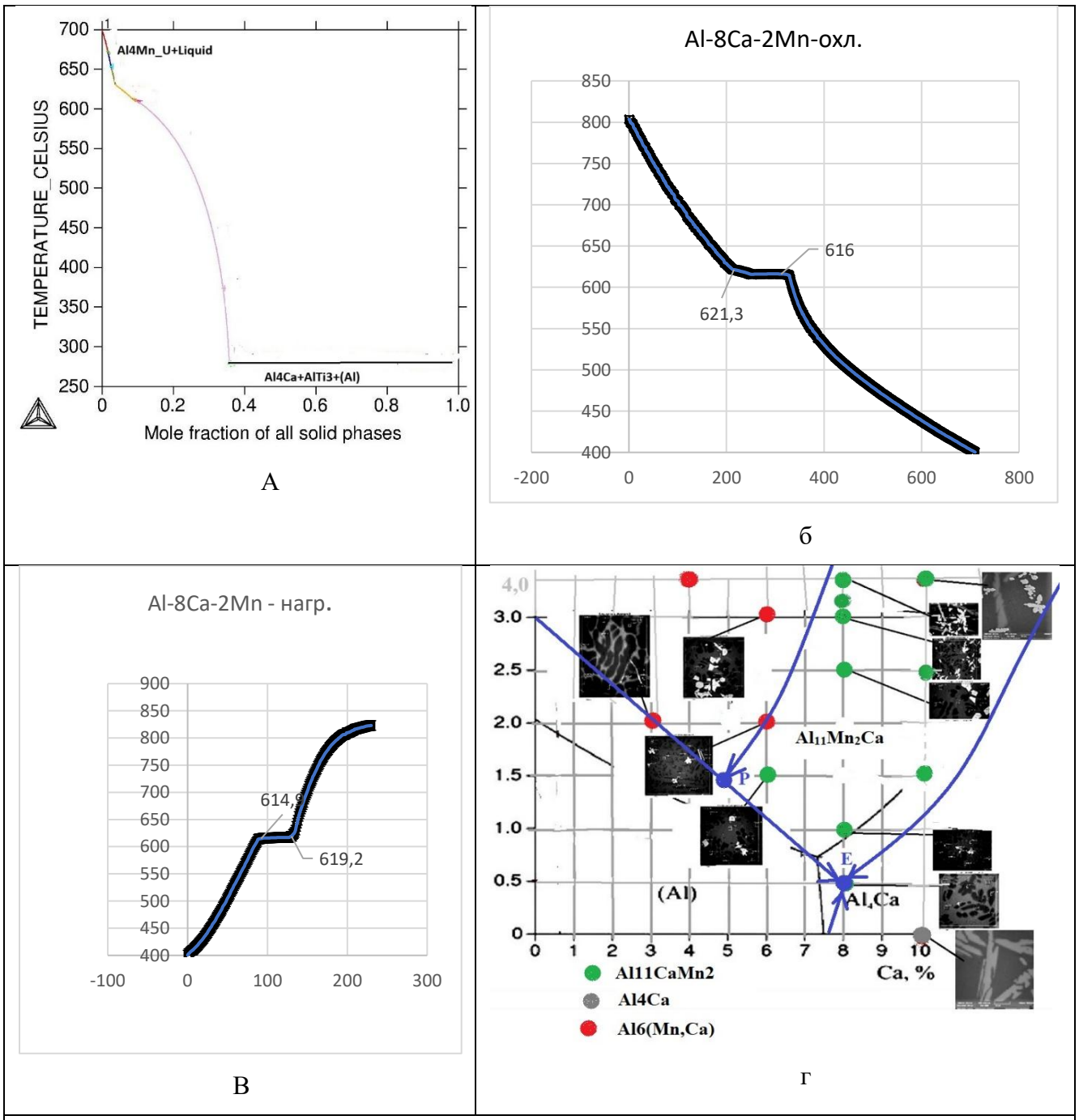
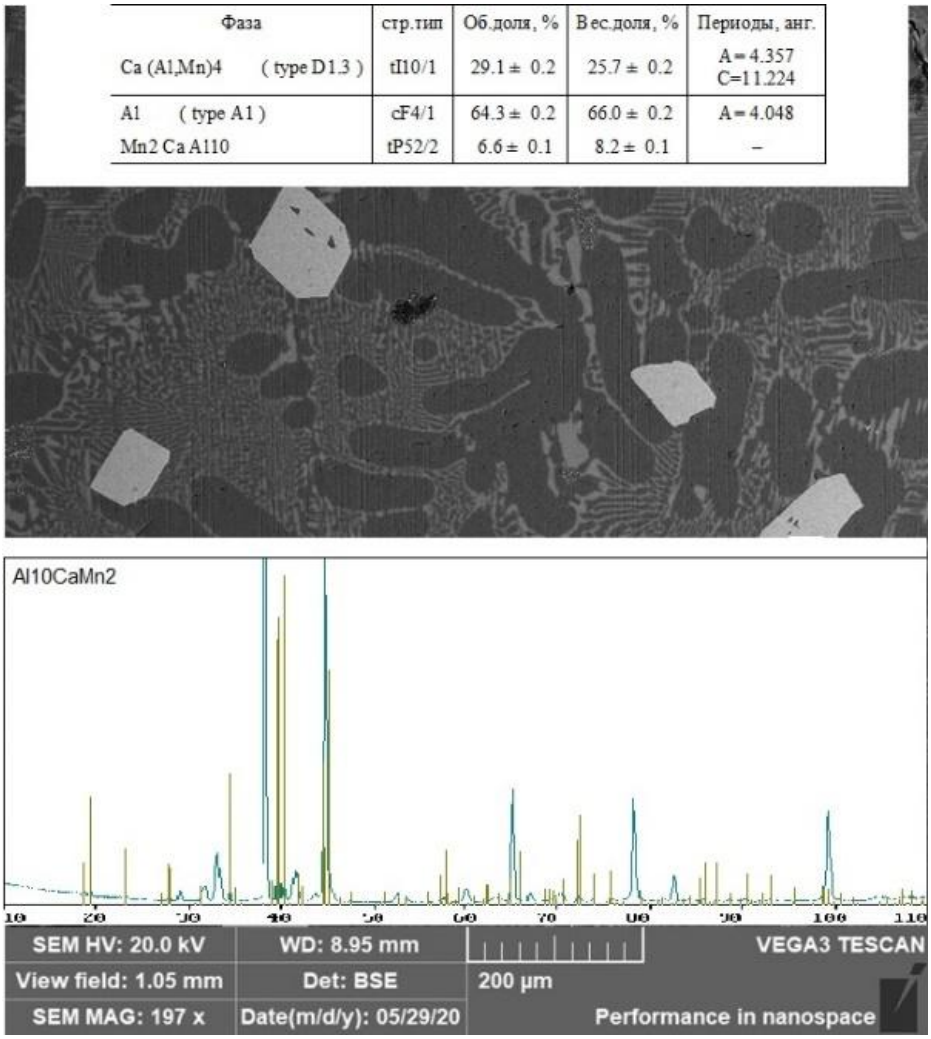


Рисунок 3.12 – а - Sheil Curves сплава Al-8Ca-2Mn; б,в - кривые нагрева и охлаждения сплава Al-8Ca-2Mn (прямой ТА), г – Прогнозируемое строение фазовой диаграммы Al-Ca-Mn (проекция поверхности ликвидуса)

При исследовании сплавов системы Al-Ca-Mn с помощью метода МРСА было установлено наличие тройного соединения, которое идентифицировалось как $Al_{11}Mn_2Ca$. Исследовали кристаллы тройного соединения в медленно охлажденном с печью сплаве Al-6Ca-3Mn (Рисунок 3.13). Светлые ограненные кристаллы по составу близки к соединению $Al_{11}Mn_2Ca$ (данные МРСА). С помощью рентгеновского фазового анализа удалось установить, что данное соединение соответствует формуле $CaMn_2Al_{10}$ (Рисунок 3.13). В рентгеновской базе данных это

соединение отсутствует, но оно известно для родственных систем $CaCr_2Al_{10}$ и YMn_2Al_{10}. Решетка принадлежит к структурному типу tP52/2, параметры решетки a=1,2829нм, c= 0,5135нм, объемная доля данного соединения в сплаве Al-6Ca-3Mn составляет 5,5%.



Фаза	стр.тип	Об.доля, %	Вес.доля, %	Периоды, анг.
Ca (Al,Mn)4 (type D1.3)	tI10/1	29.1 ± 0.2	25.7 ± 0.2	A=4.357 C=11.224
Al (type A1)	cF4/1	64.3 ± 0.2	66.0 ± 0.2	A=4.048
Mn2 Ca Al10	tP52/2	6.6 ± 0.1	8.2 ± 0.1	–

Рис.3.13-Данные РФА по идентификации тройного соединения $CaMn_2Al_{10}$

3.2.2. Сплавы систем Al-Ca-Mn-Ni

В ходе работы была осуществлена выплавка отобранных сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni и далее образцы исследовались методом сканирующей электронной микроскопии в литом состоянии.

При исследовании экспериментальных сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni методами сканирующей электронной микроскопии было установлено, что в их структуре присутствуют компактные кристаллы серого и белого цвета.

Согласно данным МРСА серые кристаллы соответствуют формуле $Al_{10}(Mn,Ni)_2Ca$, а белые – $Al_9Ca(Ni,Mn)$. В структуре медленно охлажденного сплава Al-8Ca-2Mn-0.5Ni (рис.3.15а) видны кристаллы фазы $Al_{10}(Mn,Ni)_2Ca$, двойная эвтектика [(Al)+Al_4Ca], тройная и четверная эвтектики.

Кроме того, в четверной эвтектике, согласно расчету, присутствует тройное соединение $Al_{31}Mn_6Ni_2$, фазы Al_3Ni, Al_4Ca и (Al). Но, согласно большому количеству экспериментальных данных, в четверной эвтектике присутствуют фазы: [(Al)+Al_4Ca+$Al_9Ca(Ni,Mn)$+$Al_{10}(Mn,Ni)_2Ca$].

На фоне эвтектик с высокодисперсной структурой равномерно распределены равноосные кристаллы.

По данным расчета, до 45% увеличивается объемная доля интерметаллидных фаз при увеличении количества никеля в исследуемых сплавах (рисунок 3.15; табл.3.2). Следовательно, сплавы четверной системы можно считать перспективными «естественными композитами».

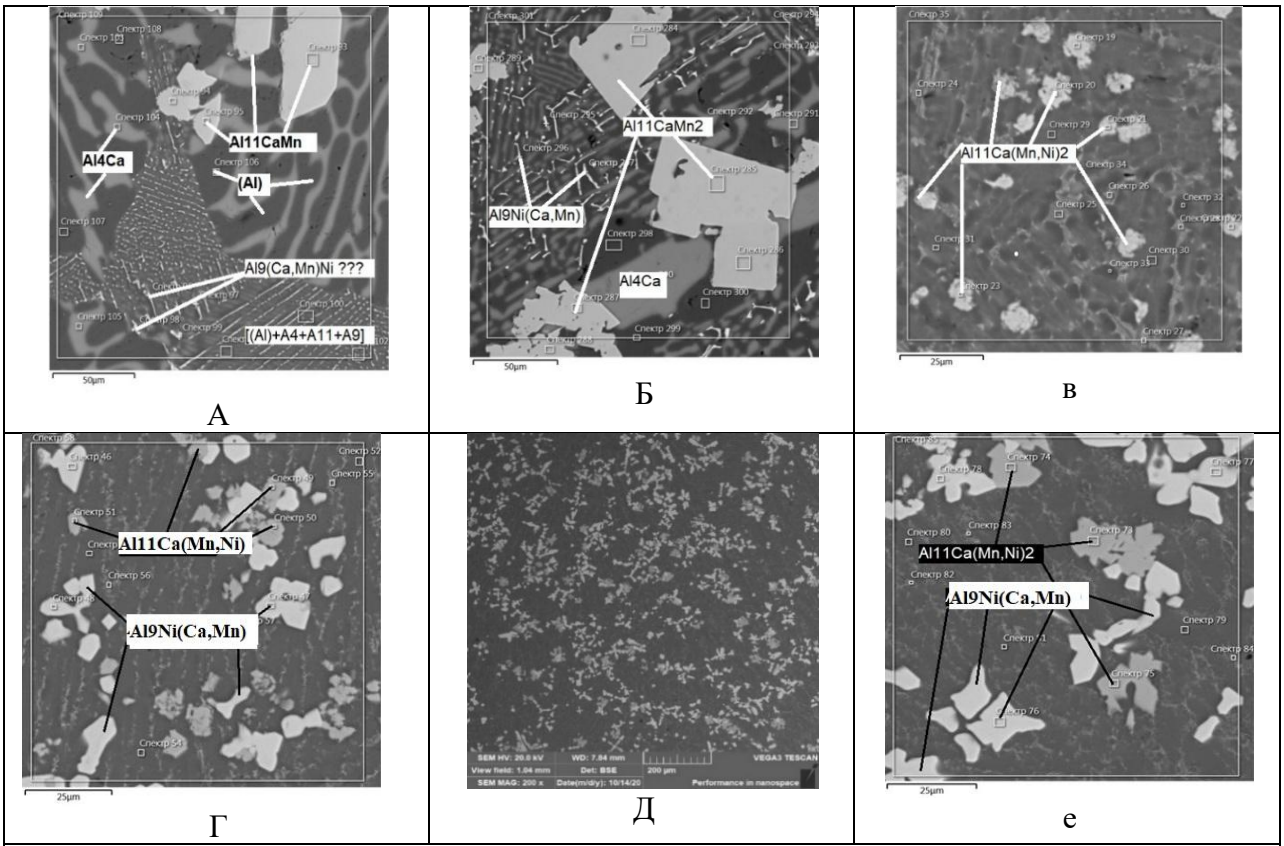
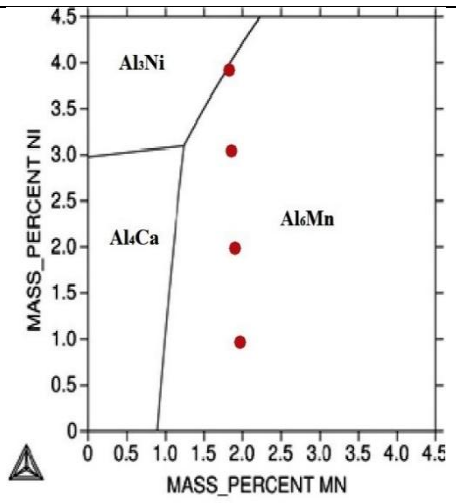
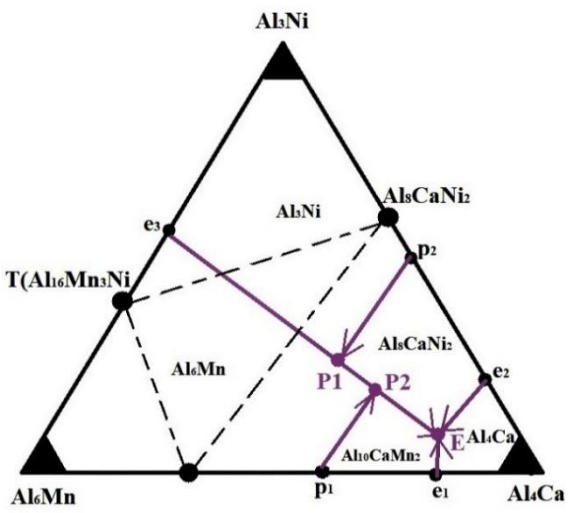


Рисунок 3.15 - Сплавы системы Al-Ca-Mn-Ni в литом состоянии, СЭМ: а- Al-8Ca-2Mn-0.5Ni_MO; б- Al-8Ca-2Mn-1Ni_MO; в- Al-8Ca-2Mn-1Ni; г- Al-8Ca-2Mn-3Ni_F; д- Сплав Al-8Ca-2Mn-4Ni, 500x ; е- Сплав Al-8Ca-2Mn-4Ni, 2000x [124].

На базе расчетных и экспериментальных методов было спрогнозировано строение системы Al-Ca-Mn-Ni в концентрациях, соответствующих алюминиевому углу (рис 21а, б).



А



Б

Рис. 3.16 – а - проекция поверхностей ликвидуса системы Al-Ca-Mn-Ni при 8%Ni; б – Предположительное распределение фазовых областей в системе Al-Ca-Mn-Ni [124]

Согласно предположительной диаграмме состояния четверной системы легирования в ней присутствует пять областей первичной кристаллизации: Al_4Ca+L; Al_3Ni+L; Al_6Mn+L; $Al_{10}CaMn_2$+L; Al_8CaNi_2+L. Соединение T ($Al_{16}Mn_3Ni$) имеется в тройной системе Al-Mn-Ni согласно литературным источникам [125].

В системе Al-Ca-Mn-Ni реализуются три нонвариантные реакции. Из них две перетектические L+Al_3Ni→(Al)+Al_6Mn+Al_8CaNi_2 (P1); L+ Al_6Mn →(Al)+$Al_{10}Mn_2Ca$+Al_8CaNi_2 (P2) и одна эвтектическая L→(Al)+Al_4Ca+$Al_{10}Mn_2Ca$+Al_8CaNi_2 (E) [125].

При этом, исходя из морфологии фаз $Al_{10}Mn_2Ca$ и Al_8CaNi_2, было сделано предположение, что сплавы четверных систем легирования могут обладать достаточной технологичностью при деформационной обработке за счет того, что данные фазы достаточно мелкодисперсные и обладают округлой геометрией, что вполне удовлетворяет требованиям по структуре сплавов типа «естественный композит». В таблице 3.5 представлены твердость и удельная электропроводность экспериментальных сплавов в литом состоянии и после термической обработки по режиму (500˚С 3 часа). Исходя из результатов таблицы 3.5 можно сделать вывод, что все сплавы обладают достаточно высокой твердостью в литом состоянии, при этом количество никеля в сплаве имеет прямую зависимость с твердостью сплавов, при этом сплавы в термически обработанном состоянии обладают почти одинаковой твердостью независимо от количества никеля в сплаве. При этом, у всех сплавов после отжига увеличилась электропроводность, но точной корреляции между количеством никеля и УЭП не обнаружено. Но при этом, у всех экспериментальных сплавов УЭП намного ниже, чем у чистого алюминия,

из-за высокой доли интерметаллидных фаз. Поэтому можно предположить, что у этих сплавов более низкий термический коэффициент линейного расширения [125].

Таблица 3.5 – Твердость и УЭП сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni в литом и термообработанном состоянии [125].

Сплав	**HVср.**	***Ω, МСм/м**	**Сплав**	**HVср.**	**Ω, МСм/м**
	Литые			**500°С,3ч.**	
Al-8Ca-2Mn-0,5Ni	91±3	8,30	Al-8Ca-2Mn-0,5Ni	74±2	12,79
Al-8Ca-2Mn-1Ni	97±3	9,51	Al-8Ca-2Mn-1Ni	72±2	13,22
Al-8Ca-2Mn-2Ni	96±3	9,18	Al-8Ca-2Mn-2Ni	73±2	10,5
Al-8Ca-2Mn-3Ni	100±3	9,12	Al-8Ca-2Mn-3Ni	78,3±2	11,9
Al-8Ca-2Mn-4Ni	103±3	7,00	Al-8Ca-2Mn-4Ni	77±2	10,1

*УЭП А99=37,8

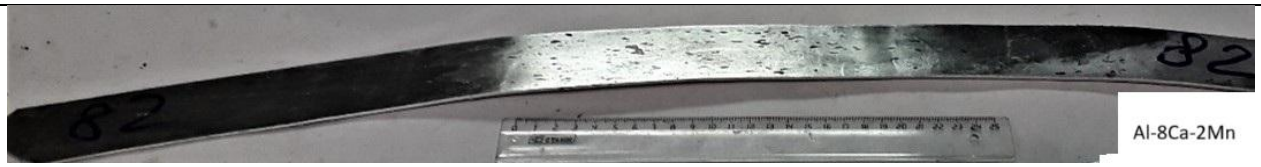
3.3. Термодеформационная обработка сплавов Al-8Ca-2Mn и Al-8Ca-2Mn-1Ni и их механические свойства.

3.3.1. Горячая и холодная прокатка образцов из сплавов Al-8Ca-2Mn и АК18

С помощью деформационной обработки методом продольной горячей прокатки были проведены сравнительные испытания сплавов Al-8Ca-2Mn и АК18 с целью установления их технологичности при обработке давлением. Прокатка является наиболее жесткой схемой нагружения, соответственно, является наиболее показательной для проверки технологических свойств [126].

Горячая прокатка (ГП) была проведена на лабораторном стане 260 при температуре 480°С. Для всех сплавов перед горячей прокаткой был произведен отжиг при 500°С в течение 3 часов. Начальная толщина слитков составляла 15 мм. Прокатку осуществляли по 10% деформации на каждом проходе. За 11 проходов образцы сплава Al-8Ca-2Mn достигли толщины 2,0-2,20 мм, (рисунок 3.17а). По кромкам листов в принципе отсутствуют трещины и другие дефекты. В то время как сплав АК18 был прокатан до толщины 3,3 мм за 10 проходов и сломался на 11-м проходе (рисунок 3.17б) [126].

АК18

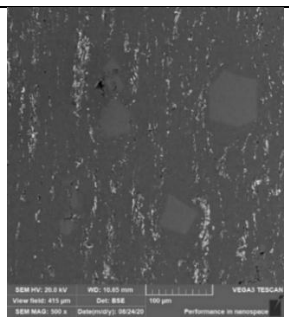


А

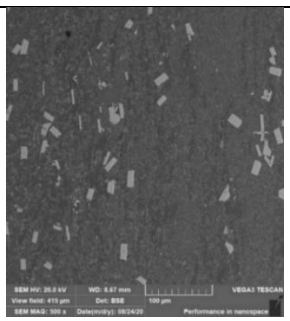
Б

Рисунок 3.17 - а – Al-8Ca-2Mn; б – образец сплава АК18 после горячей прокатки.

После ГП в сплаве АК18 более 80% первичных кристаллов кремния составили от 20 до 70 мкм (рис. 3.18а), в сплаве Al-8Ca-2Mn размеры более чем 80% первичных кристаллов были от 5 до 15 мкм (рисунок 3.18б). Механические свойства ГП листов и экспериментального сплава представлены в таблицах 3.6–3.7. Из результатов можно сделать вывод, что экспериментальный сплав обладает более высокой пластичностью в сравнении с силумином. Далее сплавы Al-8Ca-2Mn и АК18 прокатали методом холодной прокатки. ХП листы показали снижение пластичности до уровня силумина АК18, а также понижение прочностных характеристик в сравнении с ГП состоянием и силумином в ХП состоянии [125].



А



Б

Рисунок 3.18 - Микроструктура ГП листов в поперечном направлении: а - АК18; б- Al-8Ca-2Mn

Таблица3.6 - Механические свойства листов из АК18.

АК18						
Листы ГП480		Листы ХП: ГП480 - 450,1 возд. – ХП				
HV	Ω, МСм/м	HV	Ω, МСм/м	σв, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
111,3	18,3	129	9.77	326	-	0,1
109,0	17,9	138	9.50	329	-	0,1
107,3	18,3	133	11.91	324	-	0,1
115,6	18,1	127	9.78	333	-	0,1
112,9	18,3	130	12.11	-	-	-
111	18,2	132	10,61	328	-	0,1

Таблица 3.7 – Механические свойства листов из сплава Al-8Ca-2Mn

Al-8Ca-2Mn						
Листы ГП480		Листы ХП: ГП480 - 450,1 возд. – ХП				
HV	Ω, МСм/м	HV	Ω, МСм/м	σв, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
82	17.1	66	14,99	170	-	0,2
79	17,1	71	14,99	169	167	0,3
81	17.1	72	15	159	-	0,2
82	17.1	73	15	166	164	0,3
84	17.1	70	15	-	-	-
82	17.1	71	15	166	-	0,25

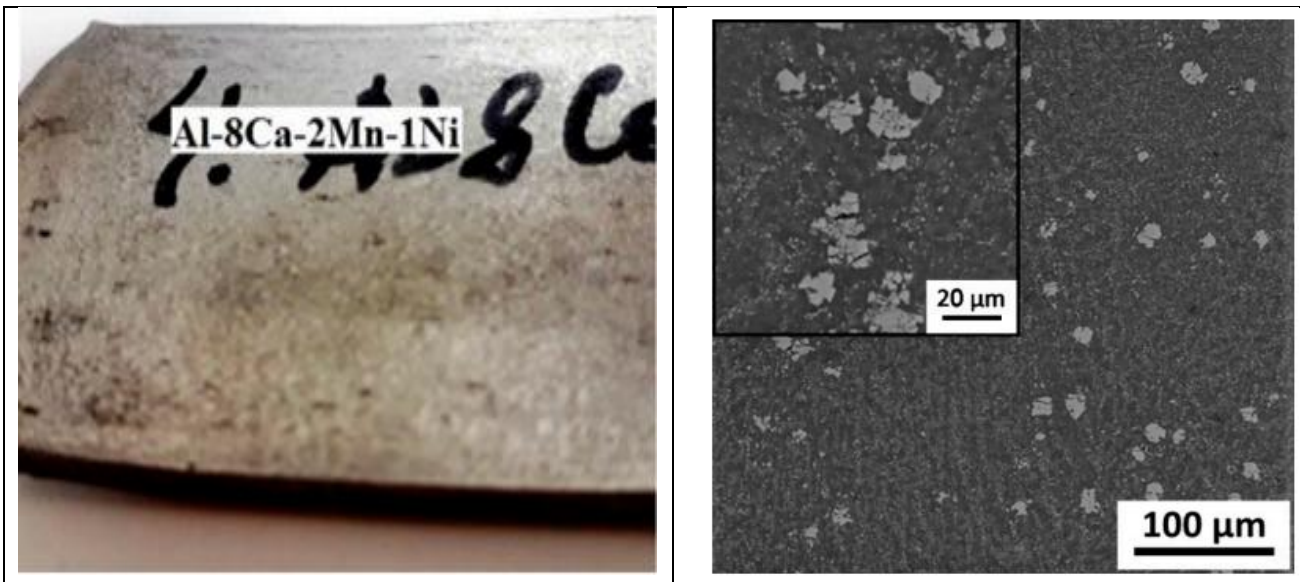
Таблица 3.8 - Механические свойства горячекатаных листов.

	Сплав	Скорость на шаге 1 [mm/min]	Предел текучести (0,2 %) [MPa]	Предел прочности [MPa]	Удлинение, %
1	Al-8Ca-2Mn-1	5,00000	138	264	3,3
2	Al-8Ca-2Mn-2	5,00000	133	256	3,3
3	Al-8Ca-2Mn-3	5,00000	162	260	3,3
4	АК18-1	5,00000	264	315	0,7
5	АК18-2	5,00000	239	317	0,3
6	АК18-3	5,00000	249	310	0,7

Исходя из результатов деформационных экспериментов и полученных механических свойств видно, что сплав Al-8Ca-2Mn можно рассматривать в качестве базового для получения заэвтектических «естественных композитов», поскольку его технологическая пластичность выше, чем у АК 18. Поскольку исследуемые сплавы предполагается использовать для изготовления деталей двигателей внутреннего сгорания, важна такая характеристика, как ТКЛР (температурный коэффициент линейного расширения). На данном этапе предположили, что ТКЛР сплава Al-8Ca-2Mn может быть сопоставим с таковым у АК18 из-за высокой доли интерметаллидов в его структуре.

3.3.2.1. Горячая прокатка сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni

В ходе дальнейших исследований были прокатаны при температуре 500˚С отожжённые по режиму 500˚3 часа слитки (размером 15х30х160 мм) следующих составов: Al-8Ca-2Mn-(1-4Ni). В ходе эксперимента без разрушений прокатался только один сплав состава Al-8Ca-2Mn-1Ni. Внешний вид ГП образца и его микроструктура представлены на рисунке 3.19.



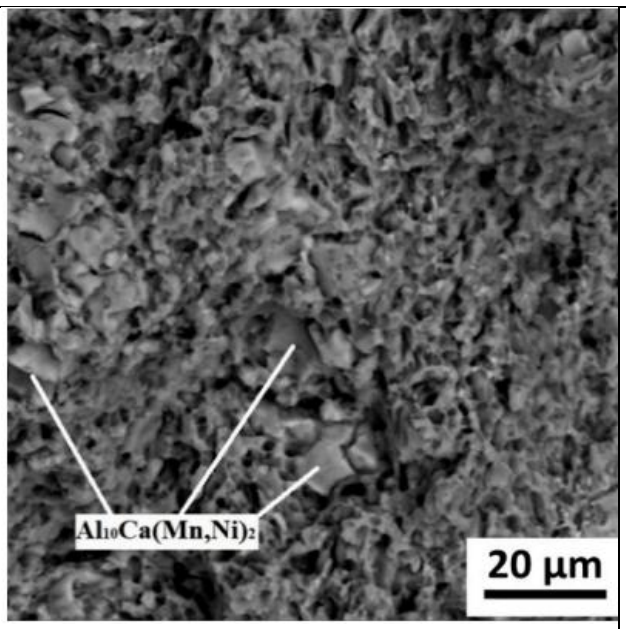
А б

Рисунок 3.19 - Внешний вид ГП образца после прокатки и микроструктура деформированного образца

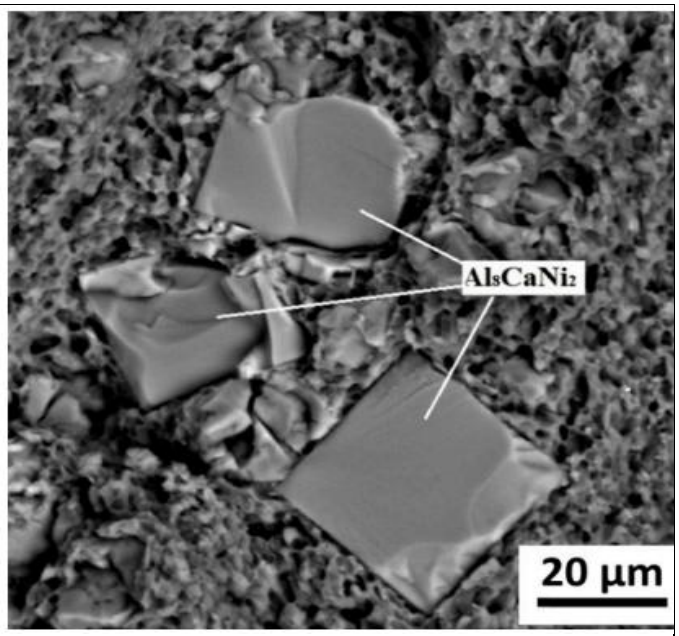
При исследовании изломов образцов было установлено, что к охрупчиванию сплавов с содержанием никеля более одного процента приводит фаза Al_8CaNi_2, так как в сплаве Al-8Ca-2Mn-1Ni данная фаза не наблюдается, а присутствует только интерметаллид $Al_{10}CaMn_2$.

Фрактограммы представлены на рисунке 3.20, в том числе фрактограмма сплава АК18. Также в таблице 3.9 представлены результаты механических испытаний сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni и АК18, которые показывают, что по свойствам экспериментальный сплав превосходит силумин, как по пределам прочности и текучести, так и по относительному удлинению, что говорит о более высоких технологических и эксплуатационных свойствах.

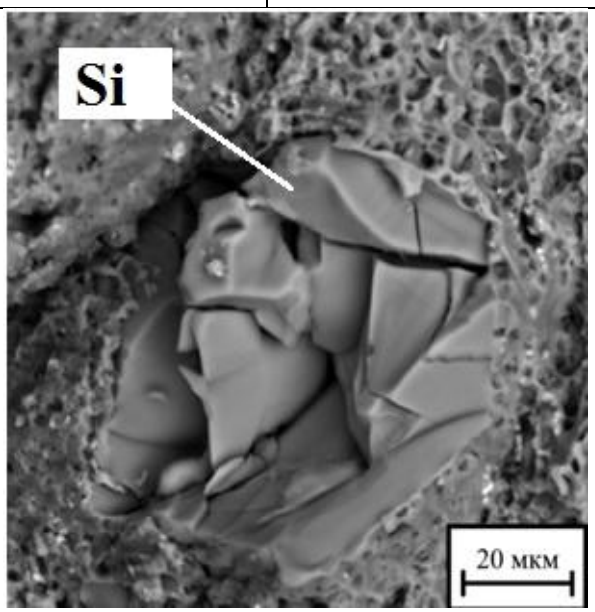
Несмотря на малые размеры и компактную форму, кристаллы Al_8CaNi_2 способствуют разрушению образцов в процессе горячей прокатки, по ним проходят трещины также, как и по кристаллам кремния (рис. 3.20 б,в). А фаза $Al_{10}CaMn_2$ не является местом предпочтительного начала разрушения (рис. 3.20 а). Вероятно, это связано с разницей в твердости первичных кристаллов и эвтектической матрицы. Если разница велика, то первичные кристаллы являются местами зарождения трещин. Твердость фазы $Al_{10}CaMn_2$ сопоставима с твердостью эвтектической матрицы, поэтому концентратором напряжений не является.



А



Б



В

Рисунок 3.20 - Фрактограммы ГП листов: а – Al-8Ca-2Mn-1Ni; б – Al-8Ca-2Mn-2Ni; в – АК18

Таблица 3.9 - Физико-механические свойства сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni в ГП состоянии

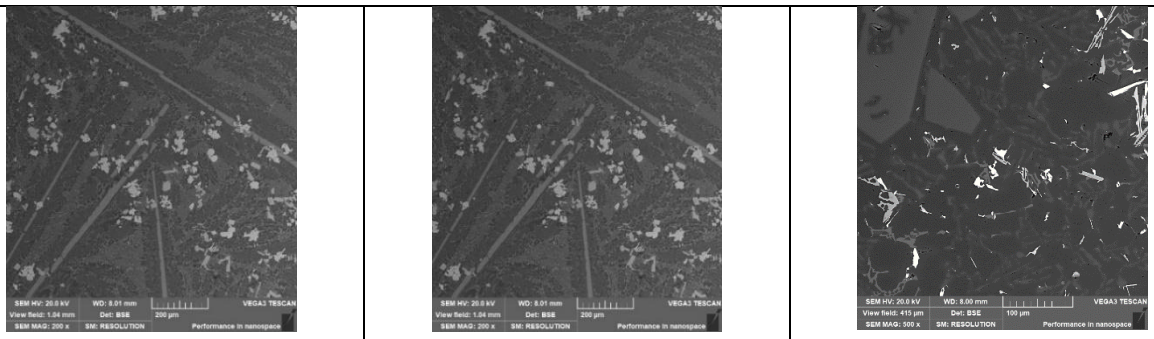
Сплав	**$\sigma_{0,2}$, МПа**	**σв, МПа**	е, %	HV	**Ω, МСм/м**
Al-8Ca-2Mn-1Ni	321	428	3,2	98	15,75
АК18	251	314	0,56	111	18,2

Далее проводили исследования сплавов с изготовлением ГП листов большей размерности. С этой целью были выплавлены слитки размером 40х140х200мм из сплавов Al-8Ca-2Mn-1Ni и АК18. На рисунке 3.21 представлены фотографии слитков.

А Б

Рисунок 3.21 - Слитки исследуемых сплавов

В сплаве Al-8Ca-2Mn-1Ni наблюдается довольно большое количество интерметаллидов Al_4Ca представленных на рисунке 3.22. Несмотря на это, исходя из данных предыдущей главы, были сделаны предположения, что сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni прокатается методом горячей продольной прокатки, поскольку этот интерметаллид легко дробится и сфероидизируется при горячей деформации (рисунок 3.22 б).

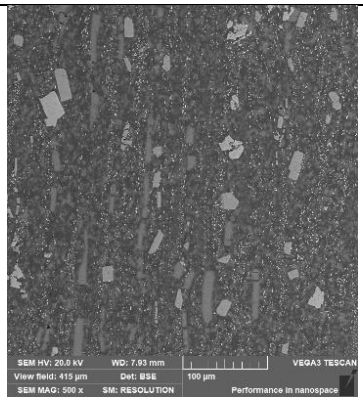


А б в

Рисунок 3.22 - а – Al-8Ca-2Mn-1Ni (литое состояние слиток 40 мм); б – сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni (отжиг 550°С, 6 ч.); в – АК18 (литое состояние слиток 40 мм) [124]

Продольную прокатку проводили на лабораторном стане ДУО 260. Плоские слитки из сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni прокатывали при температуре 550°С, а слитки из сплава АК18 при температуре 450°С. Слиток из сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni был прокатан за 20 проходов с высоты 40 мм до 4,2 мм, общая степень деформации составила около 90%. Слиток из сплава АК18 был прокатан за 13 проходов с 40 до 6,6 мм с общей степенью деформации около 84%. В конце прокатки силумина в листе появились трещины. Микроструктура проката сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni представлена на рисунке 3.23.

А



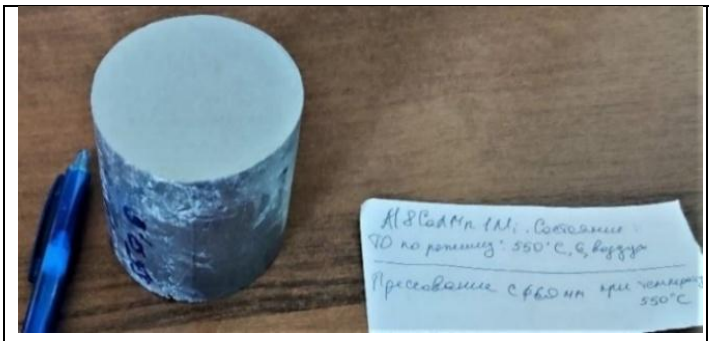
Б

Рисунок 3.23 – Сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni в ГП состоянии: а - Лист из сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni; б - микроструктура ГП листа (СЭМ).

В образце экспериментального сплава можно увидеть, что первичные фазы раздробились и равномерно распределились по объему. В частности видно, что интерметаллиды Al_4Ca раздробились на вытянутые фрагменты с закругленными краями длинной не более 50 мкм и сориентировались в направлении прокатки. Таким образом, можно судить, что экспериментальный сплав обладает довольно высокой технологичностью и данный эксперимент подтверждает его высокие технологические свойства в процессе горячей пластической деформации.

3.3.2.2. Получение прессованных прутков из сплавов АК18 и Al-8Ca-2Mn-1Ni

В ходе работы была изучена возможность изготовления прессованных изделий из экспериментального сплава, а также сравнение технологичности марочного сплава АК18 со сплавом Al-8Ca-2Mn-1Ni. В ходе работы были выплавлены слитки цилиндрической формы, диаметром 60 мм литьем в графитовую изложницу. На рисунке 3.24 представлены слитки исследуемых сплавов.



А

Б

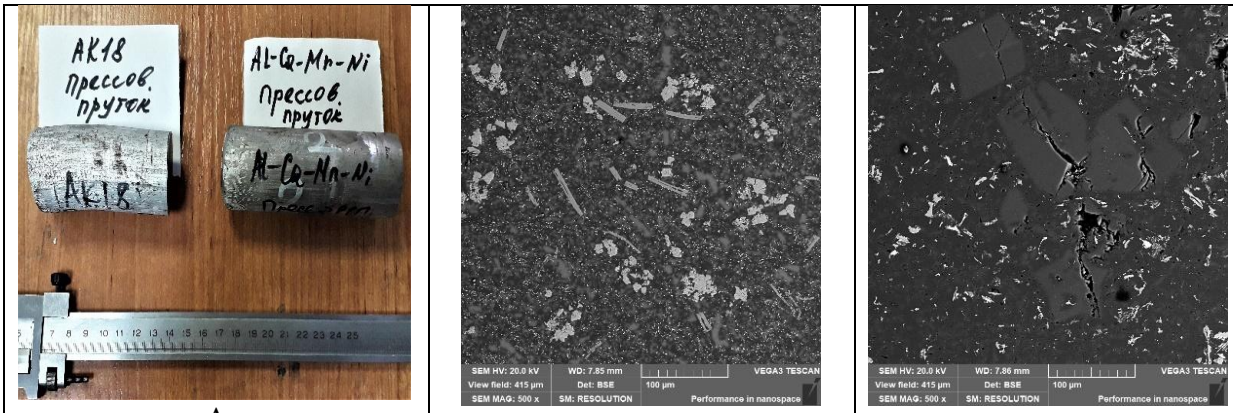
Рисунок 3.24 - Слитки исследуемых сплавов цилиндрической формы диаметром 60 мм: а – Al-8Ca-2Mn-1Ni; б – АК18

Прессованные образцы диаметром 60 мм были получены из данных слитков с помощью гидравлического пресса с максимальным развиваемым усилием 450 тонн в матрицу диаметром 40мм.

Прессование прутка из сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni проводили при температуре 550°C, а из АК18 при 450°C. Перед прессованием слитки выдерживались в печи в течение 3 часов.

Температура контейнера составляла 450°C при прессовании всех сплавов. Во время прессования экспериментального сплава нагрузка была меньше на 10%, чем при деформационной обработке АК18. Внешний вид прессованных прутков и их структуры представлены на рисунке 3.25.

В структуре прессованного образца из сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni наблюдаются три вида кристаллов: короткие пластины фазы $Al_6(Mn,Ca,Ni)$ длинной не более 50 мкм, также присутствуют раздробленные кристаллы $Al_{10}Ca(Mn,Ni)_2$ и первичные кристаллы Al_4Ca сильно измельченные и ставшие почти равноосными и смешанными с эвтектическими частицами. Также видно, что все первичные кристаллы равномерно распределились на фоне эвтектики с частицами сферической морфологии. В то же время, в образце из АК18 кристаллы кремния раскололись довольно крупными трещинами (рисунок 3.25в).



А Б в

Рисунок 3.25 – Сплавы АК18 и Al-8Ca-2Mn-1Ni после прессования: а – фотография прессованных образцов диаметром 40 мм; б – микроструктура прессованного образца Al-8Ca-2Mn-1Ni; в – микроструктура прессованного образца из сплава АК18.

3.3.2.3. Получение катанных прутков из сплавов Al-8Ca-2Mn-1Ni и АК18 методом РСП.

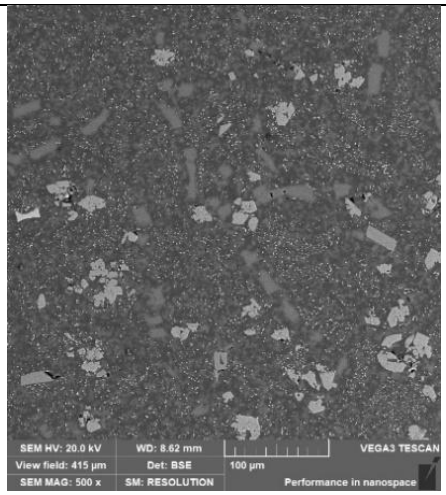
После прессования прутков диаметром 40 мм из сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni проводили деформационную обработку методом радиально-сдвиговой прокатки, далее (РСП). Прокатка осуществлялась на двух станах сдвиговой прокатки РСП 20-40 и РСП 10-30. Сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni подвергался деформационной обработке при температуре 550°C, а сплав АК18

при температуре 490°С. Предварительный нагрев осуществлялся в муфельной печи сопротивления с выдержкой 3 часа.

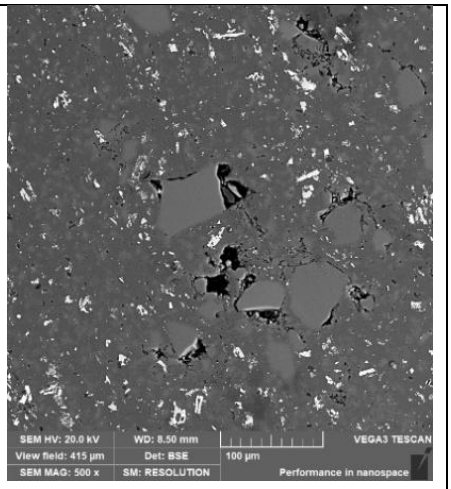
Нагрев образцов из сплава АК18 осуществлялся под температуру солидус с целью повышения пластичности данного сплава. Пруток из АК18 был прокатан за 12 проходов с общей степенью деформации около 70%. Из прессованного прутка сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni получили катанный образец за 9 проходов с общей степенью обжатия также около 70%.

Прутки из сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni имеют практически беспористую плотную структуру с равномерным распределением интерметаллидов. Частицы Al_4Ca в длину не более 25 мкм (Рисунок 3.26б). А в структуре сплава АК18 наблюдаются множественные трещины, по-видимому, образованные из-за разрушения алюминиевой матрицы острыми краями поворачивающихся кристаллов кремния (Рисунок 3.26в). Возможно, из-за высокой температуры прокатки, происходит местное оплавление границ, поскольку слишком мал температурный зазор до солидуса. Это наглядно показывает, что у четверного сплава есть возможность работать при более высоких температурах.

А



Б



В

Рисунок 3.26 – Сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni после РСП: а – прутки из сплавов Al-8Ca-2Mn-1Ni; б – микроструктура прутка из сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni; в – микроструктура прутка из сплава АК18

Выводы по главе 3

1. С применением програмного обеспечения Thermo-calc были рассчитаны фазовые составы сплавов Al-Ca-Mn и Al-Ca-Mn-Ni при комнатной температуре, рассчитаны критические температуры и интервалы кристаллизации сплавов. Были построены политермические разрезы и поверхности ликвидусов исследуемых систем.
2. Было позазано, что в системе Al-Ca-Mn протекают две нонвариантные реакции: перитектическая и эвтектическая. Помимо этого, в системе есть область первичной

кристаллизации тройной фазы состава $Al_{10}CaMn_2$. В свою очередь показано, что в четверной системе Al-Ca-Mn-Ni реализуются три нонвариантные реакции. Из них две перетектические $L+Al_3Ni \rightarrow (Al)+Al_6Mn+Al_8CaNi_2$ (P1); $L+ Al_6Mn \rightarrow (Al)+Al_{10}Mn_2Ca+Al_8CaNi_2$ (P2) и одна эвтектическая $L \rightarrow (Al)+Al_4Ca+Al_{10}Mn_2Ca+Al_8CaNi_2$ (E). Исходя из результатов экспериментов и расчета систем с использованием ПО Thermo-Calc было спрогнозировано строение тройной и четверной систем в области алюминиевого угла.

3. Методом РФА была идентифицирована фаза с решеткой, относящейся к структурному типу tP52/2 и параметрами a=1,2829нм, c= 0,5135нм и химической формулой $CaMn_2Al_{10}$
4. На основании анализа фазового состава и микроструктуры сплавов были выбраны композиции с наиболее подходящей под заданное определение «естественных композитов» микроструктурой: около 10 об.% первичных интерметаллидов равноосной формы с размерами не более 15-20 мкм, равномерно распределенные в объеме сплава, матрицу которого представляют многокомпонентные эвтектики разного уровня дисперсности. Выбранные сплавы оптимального состава принадлежат к тройной системе Al-Ca-Mn (Al-8Ca-2Mn) и к четверной системе Al-Ca-Mn-Ni (Al-8Ca-2Mn-1Ni).
5. С помощью прямого термического анализа были установлены температуры ликвидуса и солидуса всех экспериментальных сплавов, а для наиболее перспективных сплавов эти температуры подтверждены с помощью метода ДСК. Все расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются между собой. Температуры ликвидус сплавов Al-6Ca-3Mn и Al-8Ca-2Mn ниже, чем ликвидус АК18 (633-635ºС против 689ºС), что говорит о возможности более экономичной их выплавки, а температуры солидуса выше, чем у АК18 (611-617ºС против 535ºС), что говорит о возможном повышении рабочих температур.
6. Из сплава Al-8Ca-2Mn были получены горячекатаные (степень обжатия более 80%) и холоднокатаные (степень обжатия более 70%) листы. По тем же режимам были получены листы из сплава АК18, который показал меньшую технологичность и на последних проходах горячей деформации полностью растрескался. В горячекатаном и холоднокатаном состоянии в сплаве Al-8Ca-2Mn сохраняется дисперсная структура с равномерно распределенными первичными фазами размером не более 15 мкм. Оценка механических свойств при испытаниях на растяжение показало, что предел прочности сплава Al-8Ca-2Mn находится на уровне 250-260МПа при относительном удлинении 3-4%, в холоднокатаных листах прочность снижается до 160МПа при относительном удлинении 0,2%.

7. В ходе эксперимента были получены горячекатанные образцы из слитков сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni. Температура прокатки составляла 550°С. Механические свойства имеют следующие значения: σв=207МПа, σ0,2=170 МПа, ε=0,6%. Структура проката соответствует структуре «естественного композита», о чем можно судить по ее дисперсности
8. В ходе работы были получены прессованные прутки диаметром 40 мм сплавов Al-8Ca-2Mn-1Ni и АК18 из слитка цилиндрической формы диаметром 60 мм. Далее прессованные образцы подвергались радиально-сдвиговой прокатке РСП до диаметра 13,5 мм. В результате проведенных испытаний показано, что структура сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni стала более плотной и мелкодисперсной. В тоже время в структуре сплава АК18 образовались трещины по границам кристаллов кремния. Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что экспериментальный сплав AL-8Ca-2Mn-1Ni обладает более высокой технологичностью при осуществлении горячей деформационной обработки в сравнении с заэвтектическим силумином. При этом, за счет более высокой температуры плавления экспериментального сплава, он обладает более высокими эксплуатационными характеристиками в сравнении с силумином.

9. По совокупности полученных результатов композиции Al8Ca2Mn и Al8Ca2Mn1Ni были выбраны как перспективные для разработки новых сплавов специального назначения в качестве альтернативы заэвтектическим силуминам.

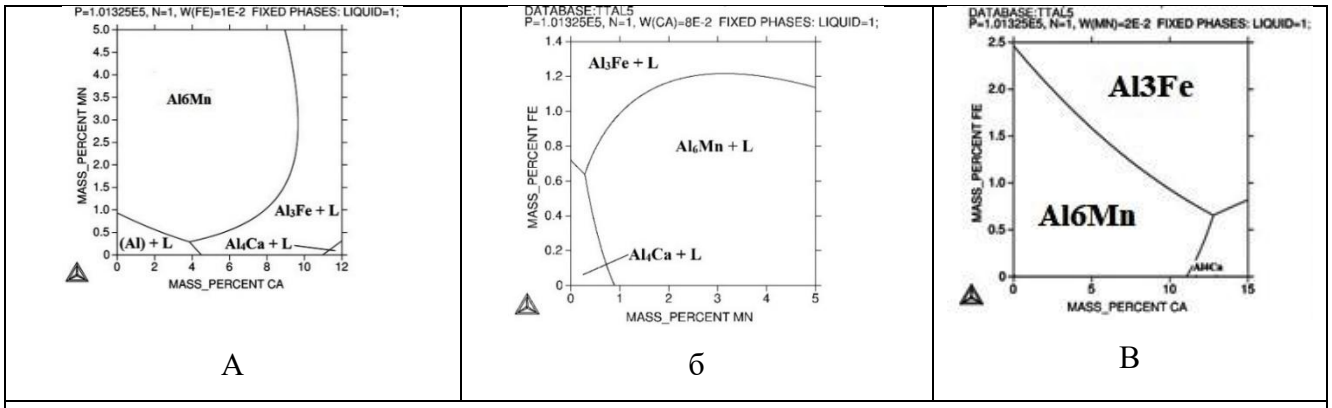
Глава 4. Фазовый состав и структура заэвтектических сплавов систем Al-Ca-Mn-Fe-Si и Al-Ca-Mn-Ni-Fe-Si

4.1. Расчет фазового состава сплавов и построение фрагментов диаграмм состояния Al-Ca-Mn-Fe-Si и Al-Ca-Mn-Ni-Fe-Si.

4.1.1. Фазовый состав сплавов Al-Ca-Mn-Fe-Si

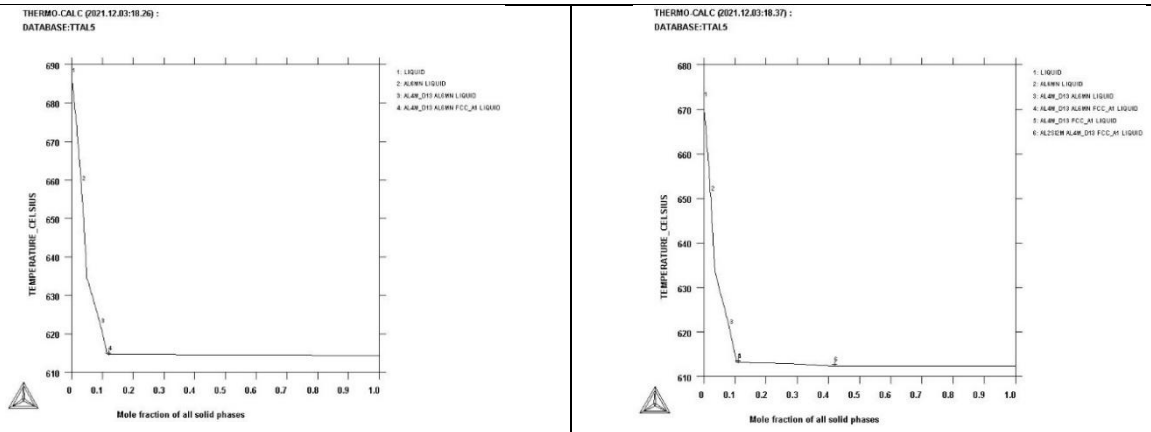
С целью уменьшения стоимости сплава (экономного легирования) рассматривалась возможность его производства на вторичном сырье, а именно сплава Al-8Ca-2Mn (82-Mn). Вторичный алюминий или алюминиевый лом имеет в своем составе примесные элементы железа и кремния. Железо является наиболее вредной примесью, которая приводит к формированию интерметаллидов с игольчатой морфологией. Ранее был выбран тройной сплав Al-8Ca-2Mn (82-Mn), именно на его основе разрабатывали составы четверных сплавов (таблица 4.1).

Количество интерметаллидной фазы в эвтектике экспериментальных сплавов приблизительно равно 50% (таблица 4.2). Таким образом, задача состояла в том, чтобы получить структуры сплавов с мелкодисперсными и равномерно распределёнными первичными кристаллами с целью дальнейшего исследования технологических и физико-механических свойств.



А б В

Рисунок 4.1 - Проекции поверхностей ликвидуса системы Al-Ca-Mn-X(Fe,Si): а- при 1%Fe; б) при 8%Ca; в) при 2%Mn



А Б

Рисунок 4.2. Кривые неравновесной кристаллизации Sheil-Gulliver: а) Al-8Ca-2Mn-0.3Fe; б) Al-8Ca-2Mn-0.3Si

Таблица 4.1 - Составы экспериментальных сплавов систем Al-Ca-Mn-X (где X- это Fe, Si) (по шихте)

№	Ca, масс. %	Mn, масс. %	Fe, масс. %	Si, масс. %	№	Ca, масс. %	Mn, масс. %	Fe, масс. %	Si, масс. %
1	8	2	1,0	-	4	8	2	-	0,5
2	8	2	0,5	-	5	8	2	-	0,3
3	8	2	0,3	-	6	8	2	-	-

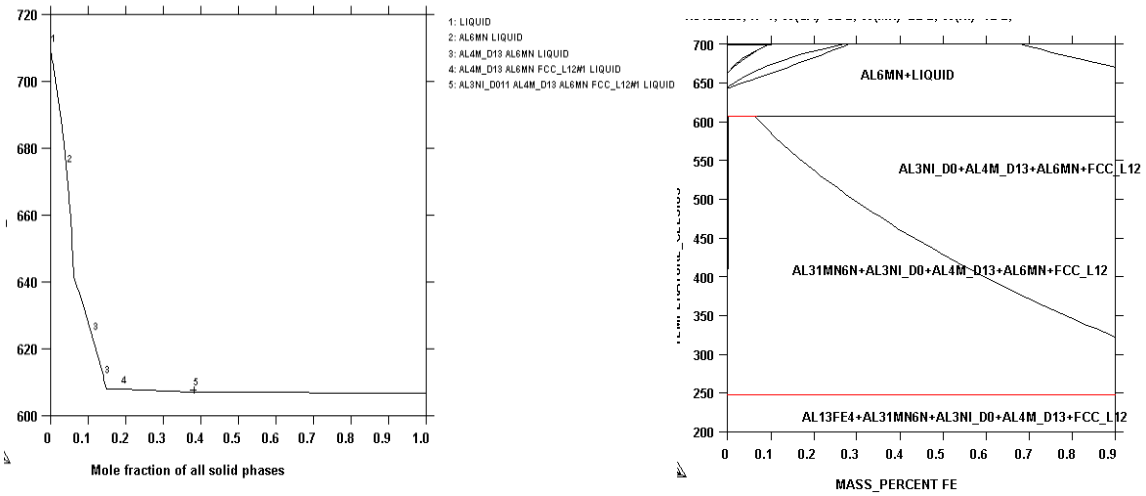
4.1.2. Фазовый состав сплавов Al-8Ca-2Mn-1Ni-(Fe)

В ходе работы исследовалась возможность изготовления сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni на вторичном сырье. Как известно, вторичный алюминий в своем составе содержит примеси Fe и Si. Таким образом целью эксперимента было установить, какую фазу образовывает железо и какой морфологией они обладают. В ходе работы были исследованы сплавы составов, представленных в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Состав экспериментальных сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni-(Fe,Si) [124]

№	Ca, масс. %	Mn, масс. %	Ni масс. %	Fe, масс. %	Si, масс. %
1	8	2	1	0,5	-
2	8	2	1		0,5
3	8	2	1	0,5	0,5
4	8	2	1	1,0	0,5

При исследовании базовых сплавов, дополнительно легированных 0,5 Fe было установлено, что сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,5Fe заканчивает кристаллизацию в четырехфазной области [Al3Ni+Al4Ca+Al6Mn+(Al)] (рисунок 4.3). При этом по при комнатной температуре наблюдаются дополнительная фаза al31Mn6Ni2 (таблица 4.3). Интервал кристаллизации сплава составляет 102,5°С и в структуре содержится не меньше 39% масс. интерметаллидных фаз..



А б

Рисунок 4.3 - а)Кривая охлаждения сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.5Fe, б) Политермическое сечение Al-8Ca-2Mn-1Ni-xFe

Таблица 4.3 - Фазовый состав и критические температуры сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,5Fe (TCAL4)

№	Сплав	T_L, °C	T_S, °C	ΔT, °C	Количество интерметаллидных фаз %масс.	Фазовый состав, % масс., при температуре
						20 °C
1	Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.5Fe	709,5	607	102,5	39,2%	Al13Fe(Mn,Ni)=1,92%; Al31Mn6Ni2=6,82%; Al3Ni(Fe;Mn)=0,89%; Al4Ca=29,5%; (Al)=60,81%

4.1.3 Сплав системы Al-Ca-Mn-Ni-Si

Проводилось исследование базового сплава, легированного 0,5%Si (таблица 4.4). Согласно расчету, сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,5Si заканчивает кристаллизацию в пятифазной области [(Al)+Al_3Ni+Al_4Ca+$Al_xMn_ySi_z$+(X)фаза] (рисунок 4.4б, таблица 4.4).

Интервал кристаллизации сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,5Si составляет 193,7°С. При этом количество интерметаллидных фаз первичного и эвтектического происхождения равно 37,5% масс.

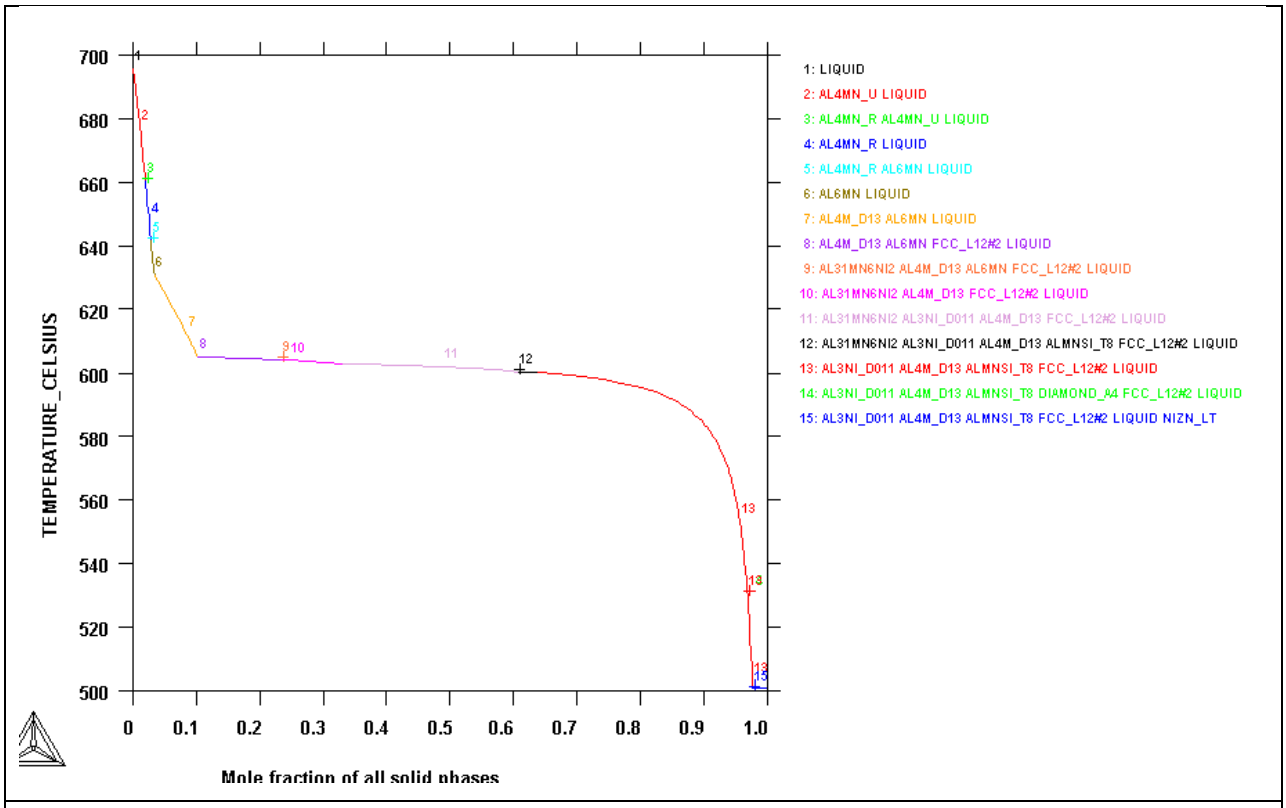


Рисунок 4.4. – Кривая неравновесной кристаллизации сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,5Si

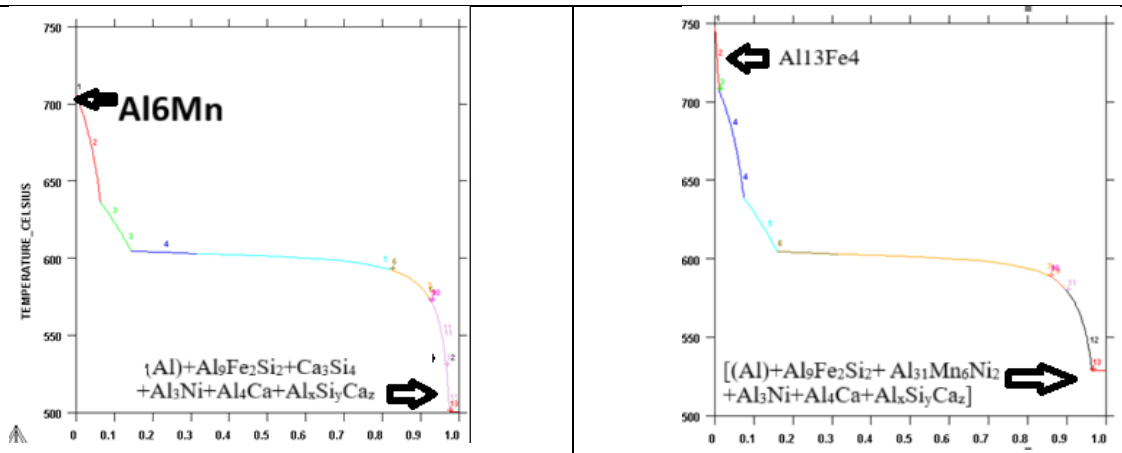
Таблица 4.4 - Фазовый состав и критические температуры сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni-0.5Si

№	Сплав	T_L, °С	T_S, °С	ΔT, °С	Количество интерметаллидных фаз %масс.	Фазовый состав, % масс., при температуре 20 °С
2	Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.5Si	695,7	502	193,7	37,5	Al31Mn6Ni2=7,78%; Al3Ni_D011(Mn)=0,68%; Al4Ca=28,22%; CaSi2=0,86%; (Al)=62,45%

4.1.4. Сплавы системы Al-Ca-Mn-Ni-Fe-Si

Исследовали базовые сплавы, легированные одновременно 0,5Fe и 0.5Si, а также 1Fe-0.5Si (таблица 25). Согласно расчету, сплавы Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,5Fe-0,5Si и Al-8Ca-2Mn-1Ni-1Fe-0,5Si заканчивают кристаллизацию в шестифазных областях:

[(Al)+$Al_9Fe_2Si_2$+Ca_3Si_4+Al_3Ni+Al_4Ca+$Al_xSi_yCa_z$]; [(Al)+$Al_9Fe_2Si_2$+ $Al_{31}Mn_6Ni_2$+Al_3Ni+Al_4Ca+$Al_xSi_yCa_z$], соответственно. Интервал кристаллизации во всех сплавах одинаков, но в сплаве с 1 %Fe температуры ликвидуса и солидуса увеличиваются на 50˚С[124].



а б

Рисунок 4.5 – Кривые Шейл Гулливер сплавов: а) Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.5Fe-0,5Si б) Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.5Si-1Fe

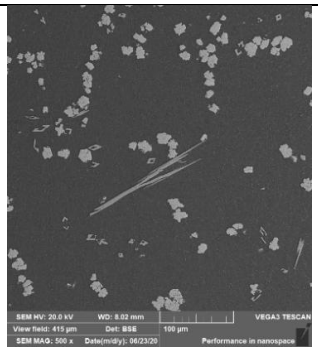
Таблица 4.5 Фазовый состав и критические температуры сплавов

№№	Сплав	T_L, °C	T_S, °C	ΔT, °C	Количество интерметаллидных фаз %масс.	Фазовый состав, % масс., при температуре 20 °C
3	Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,5Fe-0.5Si	705,8	580,7	125,1	39,6	Al31Mn6Ni2=7,78%; Al3Ni_D011(Mn)=0,68%; Al4Ca=28,22%; Al9Fe2Si2=1,85%; CaSi2=0,57%; (Al)=60,44%
4	Al-8Ca-2Mn-1Ni-1Fe-0.5Si	748	581	167	41,6	Al31Mn6Ni=7,78%; Al-3Ni(Mn;Fe)=0,68%; Al4Ca=29,09%; Al-9Fe2Si=3,7%; CaSi2=0,29%; (Al)=58,43%

4.2. Фазовый состав и структура сплавов системы Al-8Ca-2Mn-(Fe-Si) и Al-8Ca-2Mn-Ni-(Fe-Si) в литом состоянии

4.2.1. Сплавы системы Al-Ca-Mn-(Fe, Si)

В системе Al-Ca-Mn-Fe в структуре всех экспериментальных сплавов содержатся первичные кристаллы игольчатой морфологии, размеры которых могут достигать нескольких сотен микрометров. При этом в сплаве Al-8Ca-2Mn-0.5Fe присутствует благоприятная структура с достаточно компактными первичными кристаллами Al_6(Mn,Fe,Ca) в отличии от сплава Al-8Ca-2Mn-1Fe, в котором наблюдаются железосодержащие фазы игольчатой морфологии с довольно большой протяженностью в одном кристаллографическом направлении. На рисунке 4.6 представлены структуры сплавов в литом состоянии.



А

Б

Рисунок 4.6 - Литая структура сплавов системы Al-Ca-Mn-Fe, СЭМ: а-Al-8Ca-2Mn-0.5Fe; б-Al-8Ca-2Mn-1Fe

Структура медленно охлажденного сплава Al-8Ca-2Mn-1Fe (рисунок 4.7) содержит следы перитектической реакции, после которой из фазы Al_3(Fe,Mn) и жидкости образуется фаза Al_6(Mn,Fe). Таким образом можно сделать вывод, что железо в количестве 0,5Fe и выше оказывает неблагоприятное влияние на структуру заэвтектического сплава Al-8Ca-2Mn.

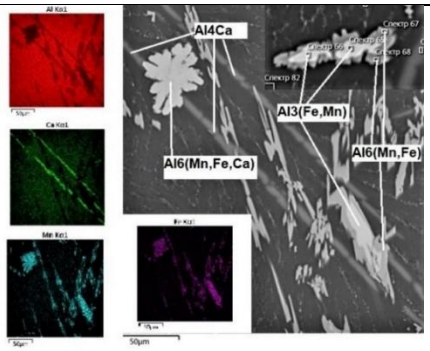
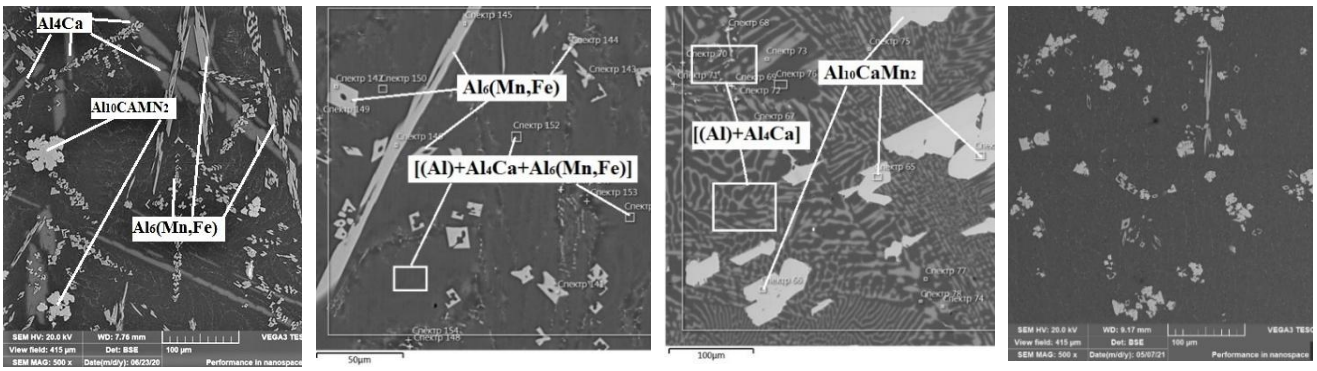


Рисунок 4.7 - Сплав Al-8Ca-2Mn-1Fe полученный медленным охлаждением с печью

Исследование трех сплавов 1,2,3 (Al-8Ca-2Mn-(1; 0,5; 0,3) Fe показало: структура сплава 1 не соответствует понятию «естественный композит», в нем много пластинчатых (иглообразных) кристаллов $Al_6(Mn,Fe)$ и Al_4Ca, а также небольшое количество кристаллов $Al_{10}CaMn_2$ (Рисунок 4.8 а). В структуре сплава 2, охлажденного в графитовую форму (скорость охлаждения примерно 20°C/c) также присутствует большое количество кристаллов $Al_6(Mn,Fe)$ на фоне тонкой тройной эвтектики (Рисунок 4.8б). А структура медленно охлажденного с печью сплава 2 (Рисунок 4.8в) содержит кристаллы тройного соединения $Al_{10}CaMn_2$ на фоне двойной эвтектики [(Al)+Al_4Ca]. Возможно, при охлаждении в графит не успевает проходить перитектическая реакция L+Al_6Mn→(Al)+$Al_{10}Mn_2Ca$ и в структуре присутствуют только кристаллы хрупкой фазы $Al_6(Mn,Fe)$. Поэтому содержание железа было снижено до 0,3% (что соответствует его содержанию во вторичных сплавах). Структура сплава 4 (Al-8Ca-2Mn-0,3Fe) (Рисунок 4.8г) показалась очень похожей на структуру тройного сплава Al-8Ca-2Mn. Поэтому было проведено повторное исследование методом МРСА образцов сплава Al-8Ca-2Mn и выявлено наличие в нем около 0,3%Fe. Затем тройной сплав Al-8Ca-2Mn был выплавлен на чистых шихтовых материалах в новом тигле (сплав 8 табл.1). В его структуре оказалось довольно большое количество первичных кристаллов Al_4Ca. Толщина пластин составляла не более 20 мкм, но в длину они попадались размерами до 250 мкм. Но по данным МРСА, в нем превышены концентрации кальция и марганца (8,3% и 2,7%, соответственно).

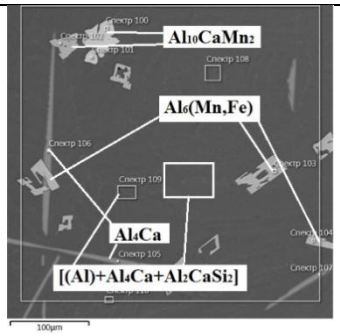
Из этого можно сделать вывод, что оптимальной структурой «естественного композита» обладает состав Al-8Ca-2Mn-0,3Fe. Это говорит о возможности, и даже необходимости использования для его производства вторичного сырья.



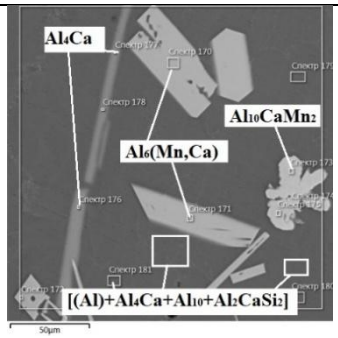
А б В г

Рисунок 4.8 - Микроструктура сплавов в литом состоянии, СЭМ: а-Al-8Ca-2Mn-1Fe; б- Al-8Ca-2Mn-0.5Fe; в- Al-8Ca-2Mn-0.5Fe (МО); г- Al-8Ca-2Mn-0.3Fe

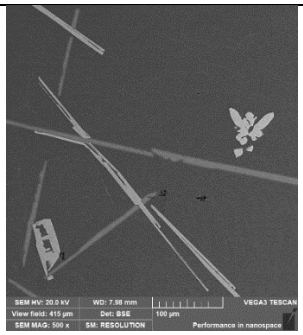
В ходе работы также проводилось исследование влияния Si на структуру и свойства сплава Al-8Ca-2Mn. Было установлено, что содержание кремния 0,3% и 0,5% в составе неблагоприятно влияет на структуру сплава. В структуре наблюдаются первичные кристаллы Al_4Ca и $Al_6(Mn,Ca)$ длиной несколько сотен микрон и отдельные кристаллы компактной морфологии фазы $Al_{10}CaMn_2$ (рисунок 4.9). По этой причине добавка кремния в сплаве Al-8Ca-2Mn не может рассматриваться в качестве перспективной для данной композиции.



А



Б

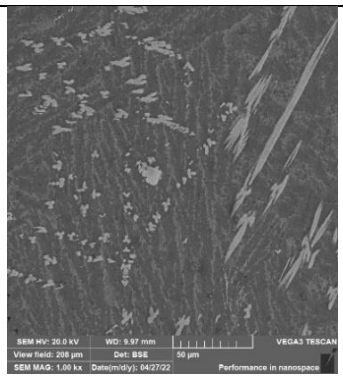


в

Рисунок 4.9 - Микроструктура сплавов в литом состоянии, СЭМ: а-Al-8Ca-2Mn-0.5Si; б-Al-8Ca-2Mn-0.3Si увеличение 1000х; в- Al-8Ca-2Mn-0.3Si увеличение 500х

4.2.2. Сплавы системы Al-Ca-Mn-Ni-(Fe, Si)

В сплаве Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.5Fe матрица состоит из двух видов эвтектик (темной и светлой). Совместно темная и светлая эвтектики имеют состав Al6,6Ca0,5Mn2Ni0,5Fe (весовые проценты) (рисунок 4.10, таблица 4.6) [124]. В то же время в структуре присутствуют два вида первичных кристаллов, различной морфологии. На рисунке 4.10 можно наблюдать иглообразные кристаллы серого цвета и состава (Al_6(Mn, Fe, Ni), а также светлые хлопьевидные интерметаллиды $Al_{10}Ca(Mn, Fe, Ni)_2$, исходя из результатов МРСА исследования [124]



А

Б

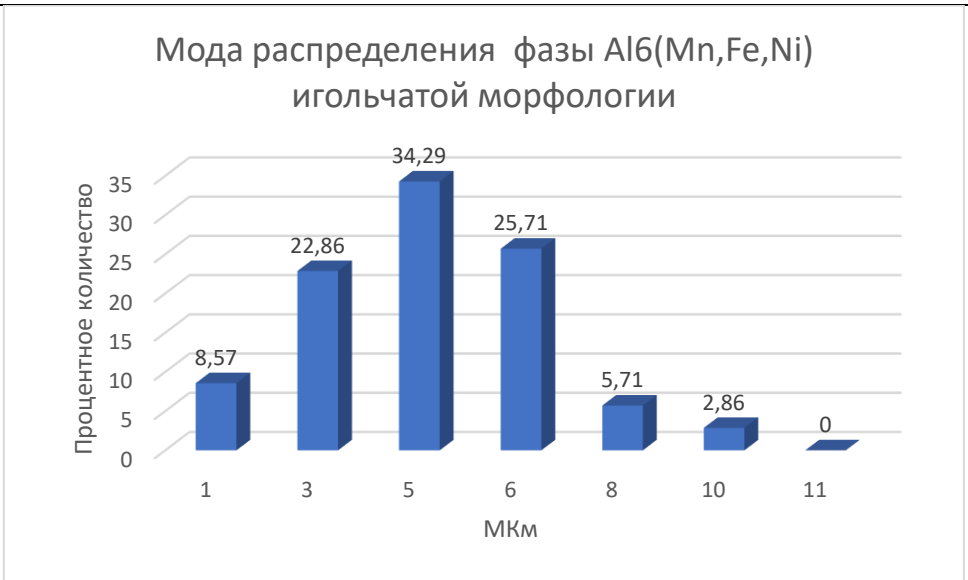
Рисунок 4.10 - Микроструктура сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,5Fe

Таблица 4.6 - Данные МРСА сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,5Fe

Элемент	Структура							
	Эвтектика(темные +светлые участки)		Интерметаллиды игольчатой морфологии		Интерметаллиды сферической морфологии		Эвтектика (темные участки)	
	Атом. %	Вес. %	Атом. %	Вес. %	Атом. %	Вес. %	Атом. %	Вес. %
Al	93,76	90,16	87,14	77,14	78,96	66,9	95,5	93,2
Ca	4,64	6,63	0,94	1,25	7,485	9,42	3,97	5,75
Mn	0,28	0,55	7,44	13,40	8,2	14,17	0,23	0,45
Ni	0,99	2,09	0,27	0,53	1,67	3,09	0,23	0,48
Fe	0,26	0,53	4,2	7,68	3,67	6,42	0,03	0,08
Si	0,06	0,05	0,01	0,003	0,01	0,01	0,003	0,03
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100

Количественная оценка микроструктуры

Количественный анализ структуры сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,5Fe показывает, что более 80% иголок Al_6(Mn, Fe, Ni) имеют размеры от 3 до 6 мкм, причем основная часть приходится на размер около 5 мкм (Рисунок 4.11а). Более 75% светлых компактных кристаллов $Al_{10}Ca(Mn, Fe, Ni)_2$ имеют размеры 2,7-5,5 мкм (Рисунок 4.11б).



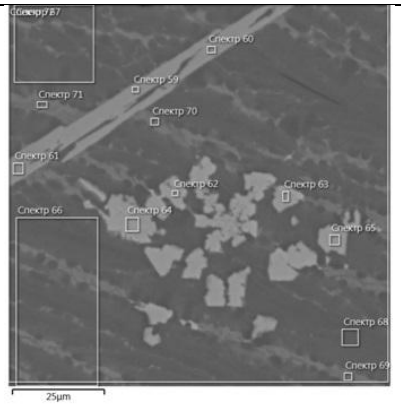
А

Б

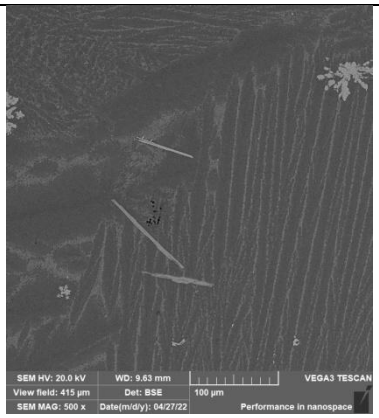
Рисунок 4.11 - Распределение по размерам кристаллов разного типа в сплаве Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,5Fe: а- игольчатая морфология; б-сферическая морфология.

<u>Сплав системы Al-Ca-Mn-Ni-Si</u>

В структуре сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.5Si наблюдаются два вида эвтектик. Темная эвтектика имеет состав Al5Ca1Mn0,1Ni0,4Si (вес. %), светлая эвтектика имеет состав Al5,8Ca1,3Mn6Ni0,3Si0,2Fe (вес.%) (рисунок 4.12., таблица 4.7). В свою очередь первичные кристаллы представлены интерметаллидами $Al_x(Mn, Si, Ni)_{1,5}Ca$ игольчатой морфологии и $Al_{10}Ca(Mn, Si, Ni)_2$ хлопьевидной формы исходя из результатов МРСА исследования. Кремния в первичных кристаллах не более 0,7ат. %, весь кремний входит в состав высокодисперсных эвтектик [124]



А



б

Рисунок 4.12 Микроструктура сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,5Si

Таблица 4.7 - Данные МРСА сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,5Si

Элемент	Структура							
	Эвтектика тёмного цвета		Серые кристаллы игольчатой морфологии		Светлые кристаллы компактной морфологии		Эвтектика светлого цвета	
	Атом. %	Вес. %	Атом. %	Вес. %	Атом. %	Вес. %	Атом. %	Вес. %
Al	95,61	93.50	83.23	72.98	79.81	67.58	91,90	86.53
Ca	3,46	5.02	5,95	7.75	5,31	6.68	4,13	5.77
Mn	0,48	0.96	10,55	18.84	13,39	23.09	0,65	1.25
Ni	0,05	0.11	0,09	0.17	1.10	2.03	2,90	5.95
Fe	0.00	0.00	0,11	0.20	0,39	0,70	0,09	0.18
Si	0,40	0.41	0.06	0.06	0,07	0.06	0.32	0.32
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100

Количественная оценка микроструктуры

Количественный анализ структуры сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,5Si показывает, что серые иглы $Al_x(Mn, Si, Ni)_{1,5}Ca$ имеют ширину не более 10 мкм, а длину в пределах 100 мкм, а 80% светлых компактных кристаллов $Al_{10}Ca(Mn, Si, Ni)_2$ имеют размеры 18-41 мкм (Рисунок 4.12).

Рисунок 4.12 - Распределение по размерам кристаллов разного типа в сплаве Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,5Si.

<u>Сплавы системы Al-Ca-Mn-Ni-Fe-Si</u>

В структуре сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.5Si-0,5Fe наблюдаются два вида эвтектик. Общий состав эвтектик Al5CA0.3Mn0.5Ni0.4Si0.2Fe (вес.%) (рисунок 4.13, таблица 4.8). В свою очередь первичные кристаллы представлены интерметаллидами $Al_6(Mn, Fe)$ пластинчатой морфологии и $Al_{10}Ca(Mn, Fe, Ni,Si)_2$ хлопьевидной формы исходя из результатов МРСА исследования. Кремния в первичных кристаллах не более 0,2ат. %, весь кремний входит в состав высокодисперсных эвтектик [124]

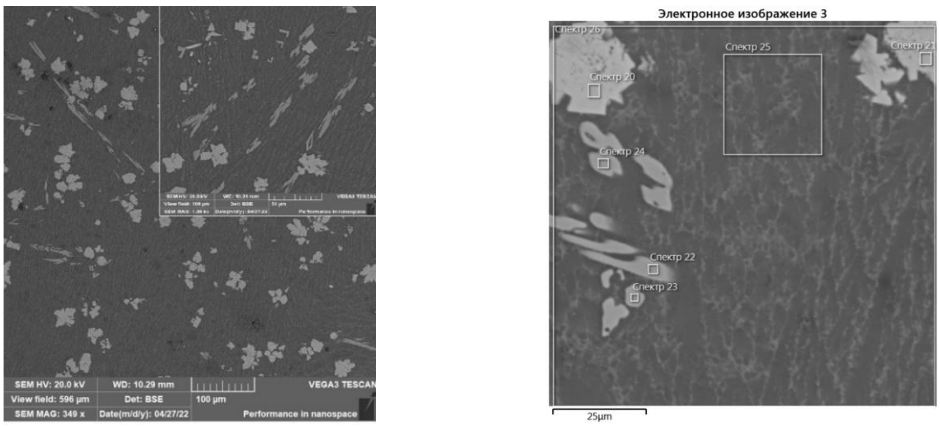


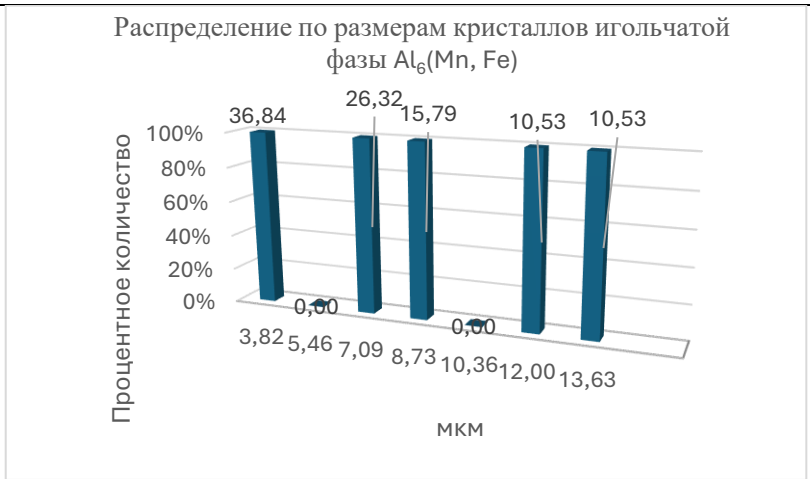
Рисунок 4.13 - Микроструктура сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,5Fe-0.5Si

Таблица 4.8 - Данные МРСА сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,5Fe-0.5Si.

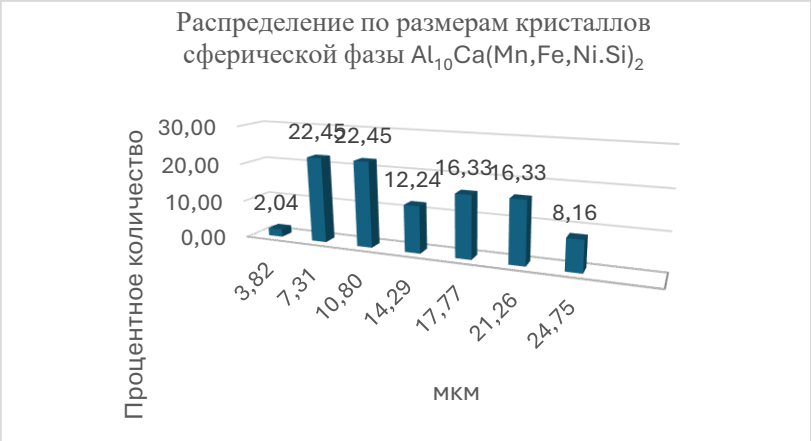
Элемент	Структура					
	Эвтектика		Светло-серые кристаллы пластинчатой морфологии		Светлые интерметаллиды сферической морфологии	
	Атом. %	Вес. %	Атом. %	Вес. %	Атом. %	Вес. %
Al	93,86	90,79	86,6	76,0	78,8	66,9
Ca	4,8	6,89	0,18	0,2	7,38	9,3
Mn	0,25	0,5	8,34	14,90	8,34	14,20
Ni	0,51	1,07	-	-	1,5	2,7
Fe	0,17	0,34	4,9	8,89	3,8	6,80
Si	0,41	0,41	0,010	0,010	0,160	0,140
Сумма	100	100	100	100	100	100

Количественный анализ микроструктуры

Количественный анализ структуры сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-1Fe-0.5Si (литье в графит) показывает, что иголки Al_6(Mn, Fe) имеют ширину 1,5-2 мкм (Рисунок 4.14а), а длину не более 5 мкм (Рис. 26а), светлые компактные кристаллы $Al_xCaMn_{1,5}$ имеют размеры 4-6 мкм, но их при этом способе охлаждения в структуре очень мало (Рис. 4.14б). Кристаллы $Al_{10}Ca(Mn,Fe,Ni,Si)_2$ медленно охлажденного сплава имеют размеры 50-150 мкм (Рисунок 4.15 б), а в сплаве, отлитом и отожженном - 5-15 мкм (Рисунок 4.15в). Самые малые размеры фазы $Al_{10}Ca(Mn,Fe,Ni,Si)_2$ после литья в нагретую до 200°С графитовую форму – 3-8 мкм (Рисунок 4.15г).



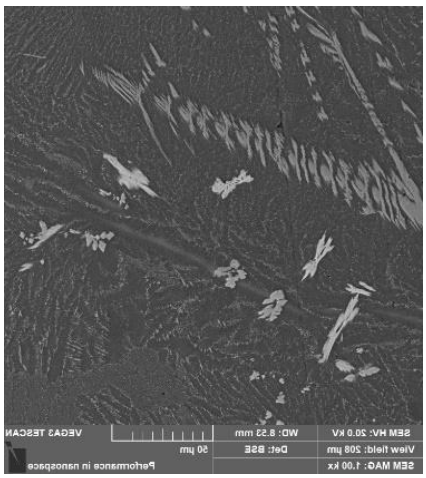
А



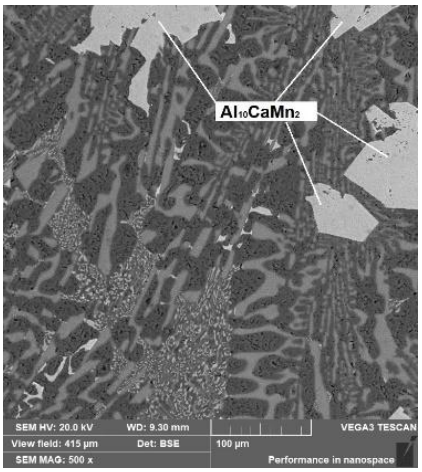
Б

Рисунок 4.14 – Распределение по размерам кристаллов разного типа в литом состоянии сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,5Fe-0,5Si: а – игольчатые фазы; б – сферические фазы

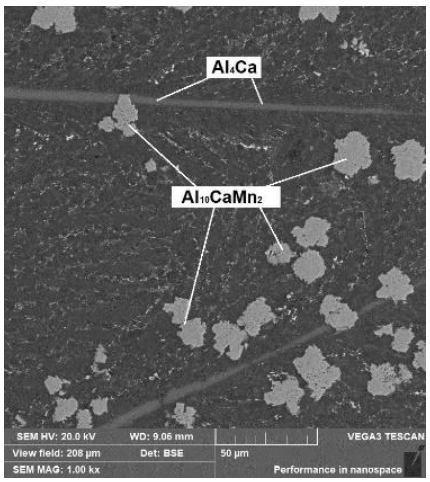
В сплаве Al-8Ca-2Mn-1Ni-1Fe-0.5Si структура после литья в графитовую форму содержит, в основном, строчечные пластинчатые частицы Al_6(Mn, Fe) и малое количество светлых кристаллов $Al_xCaMn_{1,5}$ (рисунок 4.15а). В медленно охлажденном сплаве все светлые первичные кристаллы имеют крупные размеры и компактную форму и определяются с помощью МРСА, как $Al_{10}Ca(Mn,Fe,Ni,Si)_2$ (рисунок 4.15б). В сплаве, отожженном после литья в графит, присутствуют два типа кристаллов – серые пластины Al_4Ca (их мало) и компактные кристаллы $Al_{10}Ca(Mn,Fe,Ni,Si)_2$ (рисунок 4.15 в). В сплаве, отлитом в нагретую до 200°С форму, пластины Al_4Ca отсутствуют. Структура состоит из первичных компактных кристаллов $Al_{10}Ca(Mn,Fe,Ni,Si)_2$ на фоне высокодисперсной многокомпонентной эвтектики (рисунок 4.15г).



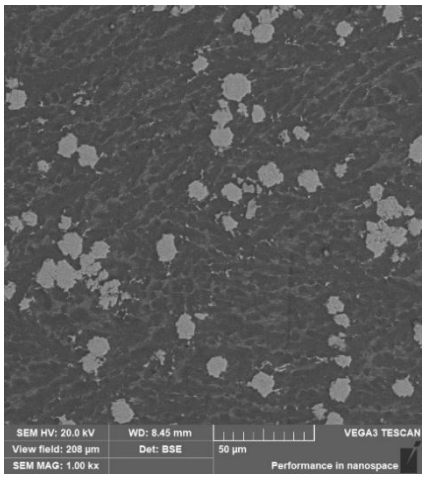
а



б



в



г

Рис 4.15 - Микроструктура сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-1Fe-0.5Si: а) Литой в графитовую форму (Vохл. ~ 10К/с); б) Медленное охлаждение (с печью); в) Отжиг после литья в графитовую форму (520°С, 3ч); г) Литьё в подогретую до 200°С графитовую форму.

Твердость и электропроводность

В целом, твердость заэвтектических сплавов зависит от общей доли в них интерметаллидов. Чем их больше, тем больше твердость. Данные для сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-1Fe-0.5Si получены после термообработки (отжиг 520°С, 3ч.) (таблица 4.10). При этом электропроводность выросла почти в два раза. Твердость, по-видимому, снизилась по сравнению с литым состоянием. Это происходит из-за фрагментации и сфероидизации эвтектических фаз.

Таблица 4.9 - Данные МРСА сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-1Fe-0.5Si (литой, отжиг 3ч, рис.4.15в).

Элемент	Структура			
	Серые кристаллы пластинчатой морфологии		Светлые частицы сферической морфологии	
	Атом. %	Вес. %	Атом. %	Вес. %
Al	79,10	72,03	78,33	65,87
Ca	18,97	25,66	7,31	9,14
Mn	0,03	0,06	9,97	17,07
Fe	0,02	0,03	2,95	5,13
Ce	0,09	0,43	0,19	0,84
Ni	0,09	0,17	0,90	1,65
Si	1,71	1,62	0,34	0,30
Сумма			100	100

Таблица 4.10 - Твердость и электропроводность в литом состоянии и после ТО

Сплав	HV	Ω, МСм/м
Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.5Fe	77	9,92
Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.5Si	99	6,28
Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,5Fe-0.5Si	101	8,78
Al-8Ca-2Mn-1Ni-1Fe-0.5Si ТО (520°С, 3ч.)	91	14,57

4.3. Термодеформационная обработка сплавов Al-8Ca-2Mn-Fe-Si и Al-8Ca-2Mn-1Ni-Fe-Si и их механические свойства.

С целью проведения исследований на технологичность сплава при деформационной обработке, были получены слитки составов, представленных в таблице 4.11. Далее производили горячую прокатку с целью получения листа толщиной 1,9 мм. Общая степень деформации составила более 80%. Микроструктура деформированных полуфабрикатов представлена на рисунке 4.17.

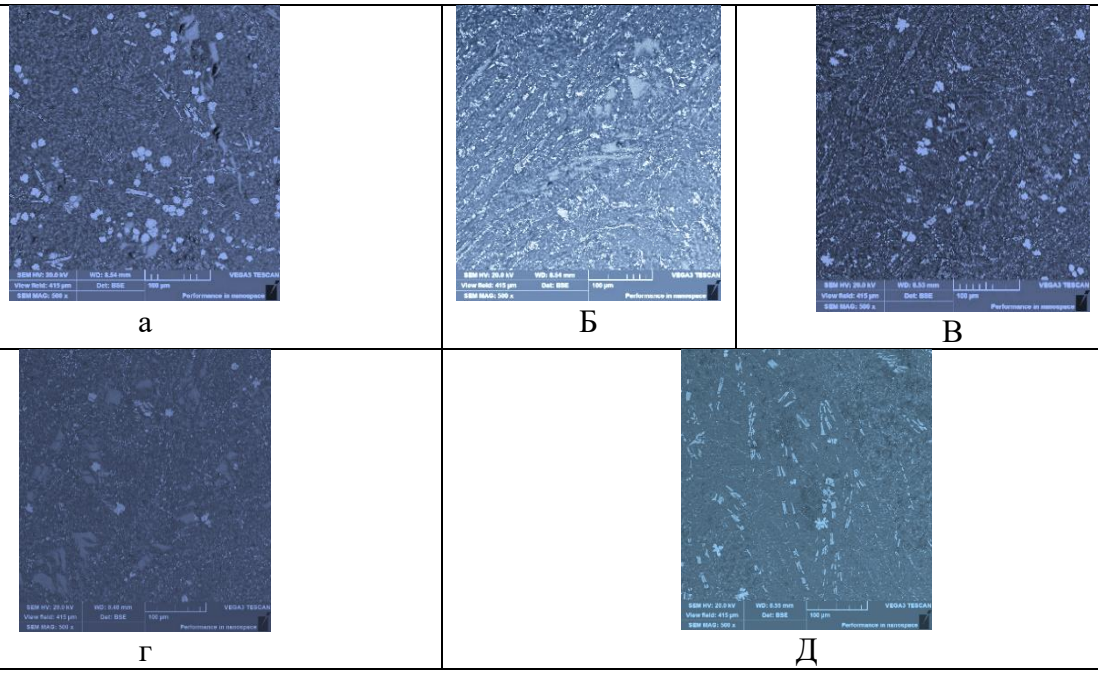


Рисунок 4.16. Микроструктуры горячекатаных образцов, СЭМ, 500х: а) Al-8Ca-2Mn-0.5Fe; б) Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.5Fe; в) Al-8Ca-2Mn-1Ni-1Fe-0.5Si; г) Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.5Fe-0.5Si; д) Al-8Ca-2Mn-0.3Fe

Микроструктура деформированных полуфабрикатов представлена на рисунке 4.17. Первичные интерметаллиды раздробились и равномерно перераспределились в матрице в направлении течения металла. Эвтектические колонии также распределились в направлении течения материала. В таблице 4.11 представлены механические свойства прокатанных образцов. Наилучшим сочетанием механических свойств (прочности и пластичности) обладает сплав Al-8Ca-2Mn-0.3Fe. Предел прочности равен 262 МПА при относительном удлинении 1,7%.

Таблица 4.11 - Механические свойства ГП образцов

Сплав	Механические свойства в ГП состоянии			Отжиг 520 ˚С			
	σв, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	3 часа		6 часов	
				HV среднее	Ω, МСм/м среднее	HV среднее	Ω, МСм/м среднее
Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.5Fe	198	157	0,4	88	14,9	-	-
Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,5Fe-0.5Si	209	187	0,4	90	14,1	-	-
Al-8Ca-2Mn-1Ni-1Fe-0.5Si	194	177	0,3	92	14,6	-	-
Al-8Ca-2Mn-0.3Fe	262	157	1,7	-	-	86,1	15,2
Al-8Ca-2Mn-0.5Fe	232	162	1,1	-	-	78,8	15,3

Выводы по главе 4

1. В ходе работы было установлено, что заэвтектический сплав Al-8Ca-2Mn может быть приготовлен на основе вторичного сырья. Показано, что для сплава Al-8Ca-2Mn допустимо не более 0,3Fe и 0,3Si. Выводы были сделаны на основе расчетных и экспериментальных методов на базе ранее выбранных композиций перспективных сплавов типа «естестественный композит».

2. Было показано, что наличие кремния в сплаве Al-8Ca-2Mn-1Ni приводит к огрублению структуры. Железо в свою очередь оказывает меньший эффект на формирование фаз грубой морфологии. Показано, что из сплавов на базе композиции Al-8Ca-2Mn-1Ni благоприятной структурой «естественного композита» обладают сплавы с преобладающей долей железа. Оптимальной структурой в литом состоянии отличается композиция Al-8Ca-2Mn-1Ni-1Fe-0.5Si, отлитая в нагретую до 200°С графитовую форму. Её, по-видимому, можно рекомендовать, как сплав для литья под давлением.

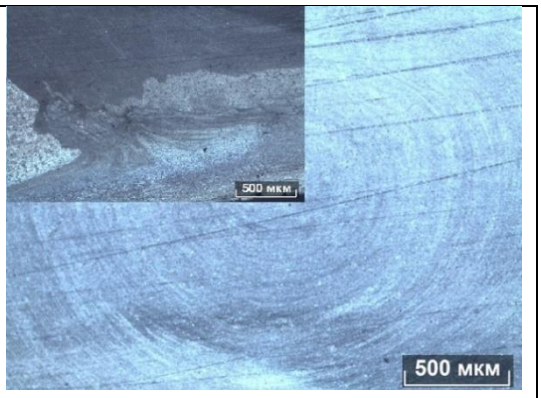
3. Проводилась деформационная обработка сплавов методом горячей прокатки при температуре 520°С с общей степенью деформации 80%. Показано, что структура проката отличается равномерностью распределения первичных интерметаллидов. Наилучшее сочетание прочности и пластичности у сплава Al-8Ca-2Mn-0.3Fe. Предел прочности 262МПа и относительное удлинение 1,7%.

Глава 5. Технологические, физико-механические и коррозионные свойства сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni.

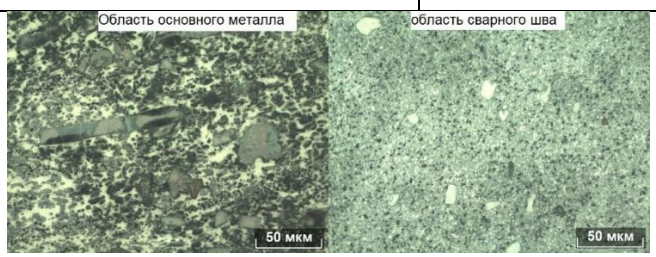
5.1. Сварка трением с перемешиванием

Сплавы типа «естественные композиты» предполагается использовать в гибридных конструкциях, в том числе в соединительных деталях с пониженным ТКЛР. Сварка трением с перемешиванием является универсальной технологией для соединения деталей из разных материалов. Поэтому исследовали возможность применения данной технологии к листовым образцам из сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni. Из листовых образцов толщиной 4,2 мм вырезали карточки с размерами 60х60мм и подвергали их сварке трением с перемешиванием используя режим, подходящий для большинства алюминиевых сплавов: скорость подачи 25 мм/мин., скорость вращения инструмента 1800 об./мин., средняя температура в области шва около 350°С. Разрывные образцы вырезали перпендикулярно сварному шву так, чтобы он оказался в середине рабочей части образца. Разрывные образцы после испытаний показаны на рисунке 5.1 Микроструктура зон шва и термического влияния показаны на рисунке 5.1в-д. В зоне шва первичные и эвтектические интерметаллиды заметно измельчились. Первичные кристаллы и интерметаллиды эвтектического происхождения измельчаются в зоне сварного шва примерно в 2-3 раза. При испытании на растяжение разрушение образцов происходит по сварному шву, несмотря на значительное измельчение структуры области шва.

А



Б



В

Рисунок 5.1 – а - Разрывные образцы из сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni после СТП; б - структура в области основного металла 500х; в - структура в области шва 500х

Предел прочности образцов сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni составляет 140 МПа, относительное удлинение - 4,7%. В структуре преобладают вытянутые деформированные зерна (рисунок 5.1). Следовательно, для упрочнения зоны сварного шва, необходима разработка специальных режимов СТП для заэвтектических сплавов.

5.2. Исследование коррозионной стойкости заэвтектических сплавов

Исследовались два экспериментальных сплава тройной и четверной систем легирования (Al-8Ca-2Mn и Al-8Ca-2Mn-1Ni), а также стандартный поршневой силумин АК18 в качестве сплава сравнения. Сплавы были исследованы в литом состоянии. Образцы испытывались в 3% растворе поваренной соли NACl с выдержкой в течение 366 часов. Рассчитывались массовые и глубинные показатели коррозии.

Массовый показатель коррозии (K_m, г/м²·ч) представляет собой изменение массы металла в результате коррозии, отнесенное к единице поверхности (s) образца и к единице времени. Изменение массы образца определяется обычно как разность между массой образца до испытания (m_o) и его массой после испытания (m_1) в течение времени (τ) со снятием продуктов коррозии (убыль массы металла).

$$K_m = (m_0 - m_1)/s \cdot \tau .$$

Глубинный показатель коррозии (П, мм/год) учитывает уменьшение толщины металла вследствие коррозии за год. Переход от массового показателя к глубинному в случае равномерной коррозии, по формуле:

$$П = K_m \cdot 8{,}76 / \rho$$

где ρ плотность металла.

Плотность металла рассчитывали ρ=m/V

Массу образцов измеряли на аналитических весах с точностью 0,001 грамм. Объем образцов определяли пикнометрическим методом. В качестве жидкости использовали воду при T = 25°C. Результаты исследований содержатся в таблице 5.1

Таблица 5.1 - Показатели коррозии экспериментальных сплавов

Состав сплава	m, г	Δm, г	S, см²	ρ, г/см³	Km, г/м²*час	П, мм/год
Al-8Ca-2Mn	3,76	0,01	4,5	2,35	0,06	0,223
Al-8Ca-2Mn-1Ni	2,38	0,05	4,9	2,65	0,28	0,925

Исследование коррозионно-электрохимического поведения литых алюминиевых сплавов проводили путем снятия анодных поляризационных кривых в растворах 0.5 М (3%) NaCl. Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке на рисунке 5.2.

Рисунок 5.2 - Стеклянная трехэлектродная ячейка

Двухэлектродные ячейки используют в тех случаях, когда знание точной величины потенциала индикаторного электрода необязательно.

Вспомогательный электрод необходим для протекания электрического тока через ячейку, а не через электрод сравнения. Соответственно, разность потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения, остаются постоянными.

Вспомогательным электродом служила платиновая пластина. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод (х.с.э.). Все значения потенциалов в работе приведены относительно х.с.э. Потенциал хлорсеребряного электрода в насыщенном растворе KCl равен 0,20В. Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата Elins P-20x. Кривые анодной поляризации снимали в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с.

Рабочие электроды представляли собой пластины, вырезанные из средней части отливок алюминиевых сплавов. Таким образом минимизировали вероятность в различии состава поверхностных и объемных слоев отливки. Вырезанные пластины последовательно шлифовали наждачной бумагой зернистостью до Р240. Отшлифованные пластины отмывали в ультразвуковой мойке в спирте и травили в 5% HCl. Поверхность пластины неподлежащая анализу изолировалась парафином.

После изоляции парафином перед анодной поляризацией рабочие электроды вновь промывали спиртом, а затем дистиллированной водой. Итоговые площади образцов:

«чистый» Al (АК 18) - S=9x13 мм^2=1.17 см^2;

Al-8Ca-2Mn-1Ni-S=16x11 мм^2=1.76 см^2;

Al-6Ca-3Mn-2Ce (без Т) - S=10x13 мм^2=1.3 см^2;

Al-6Ca-3Mn-2Ce-Т-550 С°- S=10x11 мм^2=1.1 см^2.

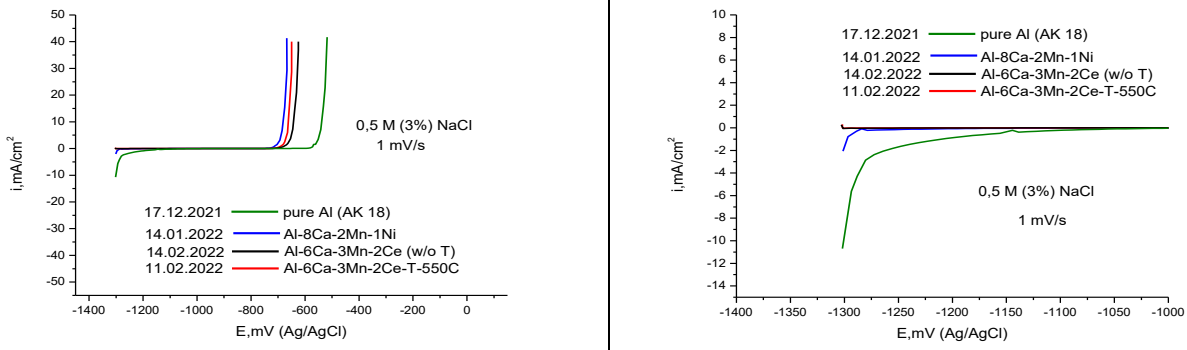
На рисунке 6.2 представлены анодные поляризационные кривые испытанных литых алюминиевых сплавов. В целом коррозионно-электрохимическое поведение у сплавов схожее. Видно, что на анодных поляризационных кривых всех сплавов отсутствует какая-либо область активного растворения. Все виды сплавов характеризуются довольно широкой областью пассивного состояния. Однако пассивная область сплава АК18 находится в области более положительных потенциалов, чем экспериментальных сплавов, составляет около 550 мВ (от -1100 мВ до -550 мВ). Для экспериментальных сплавов пассивная область составляет примерно те же 550 мВ от -1250 мВ до -700 мВ. Плотности токов потенциалов в пассивном состоянии практически равны нулю (прим.-0.04 мА/см^2).

Легирование алюминия добавками кальция, марганца, никеля и церия приводит к смещению как потенциала начала пассивации, так и перепассивации в более отрицательную сторону. Поскольку данные сплавы представляют собой сплавы эвтектического типа, то это явление, по-видимому, связано с селективным растворением более активных фаз – в первую очередь никельсодержащих и церий содержащих. В то время как коррозионная стойкость сплава АК18 определяется образованием на его поверхности плотной пассивной пленки на основе окислов.

Никель является более благородным металлом по сравнению с алюминием: E°(Ni^{2+}/ Ni) = -0,25 В. В контакте с алюминием никель является катодом и на нем возможно восстановление водорода из воды или кислорода, растворенного в воде. На анодных поляризационных кривых (рисунок 5.3) видно, что коррозия сплава с никелем идет при более отрицательных потенциалах, -750мВ. Более интенсивную коррозию алюминиевых сплавов с никелем подтверждают значения массового и глубинного показателя. Массовый показатель для сплава с никелем составляет 0,28 г/м^2·час, что приблизительно в 5 раз выше для сплава Al - Ca – Mn (0,06 г/м^2·час).

Образец алюминиевого сплава с церием в меньшей степени подвергался коррозии. Церий образует прочные оксидные пленки на поверхности, что вызывает пассивацию металла. Церий обладает более отрицательным электродным потенциалом по сравнению с алюминием, поэтому при их контакте коррозия практически не наблюдается. Потеря массы равна 0. На поляризационных кривых коррозия наступает при более высоком потенциале -700 мВ.

Коррозия для силумина АК18, более стойкого к коррозии, наблюдалось при потенциале -500мВ.



А б

Рисунок 5.3 - Кривые анодной поляризации алюминиевых сплавов: АК18-зеленая кривая; Al-8Ca-2Mn-1Ni- синяя кривая; Al-6Ca-3Mn-2Ce (без Т)- черная кривая; Al-6Ca-3Mn-2Ce-T-550 C°) в 0.5 M NaCl; б) увеличенный масштаб области при E<-1000 мВ

5.3. Физико-механические свойства образцов из заэвтектических сплавов оптимального состава.

У заэвтектических сплавов твердость и электропроводность после сфероидизирующего отжига меняются незначительно. Это связано, видимо, с высоким содержанием интерметаллидов, поскольку перераспределения частиц почти не происходит, хотя форма их становится округлой. В прутках РСП твердость снижается, скорее всего, из-за значительного измельчения всех интерметаллидов. Прочностные свойства листов из четверных сплавов соответствуют свойствам безмедистых силуминов, поскольку алюминиевый твердый раствор не содержит упрочняющих компонентов (Таблица 5.2).

Таблица 5.2 - Физико-механические свойства слитков и прутков из АК18 и Al-8Ca-2Mn-1Ni.

Сплав	Слитки		Слитки ТО		Листы		Прессованые прутки		Прутки после РСП
	HV	Ω, МСм/м	HV	Ω, МСм/м	HV	Ω, МСм/м	HV	Ω, МСм/м	HV
Al-8Ca-2Mn-1Ni	65±2	14,1±0.3	61±2	11,5±0.1	71.7±2	15.5±0.4	65±3	14.14±0,7	51.9±2
АК18	66±2	16,3±0.4	78±2	14,4±0.2	-	-	66±3	16.3±0,4	60.9±2

	Результаты испытаний на одноосное растяжение ГП листов		
Al-8Ca-2Mn-1Ni	**σв, МПа**	**$\sigma_{0,2}$, МПа**	**δ, %**
	207	168	0,6
	204	171	0,5
	210	171	0,6
	207	**170**	**0,57**
	179	129	1,6
	172	128	1,2
Среднее значение	**178**	**128**	**1,6**

Поршневые сплавы должны обладать пониженным коэффициентом термического расширения, поэтому проводились сравнительные исследования ТКЛР сплавов АК 18 и Al-8Ca-Mn-1Ni в диапазоне температур от 25°С до 500°С.

В интервале температур 30-200°С ТКЛР сплава АК18, отлитого в кокиль, с размером кристаллов первичного кремния 40-50 мкм составляет 21,32x10^{-6} 1/°С.

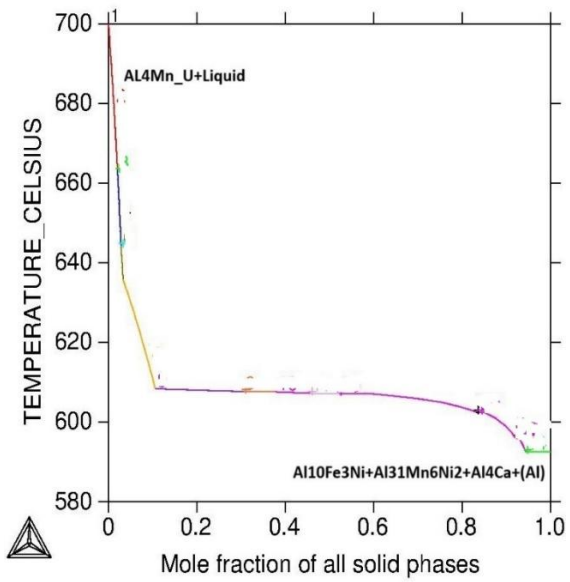
ТКЛР экспериментальных сплавов в интервале температур 20-100°С не отличается от стандартных алюминиевых сплавов (АК12М2, АМ5К) (таблица 3.11). Но в сплавах Al-8Ca-2Mn и Al-8Ca-2Mn-1Ni после 400°С наблюдается небольшое снижение ТКЛР до (19-20) x10^{-6} 1/°С.

Таблица 5.3. - Значения ТКЛР заэвтектических сплавов с благоприятной структурой

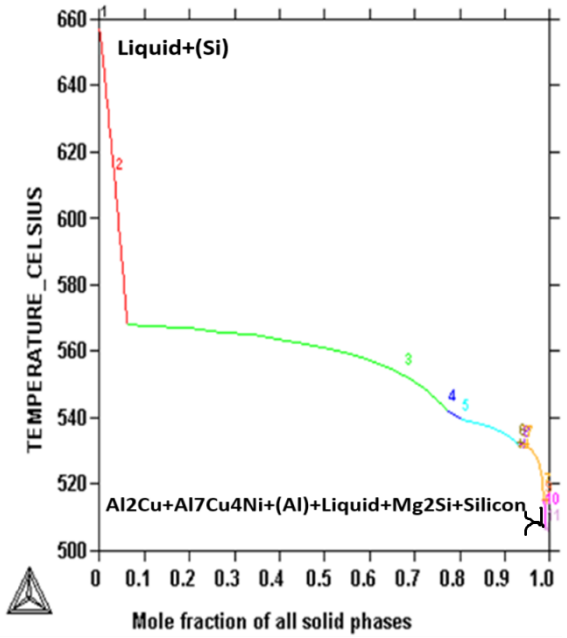
Сплав	**ТКЛР, 10^{-6} 1/°С**				
	Интервал температур, °С				
	25-100	25-200	25-300	25-400	25-500
Al-8Ca-2Mn	21,58	21,7	21,57	**19,12**	**19,35**
Al-8Ca-2Mn-1Ni	21,24	21,48	21,3	**20,29**	**18,19**
Al-8Ca-2Mn-4Ni	20,44	21,01	21,61	21,98	22,19
АК18	20,48	21,32	23,90	23,60	22,95

5.4. Сравнительный анализ литейных свойств сплавов Al-8Ca-2Mn-1Ni и силумина АК18.

Поскольку для поршневых сплавов важны технологические свойства при литье, проводили сравнительные испытания сплавов Al-8Ca-2Mn-1Ni и АК18 по показателям горячеломкости и жидкотекучести. Традиционно считается, что на литейные свойства влияет интервал кристаллизации и количество легирующих элементов в сплаве. Наименьшим интервалом кристаллизации обладают эвтектические сплавы, кристаллизующиеся в точке эвтектики, без формирования первичных кристаллов. Перед проведением эксперимента были проанализированы кривые неравновесной кристаллизации двух сплавов, рассчитанных в ПО Thermo-calc Gulliver-Sheil (рисунок 8.1).



А



б

Рисунок 5.4 а - Кривая охлаждения сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni; б - Кривая охлаждения силумина АК18 (FM180)

Состав сплава АК18 рассчитывался в ПО Thermo-calc и выплавлялся согласно ГОСТ 30620-98. Состав сплава представлен в таблице 8.1

Таблица 5.4. Химический состав сплава АК18

Si	Ni	Cu	Mg	Fe	Al	Примесей, всего
18	1,1	1,1	1,1	0,01	основа	0,1

Расчет кривой неравновесной кристаллизации двух сплавов показывает, что интервал кристаллизации сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni уже, чем у сплава АК18, что связано с формированием неравновесных эвтектик в силумине из-за наличия в составе последнего таких элементов, как Mg и Cu. Также из расчета видно, что солидус сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni выше, чем у сплава АК18, что может говорить о более высокой теплостойкости экспериментального сплава в сравнении с марочным АК18.

Оба сплава были испытаны на предмет горячеломкости методом заливки сплавов в карандашную пробу. Пробы представлены на рисунке 8.2.

А

б

Рисунок 5.5: а – карандашная проба сплава АК18 (8, 6, 4, 3мм); б – карандашная проба сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni (8, 6, 4, 3мм)

В ходе эксперимента пробы из сплава АК18 разрушились вплоть до диаметра 6мм. Только одна проба диаметром 8 мм осталась без дефектов и разрушений. В то же время показатель горячеломкости экспериментального сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni оказался на уровне 3мм.

Таким образом, экспериментальный сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni менее склонен к горячему растрескиванию, чем марочный сплав АК18.

Также были проведены исследования жидкотекучести обоих сплавов с использованием U-образной пробы (рисунок 8.3)

А б

Рисунок 5.6 – U-образные пробы на жидкотекучесть: а – сплав АК18; б – сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni

Из результатов данного эксперимента видно, что сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni полностью заполнил форму в отличие от АК18, который тоже показал достаточно высокие литейные свойства, но при этом чуть меньшую заполняемость формы. Таким образом можно сделать вывод о том, что по показателям жидкотекучести сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni также превосходит марочный сплав, что в совокупности с показателями на горячеломкость говорит о том, что новый сплав можно рассматривать по литейным свойствам, как аналог существующему силумину АК18.

Выводы по главе 5

1. Исследованы листовые образцы сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni после сварки трением с перемешиванием. Технологический режим сварки соответствует режиму, подходящему для большинства алюминиевых сплавов. Первичные кристаллы и интерметаллиды эвтектического происхождения измельчаются в зоне сварного шва примерно в 2-3 раза. При испытании на растяжение разрушение образцов происходит по сварному шву, несмотря на значительное измельчение его структуры. Предел прочности образцов сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni составляет 140

МПа, относительное удлинение составляет 4,7%. Следовательно, для упрочнения зоны сварного шва, необходима разработка специальных режимов СТП для заэвтектических сплавов.

2. Проведены сравнительные исследования коррозионной стойкости двух базовых сплавов Al-8Ca-2Mn и Al-8Ca-2Mn-1Ni, а также стандартного поршневого силумина АК18 в литом состоянии. Установлено, что скорость коррозии сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni несколько превышает скорость коррозии тройного сплава без никеля. Анализ кривых анодной поляризации показывает сопоставимые характеристики у экспериментальных сплавов Al-8Ca-2Mn-1Ni и стандартного силумина АК18. Все сплавы характеризуются довольно широкой областью пассивного состояния.

3. Установлено, что по литейным свойствам (жидкотекучести и горячеломкости) сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni сопоставим со стандартным заэвтектическим силумином АК18.

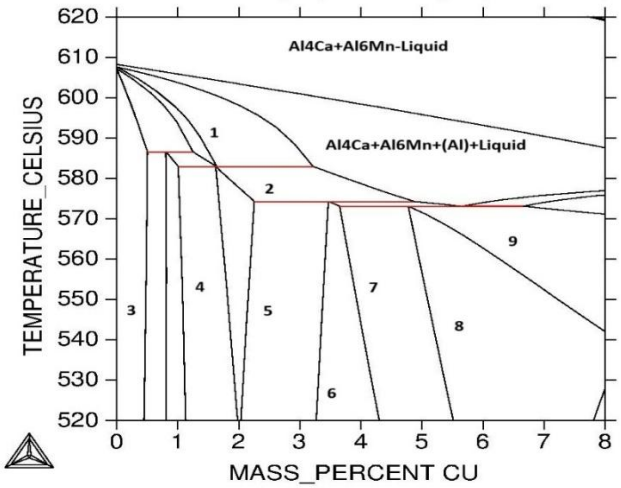
4. Исследование ТКЛР тройных и четверных сплавов систем Al-Ca-Mn и Al-Ca-Mn-Ni показало, что у всех исследованных сплавов ТКЛР в интервале температур 20-100°С не отличается от значений стандартных алюминиевых сплавов (АК12М2, АМ5К) (ТКЛР сплава АК18, отлитого в кокиль в интервале температур 25-200°С составляет 19,75 $x10^{-6}$ 1/°С). Но в двух сплавах (Al-8Ca-2Mn и Al-8Ca-2Mn-1Ni) после 400°С наблюдается некоторое снижение ТКЛР до (19-20) $x10^{-6}$ 1/°С. Это явление требует дополнительного статистического подтверждения и исследования.

Глава 6. Особенности упрочнения алюминиевого твердого раствора в заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавах.

В исследованиях, посвященных упрочнению алюминиево-кальциевых доэвтектических сплавов было установлено, что традиционные элементы-упрочнители такие, как Zn, Mg и Cu после закалки и искусственного старения могут обеспечить в них упрочнение алюминиевого твердого раствора с получением механических свойств на уровне сплава В95 [1]. Несмотря на высокую долю интерметаллидов в заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавах, для них также актуальна задача повышения прочности алюминиевого твердого раствора.

6.1.1 Сплавы системы Al-Ca-Mn-Ni-Cu

Исследовали сплав базовой композиции Al-8Ca-2Mn-1Ni дополнительно легированный медью. На рисунках 6.1-6.2 представлены элементы диаграммы состояния: проекции поверхностей ликвидус, политермические сечения, данные неравновесной кристаллизации по модели Sheil. При расчетах имели в виду, что программа Thermo-Calc не учитывает растворимости цинка и меди в фазах Al_4Ca, $Al_{10}CaMn_2$. Поэтому необходимо добавлять повышенное количество этих компонентов для обеспечения достаточной их концентрации в алюминиевом твердом растворе, что обеспечило бы последующее дисперсионное упрочнение.



1) $Al_{31}Mn_6Ni$+Al_4Ca+Al_6Mn+(Al)+Liquid
2) Al_3Ni_2+ Al_4Ca+ Al_6Mn+(Al)+Liquid
3) $Al_{31}Mn_6Ni$+Al_3Ni+Al_4Ca+Al_6Mn+(Al)
4) $Al_{31}Mn_6Ni$+ Al_3Ni_2+ Al_4Ca+ Al_6Mn+(Al)
5) Al_3Ni_2+ Al_4Ca+ Al_6Mn+ Al_7Cu_4Ni+(Al)
6) Al_4Ca+ Al_6Mn+ Al_7Cu_4Ni+(Al)
7) $Al_{28}Cu_4M$+ Al_4Ca+ Al_6Mn+ Al_7Cu_4Ni+(Al)
8) $Al_{28}Cu_4M$+ Al_4Ca+Al_7Cu_4Ni+(Al)
9) $Al_{28}Cu_4M$+ Al_4Ca+Al_7Cu_4Ni+(Al)+Liquid

Рисунок 6.1 – Политермический разрез: Al-8Ca-2Mn-1Ni-xCu

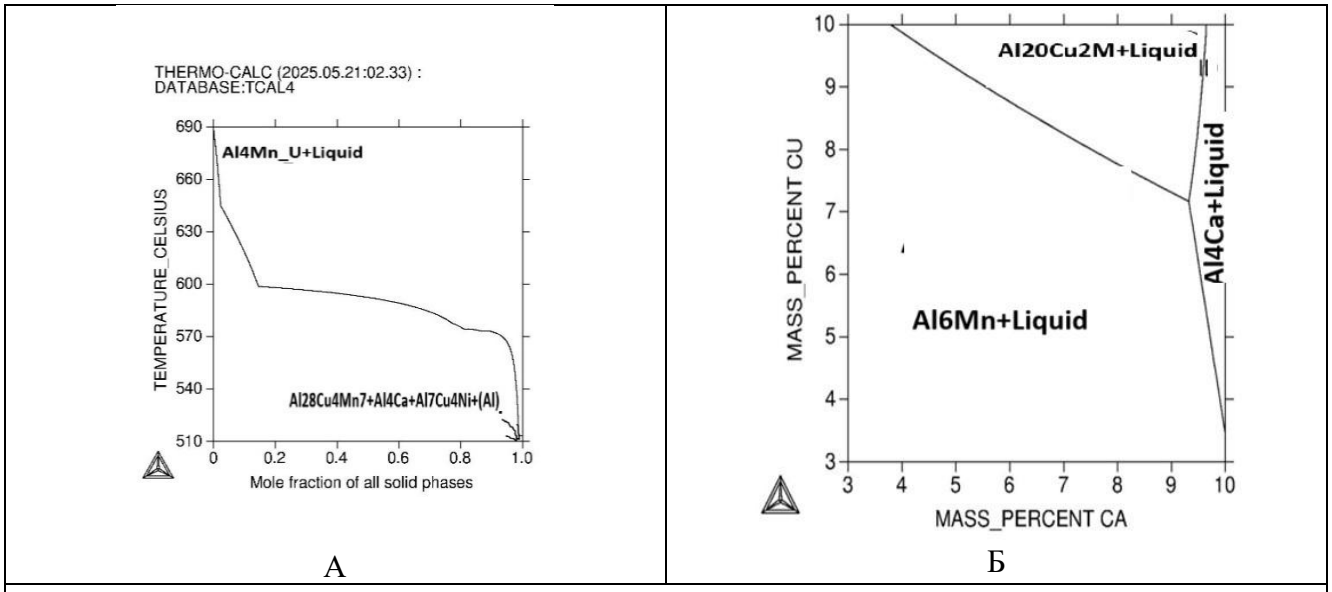
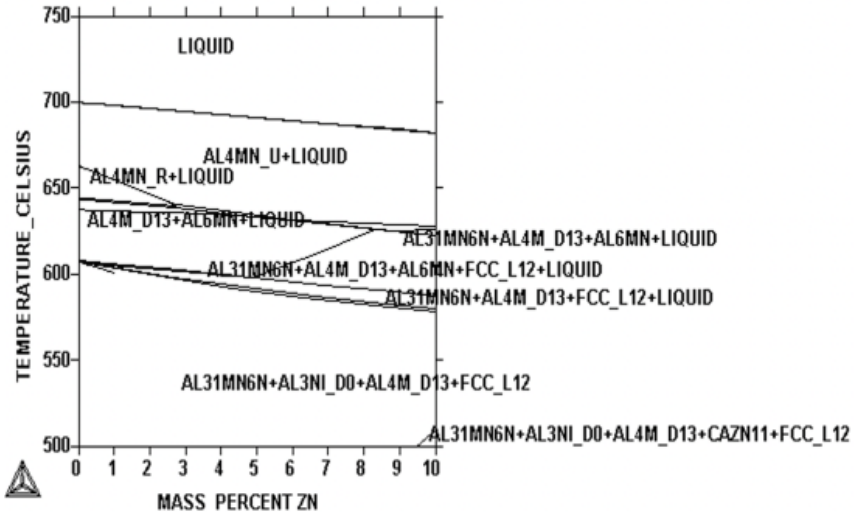


Рисунок 6.2 – Расчет системы Al-Ca-Mn-Ni-Cu: а – Неравновесная кристаллизация сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-4Cu; б – Поверхность ликвидуса Al-8Ca-2Mn+

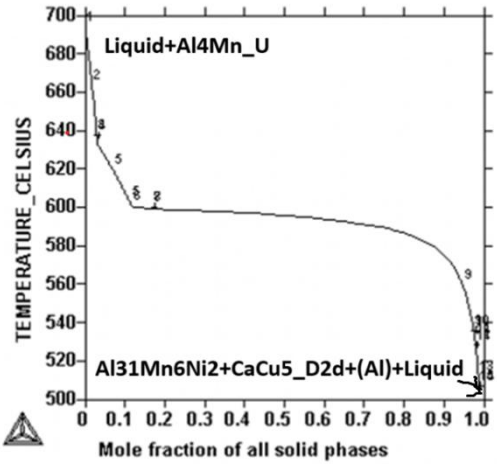
При 4%Cu сплавы начинают кристаллизацию с фазы Al_4Mn (рис.1в,г), согласно расчету, но предыдущие эксперименты показали, что вместо этой фазы кристаллизуется тройное соединение $Al_{10}CaMn_2$, ранее не известное. Поэтому предполагалось, что именно эта фаза будет первично кристаллизоваться в экспериментальных заэвтектических сплавах. Она, как было показано ранее, высокотехнологична при обработке давлением и не снижает пластичность сплавов. В равновесных условиях должна первой кристаллизоваться фаза Al_6Mn (рис.1е) и расчет ликвидуса при 8Ca,2Mn,1Ni этому соответствует. При комнатной температуре сплавы находятся в четырехфазной области [(Al)+Al_4Ca+Al_6Mn+AlxCuyNiz]- Al–8Ca–2Mn-1Ni-4Cu. Интервал кристаллизации составляет 177°С.

6.1.2. Сплавы системы Al-Ca-Mn-Ni-Zn

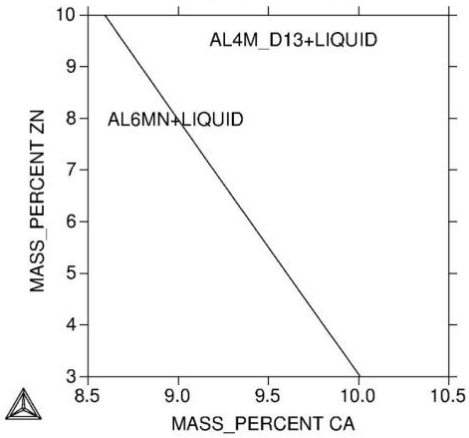
Поскольку цинк, как и медь, растворяется в фазах Al_4Ca, $Al_{10}CaMn_2$, его количество выбирали не менее 4%. На рисунке 34 приведены элементы диаграмм состояния: политермические сечения, данные неравновесной кристаллизации по модели Sheil, проекции поверхностей ликвидус.



а



б



в

Рисунок 6.3 - Политермические разрезы системы Al–Ca–Mn-Ni-Zn при: а-Al–8Ca–2Mn-1Ni и переменным Zn; Неравновесная кристаллизация по Sheil для сплавов: б-Al–8Ca–2Mn-1Ni-4Zn; ликвидус: в- Al–8Ca–2Mn+

При 4%Zn сплав начинает неравновесную кристаллизацию с фазы Al_4Mn, согласно расчету (рис.34 б), но мы предполагали, что это будет фаза $Al_{10}CaMn_2$. В равновесных условиях первой кристаллизуется фаза Al_6Mn в сплаве Al–8Ca–2Mn-1Ni-4Zn, а в равновесных условиях первично кристаллизуется фаза Al_4Mn ($Al_{10}CaMn_2$) (рис.34в). При комнатной температуре сплавы находятся в четырехфазной области [(Al)+Al_4Ca+Al_3Ni+AlxMnyNiz]. Интервалы кристаллизации сплава Al–8Ca–2Mn-1Ni-4Zn составляют 185°С (табл.34).

6.1.3. Сплавы системы Al-Ca-Mn-Ni-Mg

Из предыдущих работ известно, что магний не растворяется в фазе Al_4Ca и находится только в алюминиевом твердом растворе (в том интервале концентраций, который мы используем). Он образует фазы с цинком и медью, которые могут стать фазами-упрочнителями при термической обработке. Кроме того, магний может обеспечить некоторое твердорастворное

упрочнение. На рисунке 6.4 приведены элементы диаграмм состояния: политермические сечения, данные неравновесной кристаллизации по модели Sheil, проекции поверхностей ликвидус.

При 1%Mg сплавы также начинают неравновесную кристаллизацию с фазы Al_4Mn, согласно расчету (рис.35б), но мы предполагаем, что это будет фаза $Al_{10}CaMn_2$. В равновесных условиях первой формируется фаза Al_6Mn (рис.3д,е). Заканчивают кристаллизацию сплавы в четырехфазной области [(Al)+Al_4Ca+Al_3Ni+AlxMnyNiz]- Al–8Ca–2Mn-1Ni-1Mg. Интервалы кристаллизации сплавов составляют 217,5 и 105°C, соответственно (таблица 6.1.).

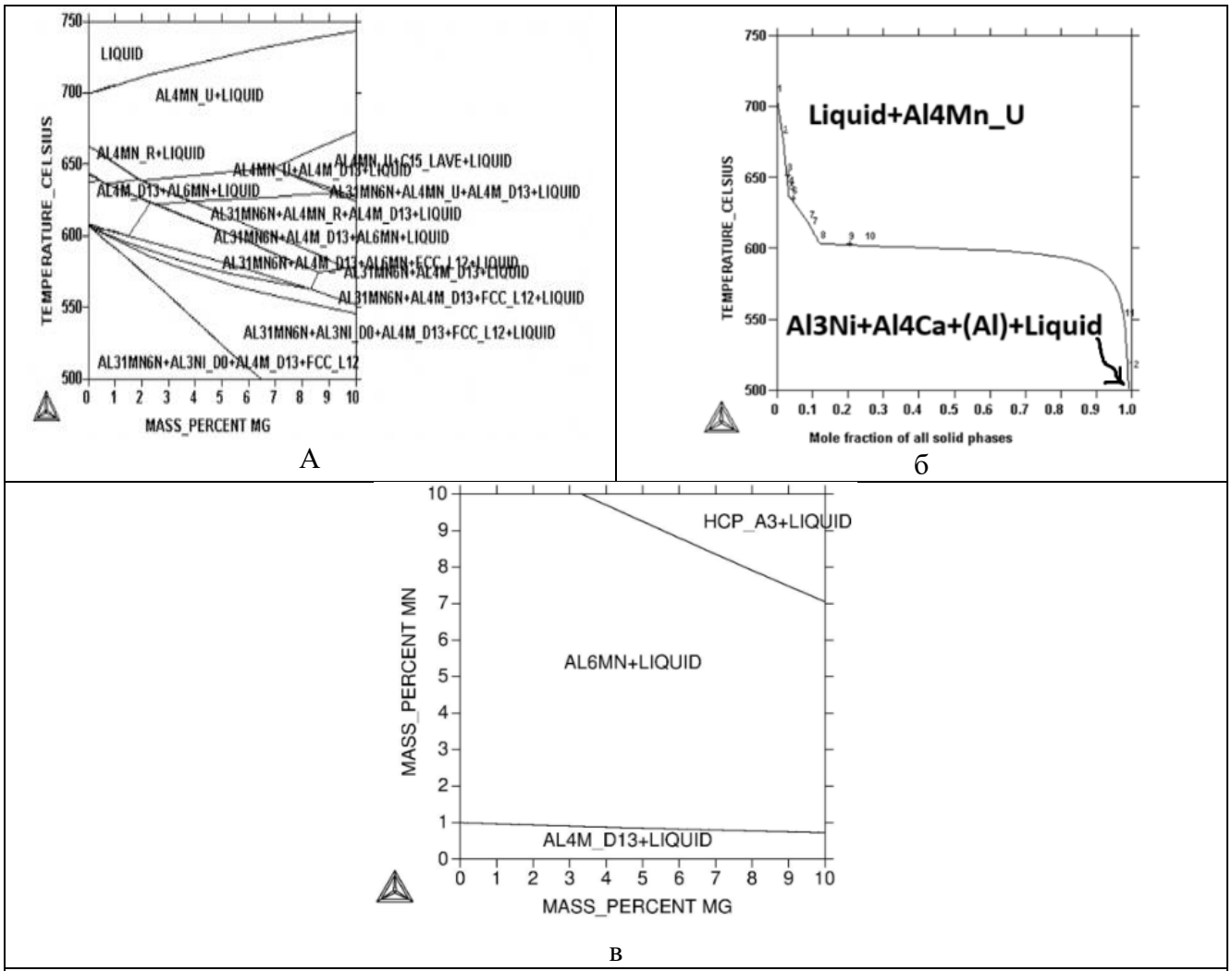


Рис 6.4 - Политермические разрезы системы Al–Ca–Mn-Ni (Ce)-Mg при: а- Al–8Ca–2Mn-1Ni и переменным Mg; Неравновесная кристаллизация по Sheil для сплавов: б- Al–8Ca–2Mn-1Ni-1Mg; ликвидус: в- Al–8Ca–2Mn-1Ni+

6.1.4. Сплавы системы Al-Ca-Mn-Ni-Zn-Mg

Предположительно, фазами-упрочнителями в этих сплавах могут быть $MgZn_2$ и T ($Al_2Mg_3Zn_3$). Необходимо соблюдение двух основных условий: 1- чтобы первичные кристаллы в сплаве были компактные и мелкие (20-30 мкм), желательно фаза $Al_{10}CaMn_2$ и достаточное количество цинка содержалось в алюминиевом твердом растворе. На рисунке 6.5 приведены

элементы диаграмм состояния: политермические сечения, данные неравновесной кристаллизации по модели Sheil, проекции поверхностей ликвидус.

При 1%Mg и 4%Zn сплав кристаллизуется в области соединения Al_6Mn (рисунок 6.5а). А по данным неравновесной кристаллизации (рисунок 6.5б) в сплаве первично кристаллизуется фаза Al_6Mn ($Al_{10}CaMn_2$). При комнатной температуре сплав находится в четырехфазной области [(Al)+Al_4Ca+Al_3Ni+T]- Al–8Ca–2Mn-1Ni-1Mg-4Zn (рисунок 6.5в). Интервалы кристаллизации сплавов составляют примерно 225°С, рисунок 6.5в.)

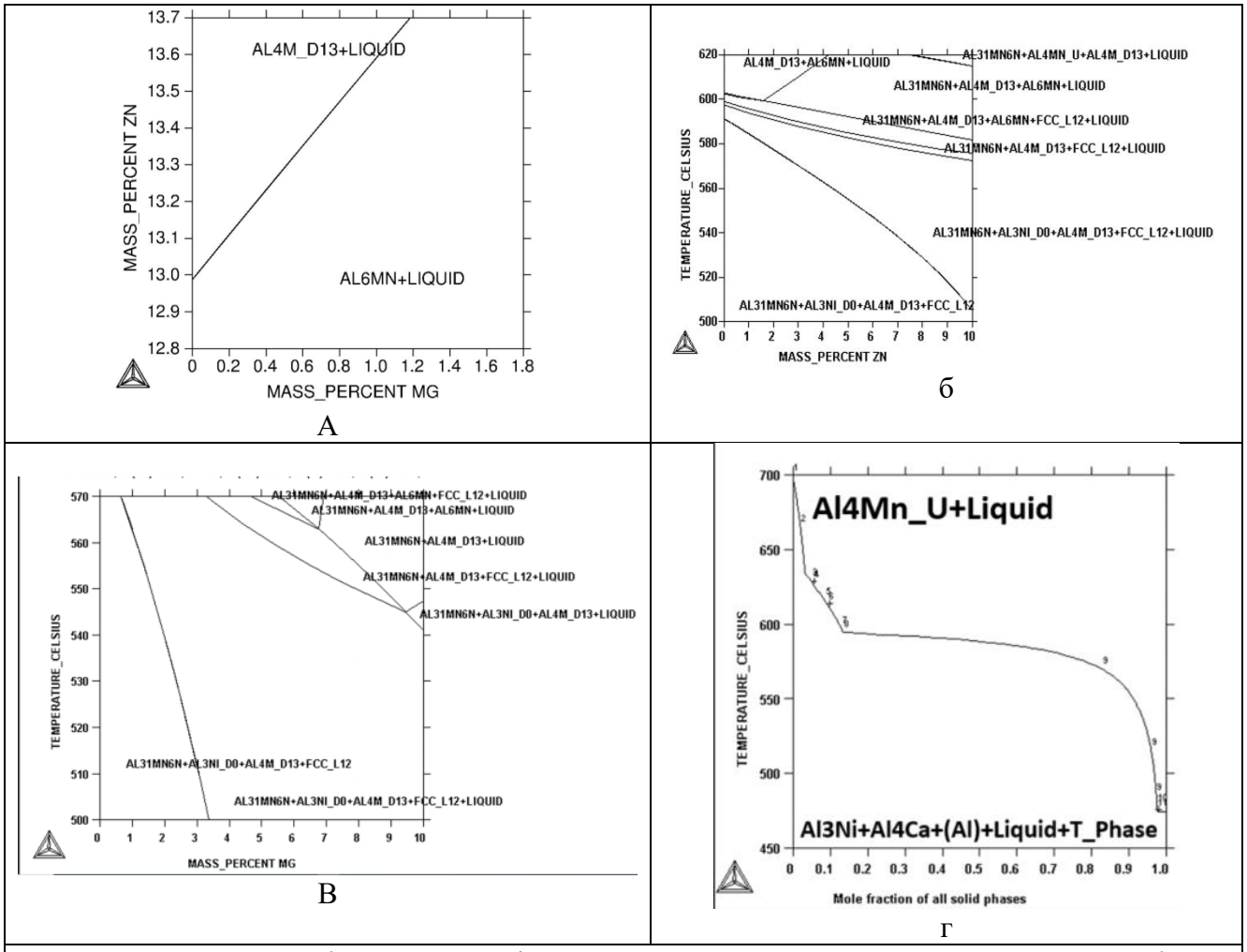


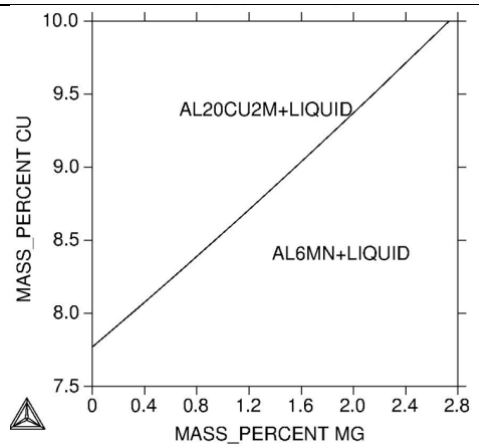
Рис.6.5 - Ликвидус: а-Al–8Ca–2Mn-1Ni-1Mg-4Zn; Политермические разрезы системы Al–Ca–Mn-Ni-Mg-Zn: б- Al–8Ca–2Mn-1Ni-1Mg и переменным Zn; в- Al–8Ca–2Mn-1Ni-4Zn и переменным Mg; Неравновесная кристаллизация по Sheil для сплава г)- Al–8Ca–2Mn-1Ni-4Zn-1Mg

6.1.5. Сплавы системы Al–Ca–Mn-Ni-Cu-Mg

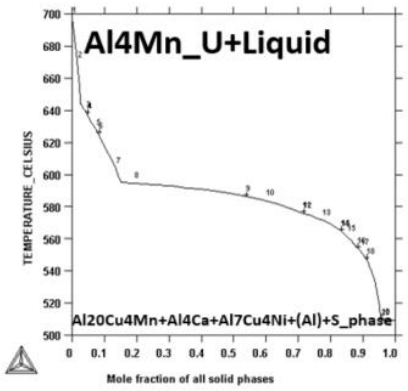
В этих сплавах могут формироваться фазы $CuAl_2$, S(Al_2CuMg) и $Al_{20}Cu_2Mn_3$. Первые две фазы могут упрочнять алюминиевый твердый раствор в процессе термообработки, а третья фаза часто играет роль эффективного антирекристаллизатора. Добавка магния в алюминиево-кальциевые сплавы обычно заметно увеличивает интервал кристаллизации, поэтому мы

ограничиваемся добавкой 1% магния. Содержание меди было снижено до 3%. На рисунке 5 приведены элементы диаграмм состояния: политермические сечения, данные неравновесной кристаллизации по модели Sheil, проекции поверхностей ликвидус.

При 1%Mg и 3%Cu оба сплава кристаллизуются в области соединения Al_6Mn (рисунок 6.6 а,б). А по данным неравновесной кристаллизации (рисунок 6.6 б) в обоих сплавах первично кристаллизуется фаза Al_4Mn ($Al_{10}CaMn_2$). Сплавы заканчивают кристаллизацию в области [(Al)+Al_4Ca+$Al_{28}Cu_4Mn_7$+Al_7Cu_4Ni]- Al–8Ca–2Mn-1Ni-1Mg-3Cu (рисунок 6.6 б). Интервалы кристаллизации сплавов составляют примерно 245 и 190°С, соответственно (рисунок 6.6).



А



Б

Рисунок 6.6 - Ликвидус: а-Al–8Ca–2Mn-1Ni+Mg,Cu; Неравновесная кристаллизация по Sheil для сплавов б)- Al–8Ca–2Mn-1Ni-3Cu-1Mg.

6.1.6. Сплавы системы Al–Ca–Mn-Ni (-Zn-Mg-Fe-Si)

В этих сплавах железо и кремний могут образовывать компактные тройные фазы с кальцием $Al_{10}CaFe_2$ и Al_2CaSi_2. Кроме того, железо растворяется в фазе Al_6Mn, образуя $Al_6(Mn,Fe)$ и в фазе $Al_{10}CaMn_2$, образуя $Al_{10}Ca(Mn,Fe)_2$. На рисунке 6.7 представлена кривая неравновесной кристаллизации по Sheil сплавов Al–8Ca–2Mn-1Ni-2Zn-1Mg-2Cu-0,5Fe-0,2Si

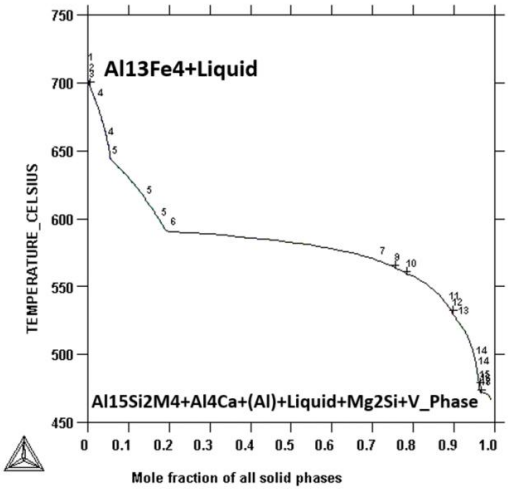


Рисунок 6.7 - Неравновесная кристаллизация по Sheil для сплавов: а- Al–8Ca–2Mn-1Ni-2Zn-1Mg-2Cu-0,5Fe-0,2Si.

При неравновесной кристаллизации в сплаве Al–8Ca–2Mn-1Ni-2Zn-1Mg-2Cu-0,5Fe-0,2Si железосодержащая фаза $Al_{13}Fe_4$ (рис.6б). При комнатной температуре сплавы содержат фазы [(Al)+Al_4Ca+Al_2Cu+$Al_{31}Mn_6Ni_2$+Al_3Ni+$CaZn_{11}$+T(AlMgCu)+$Al_9Fe_2Si_2$+Mg_2Si] - Al–8Ca–2Mn-1Ni-1Mg-4Zn (рисунок 6.7). Интервалы кристаллизации сплавов составляют примерно 251 и 239°С, соответственно.

6.2. Микроструктура и фазовый состав сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni (Zn, Mg, Cu)

Экспериментально исследовали сплавы, составы которых представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 - Составы экспериментальных сплавов систем Al–Ca–Mn-Ni-Zn-Mg-Cu (по шихте)

№	Ca	Mn	Ni	Cu	Zn	Mg	Al
	масс. %						основа
1	8	2	1	4	-	-	основа
2	8	2	1	-	4	-	основа
3	8	2	1	-	-	1	основа
4	8	2	1	2	-	-	основа
5	8	2	1	-	2	-	основа
6	8	2	1	-	-	0,5	основа
7	8	2	1	3	-	1	основа
8	8	2	1	-	4	1	основа

Сплавы с добавкой одного компонента

Микроструктура сплавов 1-3 (таблица6.2) представлена на рисунке 6.8. При добавлении к базовому сплаву Al–8Ca–2Mn-1Ni 1%Mg структура состоит из дисперсной эвтектики и двух видов первичных кристаллов – Al_6Mn и $Al_{10}CaMn_2$. Последних примерно в 3-4 раза больше, они распределены равномерно и имеют размеры не более 25 мкм. Фаза Al_6Mn представлена тонкими пластинками не шире 5-7 мкм (рисунок 6.8 а,б). Эвтектика в этом сплаве наиболее грубая из всех сплавов этой группы.

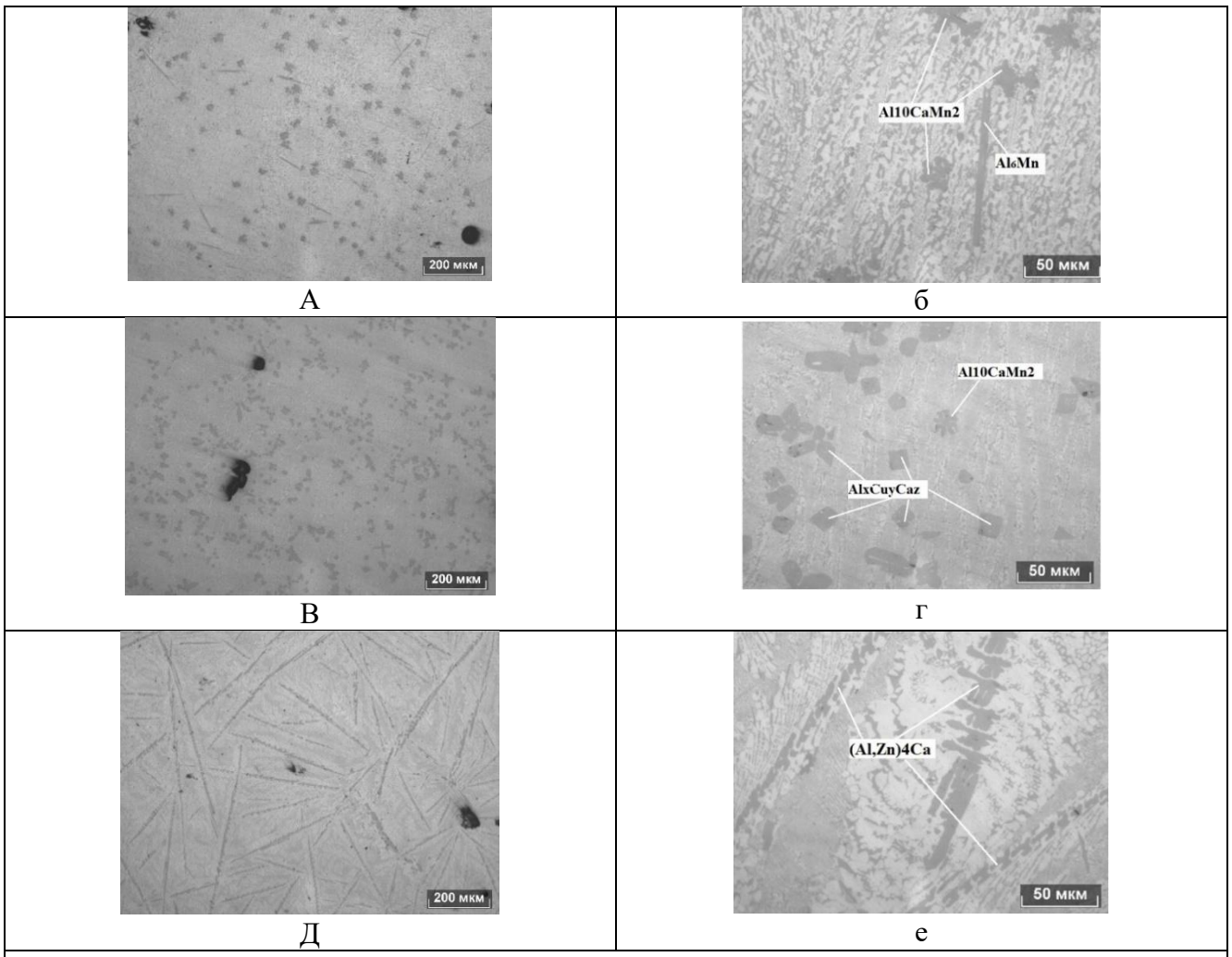


Рисунок 6.8 - Микроструктура сплавов в литом состоянии, ОМ: а,б-Al–8Ca–2Mn-1Ni-1Mg; в,г- Al–8Ca–2Mn-1Ni-4Cu; д,е- Al–8Ca–2Mn-1Ni-4Zn

В сплаве Al–8Ca–2Mn-1Ni с добавкой 4%Cu тоже присутствуют два вида первичных кристаллов на фоне высокодисперсной эвтектики - $Al_{10}CaMn_2$, они единичные, а большая часть первичных кристаллов – фаза AlxCuyCaz. Она достаточно компактная с размерами не более 25 мкм, распределена сравнительно равномерно (рисунок 6.8 в,г).

В сплаве Al–8Ca–2Mn-1Ni с добавкой 4%Zn на фоне дисперсной эвтектики присутствует только один вид первичных кристаллов – раздробленные на части пластины фазы $(Al,Zn)_4Ca$ (рисунок 6.8 д,е). Толщина пластин не более 10-20 мкм.

В таблице 3 представлены свойства исследованных сплавов в литом состоянии. У базового сплава Al–8Ca–2Mn-1Ni твердость составляет 97HV и УЭП составляет 9,5 Мсм/м. Добавка магния несколько увеличивает твердость и не меняет УЭП, а добавка меди значительно (на 20HV) увеличивает твердость и снижает УЭП до 5,8 Мсм/м.

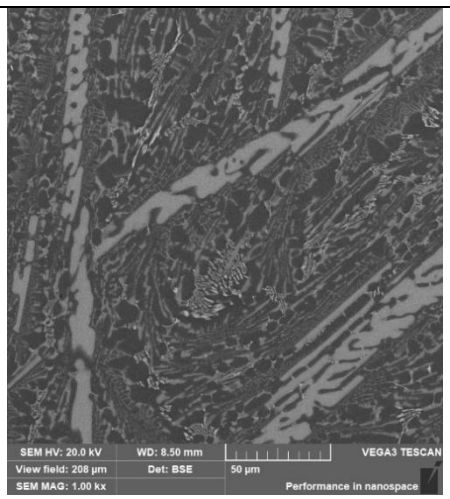
Таблица 6.2 - Твердость и удельная электропроводность сплава Al–8Ca–2Mn-1Ni с одним компонентом

Твердость, HV						Среднее значение
Сплав	1	2	3	4	5	
Al-8Ca-2Mn-1Ni-4Zn	91	95	94	86	89	91
Al-8Ca-2Mn-1Ni-1Mg	108	97	107	94	96	101
Al-8Ca-2Mn-1Ni-4Cu	110	121	125	113	123	118
Электропроводность, Мсм/м						
Al-8Ca-2Mn-1Ni-4Zn	6,5	6,7	6,6	6,4	6,7	6,6
Al-8Ca-2Mn-1Ni-1Mg	9,5	9,2	9,4	9,6	9	9,4
Al-8Ca-2Mn-1Ni-4Cu	5,7	5,8	5,7	5,7	5,8	5,8

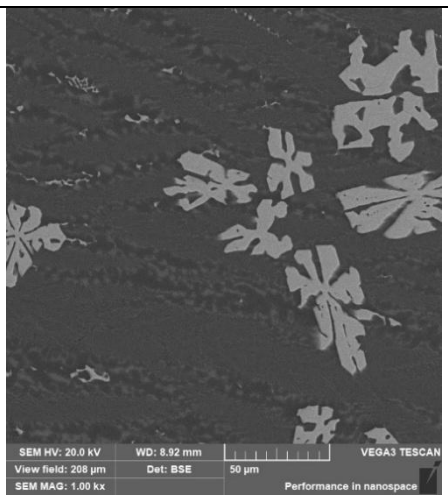
Сплавы с добавкой двух компонентов

Микроструктура сплавов Al–8Ca–2Mn-1Ni с двумя парами компонентов (Zn-Mg) и (Cu-Mg) представлена на рисунке 6.9. В сплаве с (Zn-Mg) присутствуют первичные кристаллы $(Al,Zn)_4Ca$ и две эвтектики: [(Al)+$(Al,Zn)_4Ca$] и [(Al)+ $(Al,Zn)_4Ca$+$Al_9Ca(Ni,Mn)$] (рис.8а и 9а).

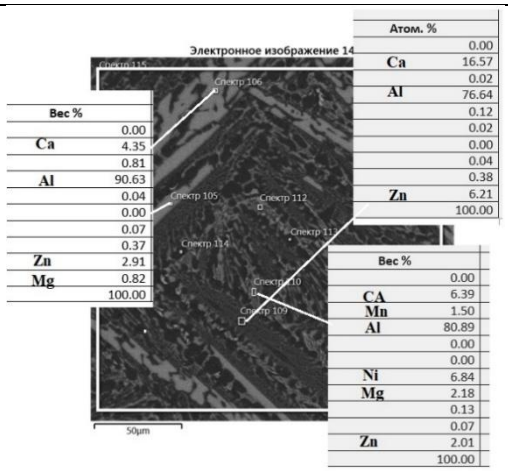
В сплаве с (Cu-Mg) присутствуют два вида первичных кристаллов: $Al_8(Cu,Ni,Mn)_2Ca$ (предположительно) и $(Al,Cu)_4Ca$ (рисунок 6.9 б,г). В твердом растворе последнего сплава содержится 0,44 масс.%Mn, около 4 масс.%Mg и только 0,17 масс.%Cu, чего явно недостаточно для дисперсионного упрочнения при термической обработке.



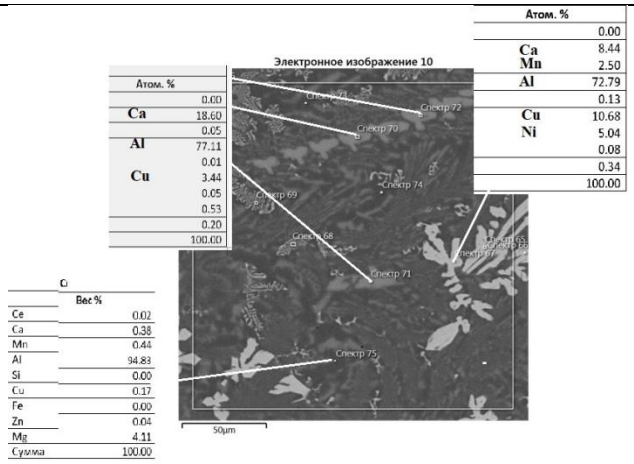
А



б



В



г

Рисунок 6.9 – Микроструктура сплавов и фазовый состав в литом состоянии, ОМ: а-Al–8Ca–2Mn-1Ni-4Zn-1Mg; б- Al–8Ca–2Mn-1Ni-3Cu-1Mg; Фазовый состав: в – Al–8Ca–2Mn-1Ni-4Zn-1Mg; г – Al–8Ca–2Mn-1Ni-3Cu-1Mg

В таблице 6.3 представлены твердость и УЭП базового сплава Al–8Ca–2Mn-1Ni с двумя компонентами. Добавки 4Zn и 1Mg увеличивают твердость на 10HV, а добавки 3Cu и 1Mg – на 20HV. Электропроводность значительно не меняется по сравнению с базовым сплавом.

Таблица 6.3 – Твердость и УЭП сплава Al–8Ca–2Mn-1Ni + 2компонета

Литое состояние						
Твердость						Среднее значение
Сплав	1	2	3	4	5	
Al-8Ca-2Mn-1Ni-3Cu-1Mg	122	120	126	105	122	119
Al-8Ca-2Mn-1Ni-4Zn-1Mg	108	107	111	109	112	109
Электропроводность						
Al-8Ca-2Mn-1Ni-3Cu-1Mg	10,1	10,4	10,2	10,4	10,2	10,3
Al-8Ca-2Mn-1Ni-4Zn-1Mg	8,5	8,4	8,1	8,3	8,6	8,4

6.3. Сплавы Al-Ca-Mn-Ni-Sc

В рамках исследования возможности упрочнения заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавов проводилась оценка влияния скандия, как наиболее эффективного из известных элементов-упрочнителей алюминиевых сплавов. Рассматривали два сплава: Al–8Ca–2Mn-1Ni-0,3Sc [127].

Литое состояние.

В сплаве Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.3Sc скандий находится в алюминиевом твердом растворе. В микроструктуре также есть наличие фазы $Al_{10}CaMn_2$, первичного происхождения в виде кристаллов хлопьевидной морфологии. Помимо этого присутствует эвтектическая основа, вероятнее всего, состоящая из двух эвтектических колоний [(Al)+Al_4Ca] и [(Al)+ Al_9CaNi] (рисунок 6.10) [127].

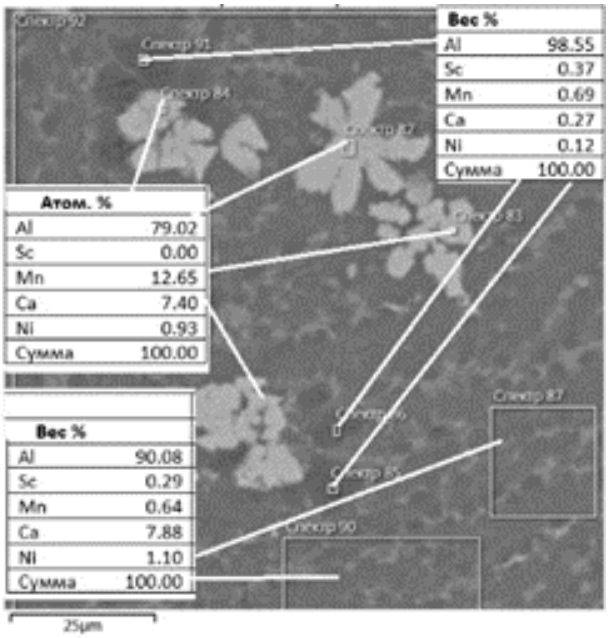


Рисунок 6.10 - фазовый состав сплава в литом состоянии сплава Al–8Ca–2Mn-1Ni-0,3Sc (по данным МРСА).

После термической обработки.

Образцы отжигали в электропечи сопротивления в интервале температур 200-400°С с интервалом 50°С и выдержкой по 3 часа на каждой ступени. График зависимости твердости от температуры отжига приведены на рисунке 6.11, значения свойств даны в таблице 6.4. Как видно из графика, твердость увеличивается до температуры 350°С, а потом начинает плавно снижаться. Причем, твердость и при 400°С остается на прежнем уровне (как и при 350°С) [127]. Прирост твердости в экспериментальном сплаве составил около 40HV. В тоже время в доэвтектических композициях разупрочнение наблюдается при 350 градусах. Исходя из этого можно предположить, что первичные кристаллы и интерметаллиды эвтектического происхождения способны препятствовать распаду алюминиевого твердого раствора, что может указывать на большую термостабильность заэвтектических композиций. Но при этом скандий можно ограничено рекомендовать для литых изделий из заэвтектического сплава. Для деформированных полуфабрикатов использование Sc не имеет смысла по причине высокой температуры горячей деформации (500-550˚С). При таких температурах алюминиевый раствор

распадется и фаза Al_3Sc успеет коагулировать, за счет чего эффект упрочнения будет почти полностью невелирован. Но при этом, возможно применение к ним интенсивной пластической деформации при комнатной или не очень высокой температуре, например, штамповки кручением [127].

Таблица 6.4 – Твердость и электропроводность сплавов со скандием

Al-8ca-2Mn-1Ni-0,3Sc	Литой			200ºC		
	HV	УЭС	УЭП	HV	УЭС	УЭП
Среднее значение	91	138	7,2	94	114,9	8,7
Al-8ca-2Mn-1Ni-0,3Sc	250ºC			300ºC		
	HV	УЭС	УЭП	HV	УЭС	УЭП
Среднее значение	122	112,8	8,9	126	111	9
Al-8ca-2Mn-1Ni-0,3Sc	350			400ºC		
	HV	УЭС	УЭП	HV	УЭС	УЭП
Среднее значение	131,1	101,5	9,9	130,9	102,9	9,7

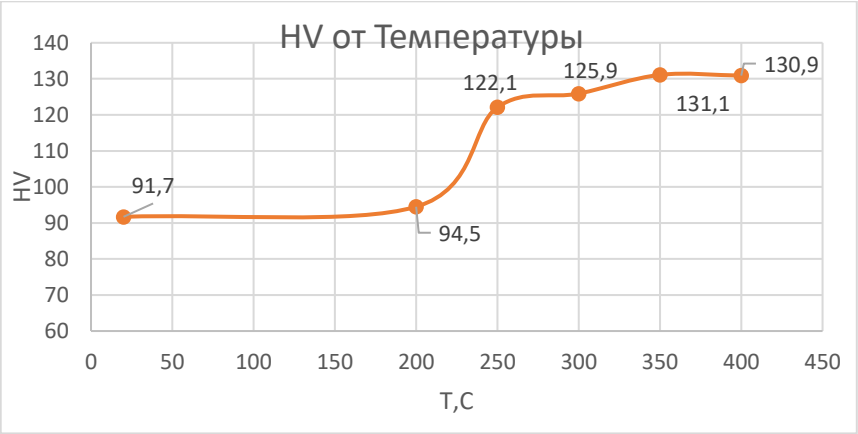


Рисунок 6.11 - Зависимость HV сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,3%Sc от температуры отжига (погрешность измерений составила не более 7%).

Выводы по главе 6

1. С помощью расчетных и экспериментальных методов (Thermo-Calc) исследованы сплавы системы Al–Ca–Mn-Ni-Zn-Mg-Cu с целью выбора перспективных сплавов, в которых сложная композитная матрица с высокой долей интерметаллидов сочетается с алюминиевым твердым раствором, упрочненным традиционными элементами-упрочнителями – цинком, магнием и медью. Построены фрагменты многокомпонентных диаграмм состояния: проекции поверхностей ликвидус, политермические разрезы, рассчитаны критические температуры сплавов, интервалы их кристаллизации, фазовый

состав при комнатной температуре. При экспериментальном исследовании к базовой заэвтектической композиции Al–8Ca–2Mn-1Ni добавляли сначала по одному из компонентов 4%Zn, 1%Mg и 4%Cu, а затем по две пары компонентов (4Zn+1Mg) и (3Cu+1Mg). Установлено следующее:

- добавление к базовой заэвтектической композиции Al–Ca–Mn-Ni по одному и более легирующему элементу приводит к увеличению интервала кристаллизации, что может негативно сказаться на литейных свойствах сплавов;

- общее количество интерметаллидов во всех экспериментальных сплавах превышает 40 масс.%, что является предельным количеством для структуры «естественных композитов»;

- в целом, при формировании структуры базового сплава, дополнительно легированного Zn, Mg и Cu в твердом растворе остается недостаточно этих компонентов для получения заметного упрочнения в процессе термической обработки, поэтому составы сплавов следует оптимизировать с целью получения в структуре благоприятных первичных кристаллов и максимально возможного твердорастворного упрочнения;
- с точки зрения повышения механических свойств заэвтектических алюминиево-кальциевых «естественных композитов» наиболее предпочтительной добавкой является медь.

2. С целью получения структуры с более компактными первичными кристаллами сплавы с базой Al–8Ca–2Mn-1Ni, легированные Zn, Mg и Cu, получали при разных условиях охлаждения: литьем в графитовую форму, нагретую до 200°C и до 300°C. Исследование структуры и фазового состава сплавов показало, что при замедленном охлаждении не происходит ожидаемого превращения неравновесной фазы AlCa(Mn,Ni) в форме крупных грубых пластин и иголок в равновесную компактную фазу $Al_{10}CaMn_2$. Поэтому сделан вывод о нецелесообразности легирования сплава Al–8Ca–2Mn-1Ni элементами Zn, Mg и Cu как совместно, так и по раздельности. Эти добавки способствуют увеличению интервала кристаллизации, огрублению структуры, снижению технологических свойств как при литье, так и при деформационной обработке. При этом они растворяются в кальцийсодержащих фазах, что способствует снижению их концентрации в алюминиевом твердом растворе и делает невозможным упрочнение сплавов за счет дисперсионного твердения.

3. Были проведены исследования влияния добавки скандия (0,3%) на сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni. Было показано, что сплав термически упрочняется после отжига и имеет максимальную твердость после ТО при температуре 350°С с выдержкой 3 часа. Прирост твердости составил около 40 HV. При этом и при 400°С твердость остается на прежнем уровне. При этом для доэвтектических сплавов характерные температуры максимального упрочнения и разупрочнения ниже на 50°С.

Глава 7. Получение сплавов Al-8Ca-2Mn-1Ni и Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.3Fe-0.3Zr с помощью полупромышленных литейных и деформационных технологий.

7.1. Центробежное литье сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni

Базовый сплав Al8Ca2Mn1Ni был отлит в полупромышленных условиях методом центробежного литья. Этот метод позволяет получить кольцо диаметром 300 мм и толщиной 40 мм. На поверхности кольца достигаются более высокие скорости охлаждения (примерно на порядок) по сравнению с литьем в графитовую форму в условиях наших экспериментов.

Литое состояние

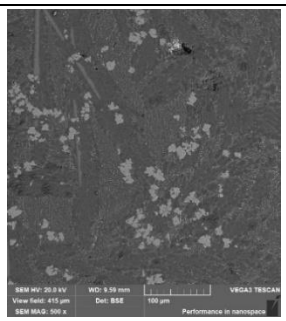
В условиях кафедры ОМД МИСИС были получены два плоских слитка с размерами 200x150x40 мм, затем в ИМЕТ РАН их переплавляли методом центробежного литья.

Микроструктура сплавов в литом состоянии показана на рисунке 24.

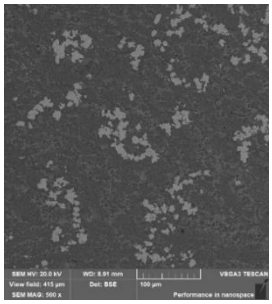
В структуре можно увидеть небольшое количество пластиной фазы Al_4Ca (единичные), а большинство первичных кристаллов представлено равномерно распределенными на фоне высокодисперсной эвтектики частицами $Al_{10}CaMn_2$ в виде хлопьев, размерами не более 20 мкм (рис.24). Причем, в кольцевой отливке (образец взят на середине толщины кольца) распределение первичных кристаллов более равномерное.

На рисунке 7.1 даны фотографии слитков и кольцевой отливки. Отливка была разрезана на части, исследована с помощью макро-и микроанализа. Внутренняя часть кольца, которая охлаждается более медленно, имеет в структуре высокое содержание газовых пор.

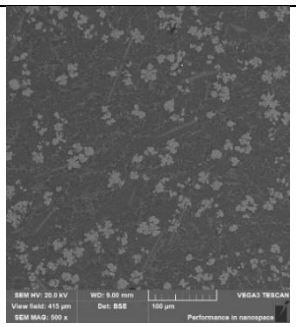
В таблице 7.1 представлены значения твердости кольцевой отливки в зависимости от места измерения – от внешнего края к внутреннему (по толщине кольца). Значения твердости при этом уменьшаются от 80 до 60 HV, соответственно.



а



б



В

Рисунок 7.1. - Микроструктура сплава Al8Ca2Mn1Ni в литом состоянии: а- плавка №1 (МИСИС); б-плавка №2 (МИСИС); в- кольцевая отливка (ИМЕТ РАН).

Таблица 7.1 - Твердость сплава Al8Ca2Mn1Ni в кольцевой отливке.

HV Al-8Ca-2Mn-1Ni, ход измерения от внешнего к внутреннему диаметру кольцевой отливки (литое состояние)						
85	82	70	70	66	61	67
71	66	80	69	78	85	77
74	59	62	62	65	64	62
Внешний радиус						Внутренний радиус

а б

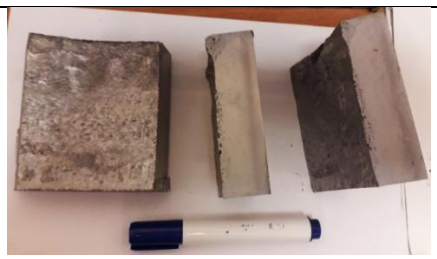
Рисунок 7.2 - Вид литья: а- плоские слитки (МИСИС); б- кольцевая отливка (ИМЕТ РАН).

После прокатки.

Примерно 15-20 мм от каждого образца с внутренней части было сфрезеровано – удален пористый слой. Затем образцы отжигали при температуре 550°С в течение 3 часов. Прокатку проводили при температуре 500°С за 10 проходов от толщины 18 мм до 2 мм. Фотографии и структуры листов показаны на рисунке 7.3.

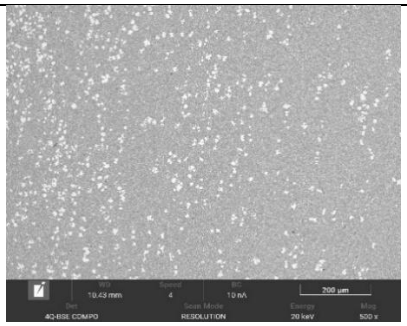
В таблице 7.2. представлены усредненные свойства в литом состоянии и прокате. В процессе прокатки увеличились и твердость с 68HV до 82HV, и удельная электропроводность с 9,5 до 16,2 Мсм/м. Это может быть связано с выделением из алюминиевого твердого раствора фаз Al_6Mn и/или $Al_{10}CaMn_2$, а также дроблением эвтектических и первичных кристаллов.

Из прокатанных образцов были вырезаны образцы для испытаний на растяжение. В таблице 7.3 приведены механические свойства проката, полученного из кольцевой заготовки, отлитой методом центробежного литья. Прокат из плоского слитка пластичнее проката из кольцевой отливки. Но при этом прочность ГП образцов из отливки, полученной центробежнм литьем выше на 52 МПа в сравнении с аналогичными образцами из слитков отлитых в графит.

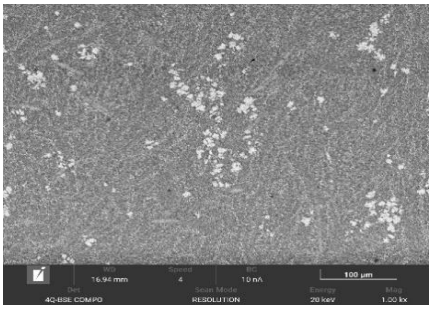


а

Б



в



Г

Рисунок 7.3 а- разрезанные части кольца; б- листы 2мм из кольцевой заготовки; в- микроструктура проката (продольное направление), х500: г- микроструктура в плоскости листа, 1000.

Таблица 7.2 – Твердость и УЭП сплава отлитого методом центробежного литья

Литое состояние Al-8Ca-2Mn-1Ni	HV					HV, среднее
	67	63	76	82	49	67
	УЭП, Мсм/м					УЭП, среднее
	9,4	9,4	9,6	9,4	9,5	9,5
ГП состояние Al-8Ca-2Mn-1Ni	HV					HV ср.
	79,7	81,9	84,5	83,8	82,3	82
	УЭП Мсм/м					УЭП, среднее
	16,6	16	16	16,3	16,3	16,2

Таблица 7.3 – Механические свойства полученного проката.

Метка образца	Условный предел текучести (MPa)	Предел прочности (MPa)	Относительное удлинение (%)
1	202,87	285,52	2,00
2	227,62	308,71	2,78
3	227,92	311,70	1,93

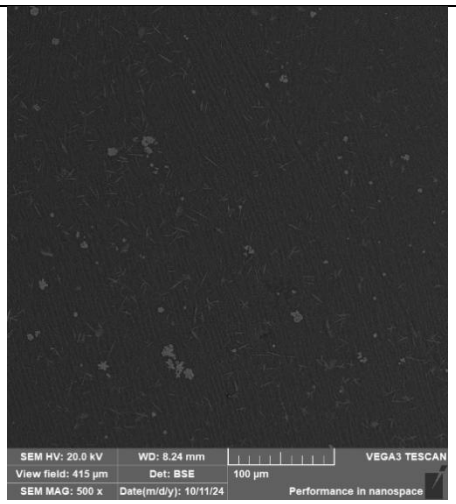
7.2. Получение сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.3Fe-0.3Zr методом литья в электромагнитный кристаллизатор и деформационной обработкой методом Конформ.

Сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni в ходе работы было решено изготавливать методом литья в промышленных условиях литья с помощью электромагнитного кристаллизатора. Сплав был дополнительно легирован железом и цирконием. Таким образом состав сплава был Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.3Fe-0.3Zr (производственное обозначение (ЗСК8М2Н1) (таблица 7.4).

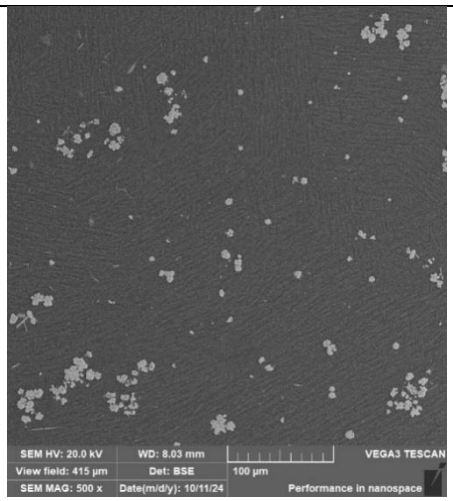
Таблица 7.4 - Состав сплава для литья в электромагнитный кристаллизатор

Концентрация, масс% (допустимый интервал)					
Al	Ca	Mn	Ni	Fe	Zr
Основа	8,0 (7,7-8,2)	2,0 (1,7-2,2)	1,0 (0,8-1,2)	0,3 (0,25-0,35)	0,3 (0,25-0,35)

После изготовления образцов методом ЭМК диаметром 13мм, были отобраны участки в начале и в конце ЭМК прутков с целью дальнейшего исследования структуры и свойств. Микроструктура прутков с головы и хвоста слитка представлена на рисунке 7.4. Структура образца, взятого от начала прутка содержит много мелких игольчатых кристаллов Al_6Mn, а в конце плавки получили структуру идеального «естественного композита» с хлопьевидными кристаллами фазы $Al_{10}CaMn_2$ и высокодисперсной эвтектикой.



А



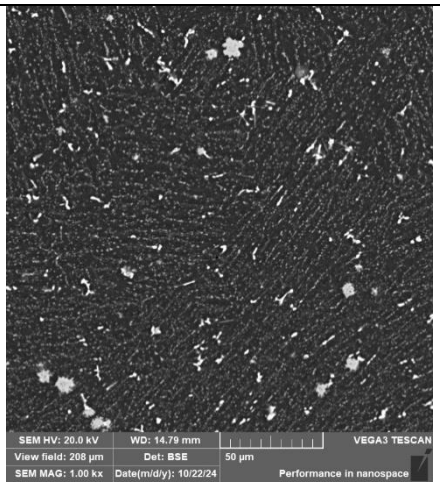
б

Рисунок 7.4 – Микроструктура сплава ЗСК8М2Н1после ЭМК: а) начало плавки; б) конец плавки. А почему такая черная фотография?

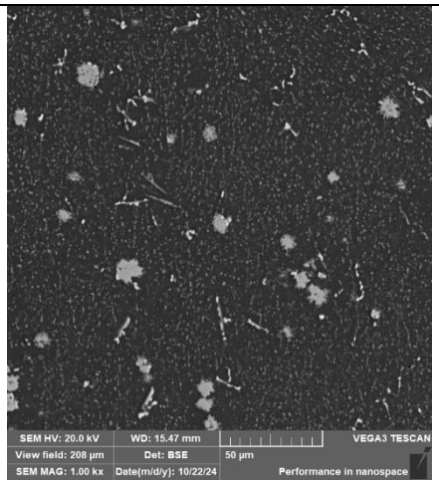
Пластичности литого прутка не хватило, чтобы свернуть его в бухты. Пруток ломается на отдельные части (рисунок 7.5). Прутки отжигали при температуре 590°С в течение 3 ч. для

получения равновесной структуры (рисунок 7.6). Все мелкие кристаллы Al_6Mn и эвтектические интерметаллиды раздробились и округлились, структура начальной и конечной части прутка выровнялись.

Рисунок 7.5 - Прутки, полученные плавлением в ЭМК



А

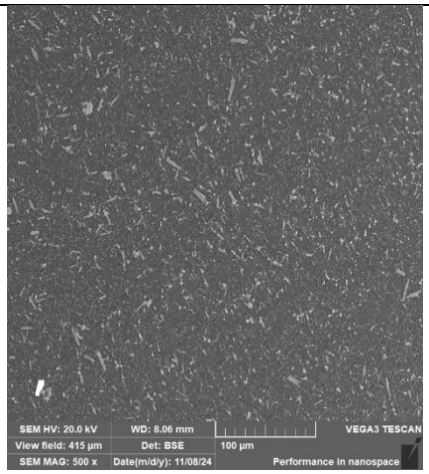


б

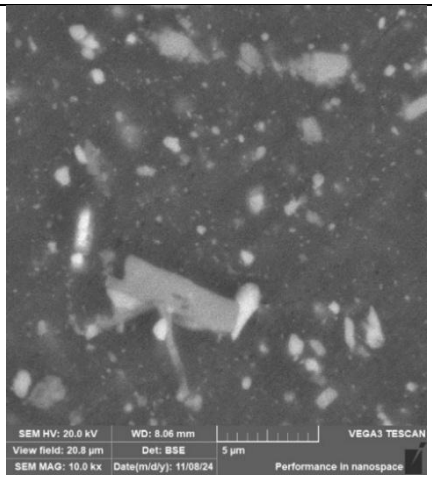
Рисунок 7.6 – Микроструктура сплава ЗСК8М2Н1после отжига 590°С: а) начало плавки; б) конец плавки.

Полученные в ЭМК прутки отжигали при температуре 550°С в течение 3 ч., а затем проводили прессование на установке Конформ. Получали пруток диаметром 3,75 мм без поверхностных дефектов (рисунок 7.7). Пруток имеет высокодисперсную композитную структуру, но в ней присутствует высокая доля недостаточно сфероидизированных интерметаллидов (рисунок 7.8).

Рисунок 7.7 – Бухта-пруток после деформации в Конформ при 550°С



А



б

Рисунок 7.8 – Микроструктура прутка 3,75 мм после деформации в установке Конформ при 550°С

Методом одноосного растяжения были получены данные о механических свойствах прутков 3,75 мм. Испытания проводили после отжига образцов по режиму (550˚С 2 ч.+воздух). Механические свойства представлены в таблице 7.5

Таблица 7.5 - Механические свойства образцов, полученных методом Конформ из ЭМК прутков

Состояние	σв, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	Е, %
Конформ	300	186	6,8
Конформ+ТО (550˚С 2часа)	206	124	4,2

Преимущественными свойствами сплава ЗСК8М2Н1 является повышенная термостойкость и низкий ТКЛР. Высокие литейные свойства предполагают возможность изготовления из него изделий методами аддитивных технологий.

Выводы по главе 7

1. Базовый сплав Al8Ca2Mn1Ni, который ранее был запатентован, был отлит в полупромышленных условиях методом центробежного литья с получением отливки в виде кольца диаметром 300 мм и толщиной 40 мм. Установлено, что структура по толщине кольца неравномерная, с внешней стороны кольца она более плотная и более дисперсная. Значения твердости при этом уменьшаются от 80 до 60HV от внешней до внутренней поверхности. В целом, микроструктура отливки незначительно дисперснее, чем структура слитков, полученных обычным литьем в графитовую форму.

2. Части кольцевой заготовки были прокатаны при температуре 500°С с общей степенью деформации 80%. После чего проводились исследования механических свойств полученных образцов. По результатам эксперимента было показано, что прочность ГП образцов из отливки, полученной центробежным литьем, выше на 17% в сравнении с листами полученным из слитков, отлитых в графитовую изложницу. При этом пластичность листов из плоского слитка(графитовая изложница) значительно выше, в сравнении с аналогичными образцами из кольцевой отливки.

3. Сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,3Fe-0,3Zr (ЗСК8М2Н1) был получен в условиях электромагнитного литья. Структура образца соответствует структуре идеального «естественного композита» с хлопьевидными кристаллами фазы $Al_{10}CaMn_2$ и высокодисперсной эвтектикой. Полученные в ЭМК прутки отжигали при температуре 550°С в течение 3 ч., а затем проводили прессование на установке Конформ. Получали пруток диаметром 3,75 мм без поверхностных дефектов. Пруток имеет высокодисперсную композитную структуру. Механические свойства прутка 3,75 мм получали при испытании на растяжение по выборке из 6 образцов. Предел прочности составил 300 МПа, предел текучести 186 МПа, относительное удлинение 6,8%. Преимущественными свойствами сплава ЗСК8М2Н1 является повышенная термостойкость и низкий ТКЛР.

Общие выводы

1 С использованием расчетных методов моделирования были выполнены исследования сплавов системы и Al-Ca-Mn-Ni-(Fe, Si)-(Zn, Mg, Cu)-(Zr, Sc) и ее подсистем. Проведен расчет фазового состава при комнатной температуре, интервалов кристаллизации, построены некоторые проекции поверхностей ликвидус в области алюминиевого угла, политермические разрезы и проведено моделирование неравновесной кристаллизации сплавов по модели Scheil-Gulliver.

2 В системе Al-Ca-Mn установлено наличие тройного соединения, которое было идентифицировано с помощью МРСА и РФА как **$CaMn_2Al_{10}$** с решеткой, относящейся к структурному типу tP52/2 и параметрами a=1,2829нм, c= 0,5135нм. В результате уточнено строение поверхности ликвидус в области алюминиевого угла: в системе Al-Ca-Mn протекает перетектическое превращение $L+Al_6(Mn,Ca)\rightarrow(Al)+Al_{10}Mn_2Ca$ (P) и эвтектическое превращение $L\rightarrow(Al)+Al_4Ca+ Al_{10}Mn_2Ca$ (E). В системе Al-Ca-Mn-Ni реализуются три нон-вариантные реакции. Из них две перетектические $L+Al_3Ni\rightarrow(Al)+Al_6Mn+Al_8CaNi_2$ (P1); $L+ Al_6Mn \rightarrow(Al)+Al_{10}Mn_2Ca+Al_8CaNi_2$ (P2) и одна эвтектическая $L\rightarrow(Al)+Al_4Ca+Al_{10}Mn_2Ca+Al_8CaNi_2$ (E).

3 На основании экспериментального исследования структуры, фазового состава и свойств сплавов систем Al-Ca-Mn и Al-Ca-Mn-Ni были выбраны перспективные заэвтектические композиции Al-8Ca-2Mn и Al-8Ca-2Mn-1Ni, которые характеризуются требуемой структурой «естественного композита»: компактные мелкие (не более 25-30 мкм) первичные кристаллы, равномерно распределенные на фоне высокодисперсных эвтектик. Общее количество интерметаллидов в сплавах превышает 40 об%.

4 Установлено, что в сплавах на базе систем Al-Ca-Mn и Al-Ca-Mn-Ni допускается до 1%Fe и до 0,5%Si при условии охлаждения сплавов в нагретой до 200°С графитовой форме. При этом сохраняется структура «естественного композита» без образования грубых фаз, это дает возможность выплавки сплавов на основе вторичного сырья.

5 Показана высокая деформационная пластичность экспериментальных сплавов Al-8Ca-2Mn и Al-8Ca-2Mn-1Ni, включая железо-и-кремнийсодержащие, в процессе горячей прокатки при температурах 450-550°С. Общая степень деформации большинства сплавов превышает 80%.

6 Доказана неэффективность упрочнения сплавов Al-8Ca-2Mn и Al-8Ca-2Mn-1Ni традиционными легирующими элементами Zn, Mg и Cu. Цинк и медь растворяются не только в алюминии, но и в фазе Al_4Ca, что снижает эффект дисперсионного твердения. Добавление этих элементов приводит к расширению интервала кристаллизации и образованию крупных первичных кристаллов. Все это приводит к снижению технологичности как при литье, так и при деформационной обработке.

7 Показана возможность упрочнения сплавов Al-8Ca-2Mn и Al-8Ca-2Mn-1Ni малой добавкой скандия. Данный элемент позволяет получить прирост твердости в 35-40HV после термической обработки. В сравнении с доэвтектическими композициями наблюдается максимальное упрочнение при более высоких температурах 350-400°C против 300-350°C соответственно, что в свою очередь указывает на более высокую жаропрочность заэвтектических сплавов.

8 Базовый сплав Al8Ca2Mn1Ni, который ранее был запатентован, был отлит в полупромышленных условиях методом центробежного литья с получением отливки в виде кольца диаметром 300 мм и толщиной 40 мм. Части кольца были прокатаны при температуре 500°C с общим обжатием более 80%. Были проведены сравнительные механические испытания и показано, что ГП образцы из кольцевой отливки обладают более высокой прочностью, на 52 МПа значения выше, чем у ГП образцов из плоского слитка, отлитого в графит. В то же время пластичность значительно выше у образцов из плоских слитков.

9 Сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,3Fe-0,3Zr (ЗСК8М2Н1) был получен в условиях электромагнитного литья (ЭМК). Отлитые в ЭМК прутки были отпрессованы на установке Конформ. Получен пруток диаметром 3,75 мм без поверхностных дефектов. Пруток имеет высокодисперсную композитную структуру. Механические свойства прутка 3,75 мм следующие: предел прочности составил 300 МПа, предел текучести 186 МПа, относительное удлинение 6,8%.

10 С помощью сравнения технологических и коррозионных свойств сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni и марочного заэвтектического силумина АК18 установлено:

- анализ кривых анодной поляризации показывает сопоставимые характеристики у экспериментальных сплавов Al-8Ca-2Mn-1Ni и стандартного силумина АК18. Все сплавы характеризуются довольно широкой областью пассивного состояния;

- по литейным свойствам (жидкотекучести и горячеломкости) сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni сопоставим со стандартным заэвтектическим силумином АК18;

- у всех исследованных сплавов ТКЛР в интервале температур 20-100°C не отличается от значений стандартных силуминов АК18 (19-20 $x10^{-6}$ 1/°C).

При этом экспериментальные сплавы не требуют модифицирования при выплавке, упрочняются без закалки, имеют превосходные литейные свойства и деформационную пластичность, предположительно, имеют более высокую теплостойкость по сравнению с силуминами, могут быть приготовлены на основе вторичного сырья.

Поэтому заэвтектические «естественные композиты» Al-8Ca-2Mn и Al-8Ca-2Mn-1Ni возможно использовать в качестве замены силуминов типа АК18 [125].

Список литературы

1. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. — М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2016. — 256 с.
2. ГОСТ 1583–93. Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия. — Введ. 1997–01–01.
3. ГОСТ 4784–97. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. — Введ. 2000–07–01.
4. Алиева С. Г., Альтман М. Б., Амбарцумян С. М. Промышленные алюминиевые сплавы: справочник. — М. : Металлургия. 1984. — 528 с.
5. Альтман М. Б., Андреев Г. Н., Арбузов Ю. П. и др. Применение алюминиевых сплавов: справочник. — М.: Металлургия, 1985. — 344 с.
6. Плавка и литье алюминиевых сплавов : справочник / под ред. В. И. Добат кина. — М.: Металлургия, 1983. — 352 с.
7. . Kaufman J. G., Rooy E. L. Aluminum alloy castings: properties, processes, and applications. — Materials Park : ASM International, 2004. — 340 p.
8. Zolotorevsky V. S., Belov N. A., Glazoff M. V. Casting aluminum alloys. — Elsevier Science, 2007. — 530 p.
9. Золоторевский В. С., Белов Н. А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. — М.: МИСиС, 2005. — 376 с.
10. Арчакова З.Н., Балахонцев Г.А., Басова И.Г. и др. Структура и свойства полуфабрикатов из алюминиевых сплавов. Справочное издание 2-е издание, переработанное и до полненное. М: Металлургия, 1984 г. - 408 с.
11. Сенаторова О.Г., Грушко О.Е., Ткаченко Е.А. и др. Новые высокопрочные алюминиевые сплавы и материалы // Технология легких сплавов. 2007, № 2, с. 17-24.
12. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов.- М.: Металлургия, 1979, 640 с.
13. R.O. Vakhromov, V.V. Antipov, E.A. Tkachenko. Research and Development of High-Strength of Al-Zn-Mg-Cu Alloys // Proceedings of ICAA13, Pittsburgh, p. 1515-1520.
14. H. Fooladfar, B. Hasnemi, and M. Younesi, The effect of the surface treating and high temperature aging on the strength and SCC susceptibility of 7075 aluminum alloy // J. Mater. Eng. Perform., 2010, 19, p. 852–859.
15. F. Oliveira, M.C. de Barros, K.R. Cardoso, D.N. Travessa. The Effect of RRA on the Strength and SCC Resistance on AA7050 and AA7150 Aluminium Alloys // Mater. Sci. Eng. A, 2004, 379, p. 32

16. Wenchao Yang, Shouxun Ji, Qian Zhang, Mingpu Wang. Investigation of mechanical and corrosion properties of an Al–Zn–Mg–Cu alloy under various ageing conditions and interface analysis of η′ precipitate // Mater. Des. Vol. 85, 2015, p. 752-761.

17. Miao Zhang, Tao Liu, Chunnian He, Jian Ding, Enzuo Liu, Chunsheng Shi, Jiajun Li, Naiqin Zhao. Evolution of microstructure and properties of Al–Zn–Mg–Cu–Sc–Zr alloy during aging treatment // JALCOM, Vol. 658, 2016, p. 946-951.

18. G. Yoganjaneyulu, K. Anand Babu, G. Venkata Siva, S. Vigneshwaran, C. Sathiya Narayanan. Microstructure and mechanical properties of Al–6Zn–3Mg–2Cu–0.5Sc alloy // Mate rials Letters, Vol. 253, 2019, p. 18-21.

19. Qianqian Zhu, Lingfei Cao, Xiaodong Wu, Yan Zou, Malcolm J. Couper. Effect of Ag on age-hardening response of Al-Zn-Mg-Cu alloys // Mater. Sci. Eng. A Vol. 754, 2019, p. 265 268.

20. Вахромов Р.О., Ткаченко Е.А., Попова О.И. Влияние основных легирующих компонентов, микродобавок и примесей на свойства ковочных сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu // Цветные металлы. 2013, №5, с. 61–651.

21. Рожин А.В. Совершенствование процессов легирования и модифицирования алюминиевых сплавов на основе систем Al-Cu-Mg и Al-Zn-Mg-Cu: дис. канд. тех. наук. УрФУ, Екатеринбург, 2013.

22. Елагин В.И., Захаров В.В., Дриц А.М. Структура и свойства сплавов системы Al Zn-Mg. М.: Металлургия. 1982. – 224 с.

23. Шуркин Павел Константинович Влияние эвтектикообразующих элементов (Ca, Ni, Ce, Fe) на структуру, технологичность и механические свойства алюминиевых сплавов, содержащих цинк и магний 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук.

24. Belov N.A., Naumova E.A., Bazlova T.A., Alekseeva E.V. Structure, phase composition, and strengthening of cast Al–Ca–Mg–Sc alloys. Phys. Metal. Metallograp. 2016. Vol. 117. No. 2. P. 199–205.

25. Belov N.A., Naumova E.A., Alabin A.N., Matveeva I.A. Effect of scandium on structure and hardening of Al–Ca eutectic alloys. J. Alloys and Compaunds. 2015. Vol. 646. P. 741–747.

26. Белов Н.А., Наумова Е.А. Перспективы создания конструкционных литейных сплавов эвтектического типа на основе системы Al-Ce-Ni// Металлы, №6, 1996, с. 146-152

27. Nikolay A. Belov, Evgeniya A. Naumova, Dmitriy G. Eskin Casting alloys of the Al-Ce-Ni system microstructural approach to alloy design. // Materials science and engineering. A. Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing. A271. 1999. p. 134-142.

28. Белов Н. А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. — М. : МИСиС, 2010. — 511 с.

29. Серов Роман Андреевич НАНОУГЛЕРОДНЫЙ МОДИФИКАТОР, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЙ ПОВЫШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИЛУМИНОВ Специальность 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов» ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени кандидата технических наук Научный руководитель – доктор технических наук, профессор В.А. Изотов Рыбинск, 2018 год.

30. Галдин Н.М. Цветное литье: Справочник [Текст] / Н.М. Галдин, Д.Ф. Чернега, Д.Ф. Иванчук и др.; Под общ. ред, Н.М. Галдина. – М.: Машиностроение, 1989. –528 с.: ил. – (Технология литейного производства).

31. Курдюмов А.В. Литейное производство отливок из цветных и редких металлов [Текст] / А.В. Курдюмов, М.В. Пикунов, В.М. Чурсин., 2-е изд. – М.: «Металлургия», 1982. – 352 с.

32. Мальцев М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов [Текст] / М.В. Мальцев – М.: Металлургия, 1963.

33. Ефимов В.А. Физические методы воздействия на процессы затвердевания сплавов [Текст] / В.А. Ефимов, А.С. Эльдарханов – М.: Металлургия, 1995. – 272с., ил.

34. Гольдштейн Я.Е. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали [Текст] / Я.Е. Гольдштейн, В.Г. Мизин. М.: Металлургия, 1986. - 26 с.

35. Боом Е.А. Природа модифицирования сплавов типа силумин [Текст] – М.: «Металлургия» - 1972. – 72 с.

36. Ребиндер П.А. Физико-химические основы модификации металлов и сплавов малыми поверхностно активными примесями [Текст], в кн.: / П.А. Ребиндер, М.С. Липман. Исследования в области прикладной физико-химии поверхностных явлений, М. - Л., 1936.

37. Альтман М.Б. Повышение свойств стандартных алюминиевых сплавов [Текст] / М.Б. Альтман, Н.П. Стромская – М.: Металлургия, 1984. – 129 с.

38. Строганов Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием [Текст] / Г.Б. Строганов, Ротенберт В.А. – М.: Металлургия, 1977. – 272 с.

39. Волочков А.Т. Модифицирование эвтектических и первичных частиц кремния в силуминах. Перспективы развития. [Текст] / А.Т. Волочков. – Минск, Беларусь, ГНУ «Физико – технический институт НАН Беларуси», 2015. – 8 с.

40. Афанасьев В.К. Патент №2102514 Способ модифицирования заэвтектических силуминов [Текст] / В.К. Афанасьев, А.Н. Прудников, В.В. Ушакова, В.И. Шараев, А.Л. Бобров. Патентообладатель: Сибирская государственная горно-металлургическая академия.

41. Залинова И.М. Модифицирование алюминиево-кремниевых сплавов стронцием [Текст] / И.М. Залинова, А.П. Гудченко // Литейное производство, 1972. – №1. – 12-17 с.

42. Колобнев Н. И., Хохлатова Л. Б., Антипов В. В. Перспективные алюминий-литиевые сплавы для самолетных конструкций // Технология легких сплавов. 2007. № 2. С. 35–38.
43. Philips H. W. L. Annotated Equilibrium Phase Diagrams of Some Aluminum Alloy Systems. — London : Institute of Metals, 1959.
44. Белов Н. А. Анализ неравновесной кристаллизации доэвтектических силуминов с использованием многокомпонентных диаграмм состояния // Металлы. 1995. № 1. С. 44–51.
45. Панов Е.И., Богатов А.А. Исследование структуры и свойств заэвтектических силуминовых сплавов // ВИЛС, УРФУ им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина.
46. Fei-fan W., Wen M., Hong-wei Z., Zhi-qiang H. Effects of under-aging treatment on microstructure and mechanical properties of squeeze-cast Al−Zn−Mg−Cu alloy. Trans. Nonfer rous Met. Soc. China. 2018. Vol. 28. №10. p. 1920−1927.
47. D. Vojtěch, J. Šerák, O. Eckert, T. Kubatík, Č. Barta, Č. Barta & E. Tagiev. High strength Al–Zn–Mg–Cu–Ni–Si alloy with improved casting properties // Materials Science and Technology, 2003, Vol. 19. p. 757-761.
48. Алюминиевые сплавы: составы, свойства, применение: учебное пособие по курсу «Производство отливок из сплавов цветных металлов». Ч. 1, Шеметев Г.Ф., Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, СПб., 2012.
49. Akopyan T.K., Belov N.A. Calculation-experimental study of the phase composition of Al-Zn-Mg-(Cu)-Ni-Fe aluminum alloys // Russian Metallurgy (Metally), 2013, №7, p. 545–552.
50. ГОСТ 30620-98 Сплавы алюминиевые для производства поршней. – Введен 2001-07-01.
51. Диссертация Совершенствование технологии изготовления полых осесимметричных изделий с фланцем методом комбинированного выдавливания в изотермических условиях Фам Ван Нгок, Московский политехнический университет, Москва 2023.
52. Фиглин, С. З. Изотермическое деформирование металлов / С. З. Фиглин, В.В. Бойцов, Ю.Г. Калпин, Ю.И. Каплин // М.: Машиностроение, 1978. – 239 с.
53. Галкин, В.И. Повышение качества штампованных поковок типа "фланец" из алюминиево-магниевых сплавов с использованием одноручьевой штамповки в открытых и закрытых штампах / В.И. Галкин, П.А. Головкин // Цветные металлы – 2003. – № 5. – С. 70-76.
54. Бойцов, В.В. Штамповка высоконагретым инструментом. / В.В.Бойцов, В.П. Балакин. М.: Машиностроение, 1981. 52 с.
55. Биба, Н.В. Разработка малоотходной технологии изотермической штамповки деталей из алюминиевых сплавов с применением конечноэлементного моделирования / Н.В.Биба, С.А.Стебунов, П.А.Петров, В.И.Перфилов. // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением – 2002. – № 11. – С. 37.

56. Петров П.А. Моделирование процессов изотермической штамповки алюминиевых и магниевых сплавов. / П.А. Петров // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2011. – № 12. – С. 29-36.

57. Басюк, Т.С. Оптимизация режимов изотермической штамповки деталей из малопластичных сплавов на основе разработки критерия пластичности для горячей деформации. Диссертация на соискание ученой степени канд. тех. наук. / Т.С. Басюк. М.: МАМИ, – 1990. – 121 с.

58. Багмет, М. Н. Изотермическое и сверхпластичное деформирование при горячей объемной штамповке жаропрочных сплавов / М.Н. Багмет, И. А. Жданов, С.К. Колтун, В. Н. Фандеев // Технология производства двигатели внутреннего сгорания 1/2004. – с. 126–128.

59. Кокорин, В.Н. Специальные способы обработки металлов давлением / В.Н. Кокорин, Ю.А. Титов, В.Н. Таловеров, Л.В. Федорова; Ульяновский государственный технический университет. – Ульяновск: Ульяновский государственный технический университет, 2006. – 36 с.

60. Громов, В.В. Поддержание равномерной температуры деформации электроконтактным нагревом при осуществлении изотермической штамповки / В.В. Громов // Металлообработка. – 2010. – №4(58). – С. 18-22.

61. Капитаненко, Д.В. Деформирующее оборудование для изотермической штамповки (часть 1) / Д.В. Капитаненко, Б.Р. Некрасов, И.А. Изаков, Е.С.Чеботарева // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. – 2021. – № 10. – С. 12-20.

62. Фиглин, С.З. Горячая штамповка и прессование титановых сплавов. / С.З. Фиглин, В.В. Бойцов, Ю.Г.Калпин. М.: Машиностроение, – 1975. – 285 с.

63. Валтышев А.С., Степин И.Ю., Ланцев В.Ю. Анализ существующих технологий изготовления поршней. Мичуринский государственный аграрный университет г. Мичуринск, Россия // Наука и образование. 2020. Т. 3. № 3. С. 155.

64. Эскин Георгий Иосифович РАЗВИТИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА. МОИ 45 ЛЕТ В ВИЛСЕ // Технология легких сплавов. 2021. №3. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/razvitie-ultrazvukovoy-obrabotki-rasplava-moi-45-let-v-vilse (дата обращения: 18.05.2025).

65. Мазур В. И., Капустникова С. В., Шпортько А. Ю., Бондарев С. В. Структурообразование в сложнолегированных заэвтектических силуминах при центробежном литье // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. 2013. №1. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/strukturoobrazovanie-v-slozhnolegirovannyh-zaevtekticheskih-siluminah-pri-tsentrobezhnom-litie (дата обращения: 18.05.2025).

66. Шепелевич ВГ, Гусакова ОВ, Александров ДВ, Староду мов ИО. Фазовый состав заэвтектического силумина при высокоскоростном затвердевании. Журнал Белорусского

государственного университета. Физика. 2019;2:96–104. https://doi.org/10.33581/2520-2243-2019-2-96-104.

67. Nogita K. Modification of Al-Si alloys with Ba, Y, Ca and Yb / K. Nogita., A. Knuutinen, A.K. Dahle., S.D. McDonald,. // Journal of Light Metals, 2001.

68. Bao Li Microstructure evolution and modification mechanism of the ytterbium modified Al-7.5Si - 0.45%Mg alloys / Bao Li, W. Hongwei, J. Jinchuan, W. Zunjie // Journal of Alloys and Compounds, 2011. – P/ 509.

69. Альтман М.Б. Повышение свойств стандартных алюминиевых сплавов [Текст] / М.Б. Альтман, Н.П. Стромская – М.: Металлургия, 1984. – 129 с.

70. Onyial Boniface A. – Structural Modification of Sand Cast Eutectic Al Si Alloys with K Sulfur / Onyial Boniface A, Chikezie W., Neife Camillus S. Okorie Simeon I. / Sodium and Its Effect on Mechanical Properties. // World Journal of I Engineering and Technology, 2013. V.1, P. 9-16.

71. Королев С.П. Проблемы и практика модифицирования заэвтектических силуминов для поршневого сплава [Текст] / С.П. Королев, Б.М. Немененок, В.М. Михайловский, С.П. Задруцкий, А.Г. Шешко // Литейщик России, 2005. – №10.

72. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: В 2 т. Пер с англ. М., Металлургиздат, 1962. Т.1.

73. Mondolfo L.F. Aluminum alloys: Structure and properties. London/Boston: Butterworths, 1976.

74. Белов Н. А., Савченко С. В., Хван А. В. Фазовый состав и структура силуминов. — М.: МИСиС, 2007. — 284 с.

75. Белов Н. А., Савченко С. В., Белов В. Д. Атлас микроструктур промышленных силуминов. — М. : МИСиС, 2009. — 204 с.

76. Bao Li, Hongwei Wang, Jinchuan Jie, Zunjie Wei. Effects of yttrium and heat treatment on the microstructure and tensile properties of Al –7.5Si – 0.5Mg alloy // Materials and Design. 2011. Vol. 32, No. 3. P. 1617–1622.

77. Abdulwahab M., Madugu I. A., Yaro S. A., Hassan S. B., Popoola A. P. I. Effects of multiple-step thermal ageing treatment on the hardness characteristics of A356.0-type Al – Si – Mg alloy // Materials and Design. 2011. Vol. 32, No. 3. P. 1159–1166.

78. Hengcheng Liao, Yuna Wu, Ke Ding. Hardening response and precipitation behavior of Al – 7%Si – 0.3%Mg alloy in a pre-aging process // Materials Science and Engineering: A. 2013. Vol. 560. P. 811–816.

79. Puga H., Costa S., Barbosa J., Ribeiro S., Prokic M. Influence of ultrasonic melt treatment on microstructure and mechanical properties of AlSi9Cu3 alloy // Journal of Materials Processing Technology. 2011. Vol. 211, No. 11. P. 1729–1735.

80. Hosch T., Napolitano R. E. The effect of the flake to fiber transition in silicon morphology on the tensile properties of Al – Si eutectic alloys // Materials Science and Engineering: A. 2010. Vol. 528, No. 1. P. 226–232.

81. Belov N. A., Eskin D. G., Avxentieva N. N. Constituent Phase Diagrams of the Al – Cu – Fe – Mg – Ni – Si System and their Application to the Analysis of Aluminium Piston Alloys // Acta Materialia. 2005. Vol. 53, No. 17. P. 4709–4722.

82. Наумова Е.А. Использование кальция в сплавах: от модифицирования до легирования // Известия вузов. Цветная металлургия. 2018. № 2. С. 59–76. DOI 10.17073/0021-3438-2018-2-59-76 [Naumova E.A. Use of Calcium in Alloys: From Modifying to Alloying // Russian J. N.

83. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T. K. Eutectic alloys based on aluminum: new alloying systems. Moscow: Ore and Metals, 2016. P. 256.

84. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T. K., Doroshenko V.V. Phase Diagram of the Al–Ca–Fe–Si System and Its Application for the Design of Aluminum Matrix Composites // JOM. 2018. V. 70(11). P. 2710–2715. https://doi.org/10.1007/s11837-018-2948-3.

85. Belov N.A., Naumova E.A., Bazlova T.A., Doroshenko V.V. Phase Composition and Hardening of Castable Al– Ca–Ni–Sc Alloys Containing 0.3% Sc // Metal Science and Heat Treatment. 2017. V. 59. P. 76–81. [Белов Н.А., Наумова Е.А, Базлова Т.А., Дорошенко В.В. Фазовый состав и упрочнение литейных сплавов системы Al–Ca–Ni–Sc, содержащих 0.3% Sc // МиТОМ. 2017. № 2. С. 12–17.] https://doi.org/10.1007/s11041-017-0106-0.

86. 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. 24–29. https://doi.org/10.17580/nfm.2018.02.05.

87. Naumova E.A., Doroshenko V.V., Barykin M.A., Sviridova T.A., Lyasnikova A.V., Shurkin P.K. Hypereutectic Al–Ca–Mn–(Ni) Alloys as Natural Eutectic Composites // Metals. 2021. № 11(6). P. 890. https://doi.org/10.3390/met11060890.

88. Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Barykin M. Comparative analysis of Ni, Mn, Fe and Si influence on microstructure and phase composition of hypereutectic aluminum–calcium alloys // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2022. V. 59. № 1. [Сравнительный анализ влияния добавок Ni, Mn, Fe и Si на микроструктуру и фазовый состав заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавов // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2021. № 6. С. 59–76.].

89. Наумова Е.А., Петров М.А., Степанов Б.А., Васильева Е.С. «Штамповка с кручением заготовки из Al-Ca сплава с высоким содержанием интерметаллида Al_4Ca», Цветные металлы, 2019, №1, С. 66-71.

90. E.A. Naumova, S.O. Rogachev, R.V. Sundeev, Effect of severe plastic deformations on structure features and mechanical behavior of Al4Ca intermetallic in Al-18% Ca alloy,Journal of Alloys and

Compounds, Volume 854, 2021, 157117, ISSN 0925-8388, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157117.

91. N.A. Belov, K.A. Batyshev, V.V. Doroshenko, Microstructure and phase composition of the eutectic Al Ca alloy, additionally alloyed with small additives of zirconium, scandium and manganese, Non-Ferrous Met. 2 (2017) 49e54, https://doi.org/10.17580/nfm.2017.02.09.

92. N.A. Belov, E.A. Naumova, A.N. Alabin, I.A. Matveeva, Effect of scandium on structure and hardening of Al Ca eutectic alloys, J. Alloys Compd. 646 (2015) 741e747, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.155.

93. E.A. Naumova, N.A. Belov, V.V. Doroshenko, M.A. Vasina, I.A. Matveeva, Phase composition, structure and manufacturability of new eutectic alloys based on the Al-Ca-Zn-Mg system, in: Proceedings of the 16th International Aluminum Alloys Conference (ICAA16), Mcgill University, Montreal, Canada, 2018, 401072.

94. V. Raghavan, Al e Ca e Zn (aluminum e calcium e zinc), J. Phase Equilibria Diffus. 34 (2013) 27e29, https://doi.org/10.1007/s11669-012-0144-7.

95. G. Piatti, G. Pellegrini, D. Trippodo, The tensile properties of a new superplastic aluminium alloy: Al-Al4Ca eutectic, J. Mater. Sci. 11 (1976) 168e190, https:// doi.org/10.1007/BF00541089.

96. K. Swaminathan, K.A. Padmanabhan, Tensile flow and fracture behaviour of a superplastic AleCaeZn alloy, J. Mater. Sci. 25 (1990) 4579e4586, https:// doi.org/10.1007/BF01129909.

97. M.T. Perez-Prado, M.C. Cristina, O.A. Ruano, G. Gonza, Microstructural evolu tion of annealed Ale5%Cae5% Zn sheet alloy, J. Mater. Sci. 32 (1997) 1313e1318, https://doi.org/10.1023/A:1018508723832.

98. G. Pellegrini, G. Gabetta, G. Piatti, Growth and crystallography of the unidi rectionally solidified A1-A14Ca eutectic, Mater. Sci. Eng. 34 (1978) 171e181, https://doi.org/10.1016/0025-5416(78)90048-4.

99. M.T. Perez-Prado, M.C. Cristina, O.A. Ruano, G. Gonza, Microstructural evolu tion of annealed Ale5%Cae5% Zn sheet alloy, J. Mater. Sci. 32 (1997) 1313e1318, https://doi.org/10.1023/A:1018508723832.

100. N.A. Belov, E.A. Naumova, T.K. Akopyan, V.V. Doroshenko, Phase diagram of the Al-Ca-Fe-Si system and its application for the design of aluminum matrix composites, J. Occup. Med. 70 (2018) 2710e2715, https://doi.org/10.1007/ s11837-018-2948-3.

101. S.O. Rogachev, E.A. Naumova, R.V. Sundeev, N.Yu Tabachkova, Structural and phase transformations in a new eutectic Al-Ca-Mn-Fe-Zr-Sc alloy induced by high pressure torsion, Mater. Lett. 243 (2019) 161e164, https://doi.org/ 10.1016/j.matlet.2019.02.043.

102. S.O. Rogachev, E.A. Naumova, E.S. Vasileva, M.Yu Magurina, R.V. Sundeev, A.A. Veligzhanin, Structure and mechanical properties of Al-Ca alloys pro cessed by severe plastic deformation, Mater. Sci. Eng. 767 (2019), 138410, https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138410.

103. N.A. Belov, E.A. Naumova, T.K. Akopyan, V.V. Doroshenko, Phase diagram of the Al-Ca-Fe-Si system and its application for the design of aluminum matrix composites, J. Occup. Med. 70 (2018) 2710e2715, https://doi.org/10.1007/ s11837-018-2948-3.

104. S.O. Rogachev, E.A. Naumova, R.V. Sundeev, N.Yu Tabachkova, Structural and phase transformations in a new eutectic Al-Ca-Mn-Fe-Zr-Sc alloy induced by high pressure torsion, Mater. Lett. 243 (2019) 161e164, https://doi.org/ 10.1016/j.matlet.2019.02.043.

105. S.O. Rogachev, E.A. Naumova, E.S. Vasileva, M.Yu Magurina, R.V. Sundeev, A.A. Veligzhanin, Structure and mechanical properties of Al-Ca alloys pro cessed by severe plastic deformation, Mater. Sci. Eng. 767 (2019), 138410, https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138410.

106. Новикова С.Н. Тепловое расширение твердых тел. – М. Наука, 1974. -292с.

107. Попова М.В., Ушакова В.В., Лузянина З.А. и др. Некоторые особенности линейного расширения легированных завэтектических силуминов./ Известия ВУЗов. Черная металлургия. 1996 – №2 – С. 19-21.

108. Попова М.В., Овечкина Ж.В. Особенности влияния термической обработки на линейное расширение сплавов Al-Si-Cu // Металлургия на пороге XXI века: достижения и прогнозы. Материалы всероссийской конференции. Новокузнецк, 1999. – С. 164-165.

109. Е.А. Наумова, Н.А. Белов, Б.К. Никитин, А.В. Громов. Исследование технологических свойств литейных эвтектических сплавов на основе системы Al-Ca-Mn. // Материаловедение, выпуск №6, 2017 год.

110. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: В 2 т. Пер с англ. М., Металлургиздат, 1962. Т.1.

111. Строганов Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием [Текст] / Г.Б. Строганов, Ротенберт В.А. – М.: Металлургия, 1977. – 272 с.

112. Ребиндер П.А. Физико-химические основы модификации металлов и сплавов малыми поверхностно активными примесями [Текст], в кн.: / П.А. Ребиндер, М.С. Липман. Исследования в области прикладной физико-химии поверхностных явлений, М. - Л., 1936.

113. Guangdong Wang, Tian Hua, Yinghao Liu, Shuying Chen, Yiran Zhou, Jingyi Cao,Effects of Mn addition on the static and dynamic mechanical performance and fracture behavior of Al–8Si–xMn alloy sheets,Journal of Materials Research and Technology, Volume 36,2025,Pages 3451-3464,ISSN 2238-7854,https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.03.203.

114. Liu, K., Chen, XG. Improvement in elevated-temperature properties of Al–13% Si piston alloys by dispersoid strengthening via Mn addition. Journal of Materials Research **33**, 3430–3438 (2018). https://doi.org/10.1557/jmr.2018.117.

115. Mørtsell, E., Muggerud, A.M., Li, Y.J., Holmestad, R. (2012). Dispersion Hardening Effect of Dispersoids in 3xxx Al Alloys With Varying Manganese and Silicon Contents. In: Weiland, H., Rollett, A.D., Cassada, W.A. (eds) ICAA13 Pittsburgh. Springer, Cham. pp1527-1532 https://doi.org/10.1007/978-3-319-48761-8_230.

116. Jing Zou, Haitao Zhang, Chuang Yu, Zibin Wu, Cheng Guo, Hiromi Nagaumi, Kai Zhu, Baomian Li, Jianzhong Cui, Investigating the influences of Fe, Mn and Mo additions on the evolution of microstructure and mechanical performances of Al–Si–Mg cast alloys, ournal of Materials Research and Technology, Volume 25, 2023, Pages 319-332, ISSN 2238-7854, https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.05.234.

117. Nam SW, Lee DH. The Effect of Mn on the mechanical behavior of Al alloys. Met Mater Int 2000;6:13–6. https://doi.org/10.1007/bf03026339.

118. Fabrizi A, Ferraro S, Timelli G. The influence of Fe, Mn and Cr additions on the formation of iron-rich intermetallic phases in an Al–Si die-casting alloy. Shape Casting 2014:277–84. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48130-2_34.

119. Wu WQ, Gong MY, Wei BQ, Misra A, Wang J. Atomistic modeling of interface strengthening in Al–Si eutectic alloys. Acta Mater 2022;225:117586. https://doi. org/10.1016/j.actamat.2021.117586.

120. Prach O, Trudonoshyn O, Puchnin M. Effects of chemical composition on mechanical properties of Al–Mg–Si–Mn based alloys. Mater Eng 2017;24:11–20. htt p://fstroj.uniza.sk/joumal-mi/PDF/2017/02-2017.

121. Белов Н.А., Наумова Е.А., Базлова Т.А. *и др.* Фазовый состав и упрочнение кастабильных Al–Ca–Ni–Sc сплавов, содержащих 0,3% Sc. *Met Sci Heat Treat* **59**, 76–81 (2017) https://doi.org/10.1007/s11041-017-0106-0.

122. Дорошенко В.В., Наумова Е.А., Барыкин М.А., Кошмин А.Н. Исследование технологических свойств новых алюминиево-кальциевых сплавов для поршней двигателей внутреннего сгорания. Цветные металлы. 2022. № 1. С. 62-71

123. Барыкин Михаил Александрович; магистерская диссертация; 2021 год

124. Наумова Е.А., Барыкин М.А., Бобрышева А.О. Заэвтектические сплавы систем Al-Ca-Mn-Ni (Ce) с повышенным содержанием железа и кремния. В сборнике: Актуальные проблемы прочности. 2024. С. 66-68

125. Naumova,E.,DoroshenkoV., BarykinM., Sviridova T., Lyasnikova A., Shurkin P. Hypereutectic Al-Ca-Mn-(Ni) Alloys as Natural Eutectic Composites.Metals 2021, 11, 890. https://doi.org/ 10.3390/met11060890

126. Дорошенко В.В., Наумова Е.А., Барыкин М.А., Кошмин А.Н. Исследование технологических свойств новых алюминиево-кальциевых сплавов для поршней двигателей внутреннего сгорания. Цветные металлы. 2022. № 1. С. 62-71

127. Наумова Е.А., Барыкин М.А. Влияние скандия на структуру и свойства заэвтектических сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni(Ce) С. 47-48; сборник тезисов Бернштейновские чтения 2024 г.

Приложение 1.

НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЦЕНТР
МАГНИТНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ

Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-производственный центр магнитной гидродинамики»
ОГРН 1022402126636, ИНН 2463000026, КПП 246301001
Телефон: +7 (391) 218 14 08, эл. почта: chiefofficer@npcmgd.com

Юридический, фактический
и почтовый адрес:
660074, Красноярский край, г. Красноярск,
ул. Академика Киренского, 9 А, пом. 225,
ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики»

№ ТТВ4-214 от «22» сентября 2025

АКТ

Об опытно-промышленном опробовании

заэвтектического алюминиево-кальциевого сплава

Предприятие ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики» с использованием плавильно-литейного комплекса с электромагнитным кристаллизатором (ЭМК) в 2025 г. провело опытно-промышленное опробование нового заэвтектического алюминиево-кальциевого сплава 3СК8М2Н1 (системы Al–Ca-Mn-Ni–Fe-Zr) при получении слитка диаметром 13 мм. Состав данного сплава и режимы его деформационно-термической обработки были обоснованы в НИТУ МИСИС в рамках выполнения кандидатской диссертации Барыкина Михаила Александровича на тему «Обоснование состава и структуры заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавов типа «естественный композит», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.1 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов».

Из полученных в ЭМК слитков были отпрессованы прутки 3,75 мм на установке Конформ без поверхностных дефектов. Механические свойства прутка 3,75 мм получали при испытании на растяжение по выборке из 6 образцов. Предел прочности составил 300 МПа, предел текучести 186 МПа, относительное удлинение 6,8%.

Преимущественными свойствами сплава 3СК8М2Н1 является высокая технологичность при литье и деформировании, повышенная термостойкость и низкий ТКЛР.

Директор В.Н.Тимофеев

Приложение 2

«Утверждаю»
Зам. директора Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт металлургии и материаловедения
им. А. А. Байкова Российской академии наук
(ИМЕТ РАН)
по научной работе,
д.т.н.
В. Е. Юсупов
22 апреля 2025 г.

АКТ
Об опытно-промышленном получении отливки из
заэвтектического алюминиево-кальциевого сплава методом центробежного литья

В 2023 году на базе ИМЕТ РАН был отлит сплав Al8Ca2Mn1Ni в полупромышленных условиях методом центробежного литья. Получена отливка в форме кольца диаметром 350 мм и толщиной 40 мм. Из кольцевой отливки были получены листы шириной 120 мм и толщиной 2мм. При испытании на растяжение прокатанных листов, были получены следующие механические свойства: предел прочности 308 МПа, предел текучести 228 МПа, относительное удлинение 2,7%. Состав данного сплава и режимы его деформационно-термической обработки были обоснованы в НИТУ МИСИС в рамках выполнения кандидатской диссертации Барыкина Михаила Александровича на тему «Обоснование состава и структуры заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавов типа «естественный композит», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.1 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов».

Установлено, что заэвтектический сплав Al8Ca2Mn1Ni имеет высокую технологичность в условиях центробежного литья, а по значению прочности прокат, полученный данным методом, превышает прочность проката из плоского слитка, отлитого обычным способом, на 20%.

Ведущий научный сотрудник
Лаборатории новых металлургических процессов
и сплавов ИМЕТ РАН, д.т.н. Бочвар С.Г.

Приложение 3

Утверждаю

Проректор по науке и инновациям

_____М.Р. Филонов

30 июня 2025 г.

АКТ

о внедрении (использовании) результатов диссертационного исследования в учебный процесс

Результаты диссертационного исследования Барыкина Михаила Александровича по теме «Обоснование состава и структуры заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавов типа «естественный композит», выполненного на кафедре обработки металлов давлением (ОМД) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС) под руководством к.т.н. доцента Наумовой Е.А., внедрены в учебный процесс на кафедре обработки металлов давлением при подготовке магистров по дисциплине «Материаловедение легких сплавов» на основе решения кафедры протокол № 10-1/н от 10 июня 2025 года.

Заведующий кафедрой ОМД Алещенко А.С.

к.т.н., доцент, автор дисциплины

«Материаловедение легких сплавов» Наумова Е.А.

Приложение 4

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2795622

Заэвтектический деформируемый алюминиевый сплав

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

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

Заявка № **2022132817**
Приоритет изобретения **14 декабря 2022 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **05 мая 2023 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **14 декабря 2042 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов