

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

На правах рукописи

Васина Мария Анатольевна

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

2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Наумова Евгения Александровна

Москва, 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1. Обзор существующих в промышленности теплостойких сплавов на основе алюминия	12
1.1.1. Термостойкие литейные алюминиевые сплавы	12
1.1.2. Термостойкие деформируемые алюминиевые сплавы	14
1.2. Эвтектикообразующие элементы, применяемые в алюминиевых сплавах в настоящее время	16
1.2.1. Сплавы системы Al-Ce (-Ni)	18
1.2.2. Сплавы системы Al-Ca с добавками Ni и La	24
1.3. Элементы, упрочняющие алюминиевую матрицу	29
1.3.1. Упрочнение алюминиевых сплавов цирконием и скандием	30
1.3.2. Упрочнение алюминиевых сплавов марганцем	34
1.3.3. Упрочнение алюминиевых сплавов хромом	35
1.4. Упрочнение алюминиевых сплавов цинком	36
1.5. Исследование структуры алюминиевых сплавов для применения в аддитивных технологиях	37
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1	42
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	45
2.1. Расчётные методы	45
2.2. Экспериментальные методы	45
2.2.1. Плавка и литье экспериментальных сплавов	47
2.2.2. Изготовление образцов для исследований	48
2.2.3. Термическая обработка	49
2.2.4. Термический анализ	50
2.2.5. Методики исследования микроструктуры	50
2.2.6. Определение механических свойств	52
2.2.6.1. Методика измерения твёрдости	52

2.2.6.2. Методика измерения микротвёрдости и модуля упругости.....	52
2.2.6.3. Методика определения механических свойств на растяжение и сжатие	53
2.2.7. Определение физических свойств	54
2.2.7.1. Методика измерения удельной электрической проводимости	54
2.2.7.2. Методика измерения плотности.....	55
2.2.8. Определение литейных свойств	55
2.2.8.1. Жидкотекучесть	55
2.2.8.2. Горячеломкость	56
2.2.9. Горячая прокатка образцов.....	56
2.2.10. Получение образцов с помощью лазерной обработки.....	57
2.2.11. Испытания на коррозионную стойкость	58
3. ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВОВ СПЛАВОВ РАСЧЁТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ МЕТОДОМ	59
3.1. Сплавы системы Al-Ca-Ce	59
3.2. Сплавы системы Al-Ca-Ce-Ni.....	69
3.3. Сплавы системы Al-Ca-Ce-Zn	76
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3.....	84
4. УПРОЧНЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЫ В СПЛАВАХ СИСТЕМ Al-Ca-Ce, Al-Ca-Ce-Ni	86
4.1. Сплавы системы Al-Ca-Ce + (Mn, Zr, Sc).....	86
4.2. Сплавы системы Al-Ca-Ce-Ni + (Sc, Cr).....	101
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4.....	106
5. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМ Al-Ca-Ce, Al-Ca-Ce-Ni	108
5.1. Литейные свойства сплавов.....	108
5.2. Механические свойства сплавов	110
5.2.1. Механические свойства сплавов после продольной прокатки	110
5.2.2. Механические свойства сплавов после испытаний при повышенной температуре	115

5.3. Сравнительная оценка плотности сплавов.....	116
5.4. Сравнительная оценка коррозионных свойств сплавов	117
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5.....	118
6. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛАЗЕРНОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭВТЕКТИЧЕСКИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ	120
6.1. Микроструктура сплавов	120
6.2. Механические свойства сплавов	123
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6.....	133
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	135
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	137
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	152

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

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

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

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

Алюминий формирует с большинством легирующих элементов эвтектические системы. Легирование никелем, церием и другими редкоземельными металлами (РЗМ) может обеспечить более высокую теплостойкость в сочетании с хорошей технологичностью при литье. Эти элементы почти не поддаются растворению в алюминиевом твёрдом растворе, а формируют высокодисперсные эвтектические структуры при сравнительно невысоком своем содержании в сплаве. Например, эвтектика в системе Al-Ni образуется при 6%Ni, поэтому ещё в 90-е годы XX века на основе алюминиево-никелевой системы были созданы сплавы, сочетающие в себе высокую прочность при комнатной и повышенной температурах. Было показано, что при содержании никеля 6 % и температуре 640 °C образуется намного более дисперсная эвтектика $[(Al)+Al_3Ni]$, чем алюминиево-кремниевая, а в процессе отжига фаза Al_3Ni достаточно быстро приобретает форму округлых частиц, равномерно распределенных в алюминиевой матрице. Данные сплавы являются не только теплостойкими, но прочными, пластичными и технологичными при литье, а также из них можно получить деформированные полуфабрикаты. Известно, что структура тройной эвтектики более дисперсная, чем у двойной. Поэтому были исследованы несколько жаропрочных композиций системы Al-Ce-Ni, которые в своей структуре содержали именно тройную эвтектику. По комбинации механических и литейных свойств при различных температурах эти сплавы показывают лучшие свойства, чем такие марочные жаропрочные литейные сплавы, как AK12ММГН (АЛ30), AM5 (АЛ19), АЦр1У. Но внедрение данных сплавов в массовое производство может быть затруднено из-за высокой стоимости никеля и церия.

Последние годы в НИТУ МИСИС было проведено достаточно много исследований алюминиевых сплавов с добавками кальция, которые показали себя достойными конкурентами силуминам. Диаграмма состояния Al-Ca также, как и Al-Si, является эвтектической, а структура эвтектики $[(Al)+Al_4Ca]$ дисперснее, чем алюминиево-кремниевая $[(Al)+Si]$ и сопоставима с алюминиево-никелевой. Высокие литейные свойства эвтектических сплавов на основе алюминия с добавкой кальция предполагают возможность их использования в аддитивных технологиях. Добавление цинка и магния в сплавы данной системы приводит к значительному увеличению их прочностных свойств после закалки и

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

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

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

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

Цель работы:

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

Из цели работы были выделены следующие задачи:

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

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

Научная новизна

1. Спрогнозировано строение элементов диаграмм состояния Al-Ca-Ce, Al-Ca-Ce-Zn, Al-Ca-Ce-Ni в области алюминиевого угла на основании данных расчётов и экспериментов. Впервые установлена взаимная растворимость кальция и церия в фазах $Al_{11}Ce_3$ и Al_4Ca , соответственно, а также растворимость цинка в фазе $Al_{11}Ce_3$. Определено, что хром в алюминиево-кальциевых сплавах образует тройное соединение $Al_{11}CaCr_2$.
2. Установлено, что алюминиево-кальциевые сплавы с добавками церия, никеля и марганца демонстрируют литейные свойства на уровне силуминов.
3. Установлено, что из выбранных сплавов возможно получать качественные деформированные полуфабрикаты, в частности листовые горячекатаные образцы с обжатием не менее 70%, имеющие прочностные свойства на уровне среднепрочных алюминиевых сплавов.
4. Установлено, что выбранные композиции на основе исследованных систем демонстрируют повышенные прочностные характеристики в процессе испытаний на сжатие при температуре 300 °C по сравнению с марочным силумином AK12M2.
5. Установлено, что исследованные алюминиевые сплавы, содержащие кальций и церий в качестве основных элементов, имеют высокую коррозионную стойкость в литом состоянии, но дополнительное легирование магнием и цинком снижает коррозионную стойкость.
6. Показана перспективность использования эвтектических сплавов Al-8 %Ca, Al-10 %La, Al-10 %Ce и Al-6 %Ni для аддитивных технологий благодаря их узкому интервалу кристаллизации и формированию ультрадисперсной структуры при лазерном воздействии.

Практическая значимость

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

Положения, выносимые на защиту

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

Апробация работы

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

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

Публикации

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

Достоверность научных результатов

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

Личный вклад автора

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

Структура и объем диссертации

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

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Обзор существующих в промышленности теплостойких сплавов на основе алюминия

Одним из требований к современным алюминиевым сплавам является расширение диапазона рабочих температур. Из широко известных систем на базе алюминия к наиболее жаропрочным можно отнести литейные и деформируемые сплавы с медью. Но данные сплавы требуют многоступенчатую термообработку с закалкой, что увеличивает цену и время производства. [1, 2] Современные теплостойкие сплавы, в большей степени, многофазные, и в их состав входят, в том числе, переходные металлы.

1.1.1. Теплостойкие литейные алюминиевые сплавы

Во многих работах, в которых исследуются термостойкие алюминиевые сплавы, в качестве основы используются сплавы системы Al-Cu и добавляются некоторые переходные элементы и редкоземельные элементы, такие как Zr, Sc, Ti, Mn, Ni, V и Er. В таких сплавах может происходить выделения вторичных алюминидов, что позволяет им быть более устойчивыми к высоким температурам. Никель также играет заметную роль в улучшении высокотемпературных характеристик алюминиевого сплава: когда он добавляется в сплав Al-Cu, образуется соединение Al_7Cu_4Ni , которое может значительно улучшить высокотемпературные характеристики алюминиевого сплава. [1-7] Авторами [8] был разработан тройной сплав состава Al-10,5 ат.% Cu-1,5 ат.% Ni, содержащего интерметаллические наноструктуры α -Al, двойного Al_2Cu и тройного Al_7Cu_4Ni . Прочность такого сплава на изгиб составляет 1 ГПа, а деформация при разрушении составляет 9% при комнатной температуре, и сплав по-прежнему сохраняет высокую прочность при 300 °C. Улучшить стабильность микроструктуры литого сплава Al-Cu при высокой температуре, могут совместная добавление Mn, Zr, Ni и других элементов: испытания показали, что состав и микроструктура сплава $Al_5CuNiMnZr$, сформированные микролегированием, позволяют этому литейному сплаву сохранять прочность при температуре 350 °C в течение длительного времени, что значительно повышает его жаропрочность [9]. Многокомпонентный сплав состава Al6.5Cu2Ni0.5Zr0.3Ti0.25V после термообработки T7 демонстрирует предел прочности, равный 127,5 МПа, предел текучести – 108 МПа и относительное удлинение 16,11 %. При этом средний размер зерна алюминиевой матрицы составляет 150 мкм, а вторая фаза представляет собой θ' - Al_2Cu , Al_7Cu_4Ni , Al_3M (M = Ti, Zr, V). Фаза θ' - Al_2Cu в зерне, небольшое количество термостабильной фазы Al_3M (M = Ti, Zr,

V) и фаза Al_7Cu_4Ni на границе зерна обеспечивают превосходные механические свойства сплава при высоких температурах при 350 °C [10].

Также были исследованы силумины, которые могут использоваться в автомобильных двигателях в условиях повышенной температуры. Поскольку двигатели работают в довольно суровых условиях, материалы для их изготовления должны обладать отличной термостойкостью [11], а именно высокой прочностью при высоких рабочих температурах. Таким образом, Mg и Cu обычно добавляют в сплав Al-Si для улучшения высокотемпературных характеристик путем образования фазы Mg_2Si , $CuAl_2$ и/или Q. Однако эти сплавы могут работать только при температуре 200 °C, так как при более высокой температуре эти упрочняющие фазы быстро укрупняются и, следовательно, жаропрочность заметно снижается [12]. Для сплава состава Al-12Si-4Cu-1,2Mn усталостная прочность при длительном цикле при комнатной температуре составила 125,0 МПа, а при 350 °C всего 47,5 МПа соответственно [13].

Добавление Cr в сплавы системы Al-Si-Cu-Mn может значительно увеличить прочность и относительное удлинение при комнатной температуре и высокой температуре. Влияние добавки Cr в сплаве Al-12 масс.% Si-3,5 масс.% Cu-2 масс.% Mn может изменить морфологию первичной фазы, богатой Mn, сначала от тонких стержней до дендритов, а затем до частиц звездообразного типа. Cr, в основном, растворен в фазе, богатой Mn, кроме того, частично в матрице. Когда уровень добавления Cr составляет 1,0%, прочность при 350 °C составляет 106 МПа, что является максимумом, и это приблизительно на 28% выше, чем без добавления Cr. [14]

Одним из существенных недостатков сплавов с добавками меди является снижение сопротивлению коррозии. Поэтому в последнее время исследователи всё чаще рассматривают принципиально новые системы легирования. Авторами [1, 2, 15-30] была предложена новая принципиальная схема создания литейных и деформируемых теплостойких сплавов на основе алюминия: A + ПМ1 + ПМ2, где A – алюминий, ПМ1 – элементы, которые образуют вторичные дисперсионы при искусственном старении: Sc, Ti, Cr, V, Zr, Mo, Mn, Gf, ПМ2 – высокотемпературные эвтектикообразующие элементы: Ni, Fe, Si. Примером таких сплавов может служить сплав системы Al-Fe-Mn-Ni-Zr (АН4Мц2), так называемый, никалин, который сохраняет предел прочности 270 МПа и относительное удлинение 5% при длительном нагреве при 350 °C. Для уменьшения стоимости сплава также рассматривалась система Al-Ni-Mn-Fe-Si-Zr и был предложен сплав АН2ЖМц со сходными механическими свойствами [31].

Стоит отметить, что сочетание церия и никеля в алюминиевых сплавах также благотворно влияет на теплостойкость: при выдержке 3 часа при 400 °C структура сплавов

не меняется, разупрочнения не происходит. Сплав состава Al-12Ce-5Ni-0,5Zr демонстрирует предел прочности 300 МПа после отжига при 450 °C (5 часов), что превосходит известные литейные жаропрочные сплавы АЛ19, АЛ30, АЦр1у [1, 25-26]. Более подробно сплавы с церием и никелем описаны в главе 1.2.1.

1.1.2. Теплостойкие деформируемые алюминиевые сплавы

Современные алюминиевые теплостойкие сплавы работают в диапазоне температур от 200 до 300 °C, в некоторых случаях могут работать до 350 °C. Они легированы Cu, Mg, Ni, Ti, Fe и обычно упрочняются с помощью ТО: закалка и искусственного старения [32]. Серийные сплавы АК4 (1,9-2,5%, Cu, 1,4-1,8% Mg, <=0,2 Mn, 1,0-1,5% Fe, 0,5-1,2% Si, 1,1-1,6% Ni) и АК4-1 (1,9-2,5%, Cu, 1,4-1,8% Mg, до 0,2 Mn, 0,8-1,3% Fe, до 0,35% Si, 0,8-1,3% Ni, 0,02-0,1% Ti, до 0,3% Zn) [33] превосходят сплавы типа Д1 (0,4-0,8% Mg, до 0,7% Fe, 0,2-0,8% Si, 0,4-0,8% Mn, 3,5-4,5% Cu, до 0,15% Ti, до 0,25% Zn, до 0,1% Cr.) при температурах 150-300 °C, а при повышении температуры различий не наблюдается [32].

Одним из наиболее действенных способов упрочнения деформируемых алюминиевых сплавов является старение [27]. Стандартные дисперсионно-твердеющие сплавы, такие как серии 2xxx, 6xxx и 7xxx, обычно упрочняются дисперсоидами, образующимися при температуре ниже 250 °C [28, 3]. Однако эти образования метастабильны и быстро укрупняются при повышении температуры (>250 °C), что приводит к резкой потере прочности [29]. В отличие от этого, дисперсоиды, начинающие формироваться при более высоких температурах, такие как Al₃Zr, Al₃Sc и α -Al(Mn,Fe)Si, более стабильны и могут использоваться в качестве упрочняющих фаз в алюминиевых сплавах для применения при повышенных температурах (>300 °C) в качестве деталей для автомобильной или аэрокосмической отрасли [30, 31, 34-36]. В частности, высокая термическая стабильность дисперсоидов обычно возникает из-за низкой диффузионной способности образующих дисперсоиды элементов (например, Mn, Zr, Nb, Sc, Cr, Fe и Mo) в алюминиевой матрице, что вызывает медленную кинетику укрупнения при повышенных температурах. [33, 36-39]. Однако медленная диффузия также приводит к длительному времени старения, необходимому для достижения состояния пикового старения. Кроме того, большинству сплавов свойственна низкая плотность и объемная доля дисперсоидов [36]. Следовательно, все еще необходимо исследовать новые подходы для достижения лучшего дисперсионно-упрочняющего эффекта дисперсоидов в алюминиевых сплавах.

Принцип создания деформируемых алюминиевых теплостойких сплавов похож на создание литейных теплостойких сплавов: в существующие марочные сплавы добавляются

некоторые переходные и редкоземельные металлы. Например, дисперсоид Al_3Zr , обладающий низкой кинетикой укрупнения и высокой стабильностью при температурах до ~ 400 $^{\circ}C$ [40-42], является широко используемым упрочняющим элементом фазы в жаропрочных алюминиевых сплавах. И сплав AA3003 (AM₁) системы Al-Mn был выбран в качестве базового сплава для исследования его свойств с микродобавкой Zr (0,28 масс.% Zr). Сплав с добавкой циркония AA3003-Zr демонстрирует превосходную термостойкость со стабильным пределом текучести от 12 часов (106 МПа) до 250 часов (107 МПа) при старении при 400 $^{\circ}C$. Таким образом, добавление 0,28 масс.% Zr помогает достигнуть увеличения предела текучести на 30 МПа (43 %) по сравнению со сплавом AA3003. [43]

К сожалению, просто двойной сплав Al-Zr практически не дает значительного эффекта дисперсионного упрочнения из-за недостаточной диффузионной способности Zr [23]. Одним из наиболее часто применяемых методов решения этой проблемы является микролегирование различными элементами, такими как Sc, Er, Y, Yb и Si [44-48], для ускорения кинетики выделения в сплавах на основе Al-Zr. Однако упрочняющий эффект по-прежнему сильно ограничен низкой объемной долей (<0,5%) дисперсоидов со структурой L₁₂, поскольку Zr и другие родственные элементы имеют довольно ограниченную растворимость в алюминиевой матрице [36]. На примере сплава AA3004 с добавлением Sc и Zr было выяснено, что дисперсоиды α -Al(Mn, Fe)Si размером 50-70 нм и $Al_3(Sc, Zr)$ размером 6-8 нм могут способствовать улучшению механических характеристик после выдержки 12 часов при 300 $^{\circ}C$: для сплава с добавкой 0,18 масс.% Sc и 0,18 масс.% Zr предел текучести составляет 79 МПа, а с добавкой 0,29 масс.% Sc и 0,17 масс.% Zr – 80 МПа, что на 10 единиц больше, чем у базового сплава. Несмотря на использование двух видов дисперсоидов, эффект дисперсионного упрочнения менее значителен, чем у сплава Al-0,06Sc-0,23Zr, у которого после выдержки (25 ч) при 300 $^{\circ}C$ предел текучести и предел прочности при растяжении составляют около 110 и 135 МПа соответственно. Поскольку Sc является чрезвычайно дорогим редкоземельным (РЗ) элементом, его добавление влечет за собой значительные затраты. [49]

Также достаточно хорошей теплостойкостью могут обладать сплавы системы Al-Cu-Mn с добавкой Zr. А именно сплавы типа АЛТЭК Al-2Cu-2Mn-0.4Zr и Al-2Cu-1.6Mn-0.4Zr-0.15Sc демонстрируют исходные механические свойства на уровне сплава типа 1201 (временное сопротивление 350–450 МПа), но после выдержки 3 часа при 400 $^{\circ}C$ временное сопротивление разрыву остаётся на уровне 300 МПа, а у сплава 1201 – около 240 МПа [2, 17]. Предел текучести листов толщиной 0,5 мм из сплава Al-1.5Cu-1.5Mn-0.2Zr-0.1Sc после нагрева при 300 $^{\circ}C$ составляет 280 МПа против 170 МПа для сплава AA2219 [50]. На основе этой системы были разработаны новые сплавы для применения в электротехнической

промышленности, в частности, для изготовления проволоки (сплав АЦр1Е, имеющий временное сопротивление разрыву больше 160 МПа после 3 часов нагрева при 300 С, а также сплавы состава Al-1,5Cu-1,5Mn-0,35Zr-0,5Fe-0,2Si) [2, 37].

Была выявлена принципиальная возможность использовать новую систему легирования: алюминиево-кальциевые сплавы с добавками Fe, Si, Zr, Sc в электротехнических целях. Согласно исследованиям, в таких сплавах для холоднокатанных листов временное сопротивление разрыву составляет около 150 МПа и потери прочности при нагреве до 300 °С менее 10% [51].

Таким образом для того, чтобы литейные и деформируемые сплавы были теплостойкими, необходимо рассмотреть эвтектикообразующие элементы и легировать такие сплавы переходными и редкоземельными металлами (в частности, стоит обратить внимание на следующие элементы: никель, хром, цирконий, скандий, церий). А для того, чтобы улучшить коррозионные свойства, необходимо рассмотреть новые системы легирования без использования меди.

1.2. Эвтектикообразующие элементы, применяемые в алюминиевых сплавах в настоящее время

Согласно анализу литературных источников из главы 1.1, алюминиевые сплавы могут быть легированы одновременно несколькими элементами, а также содержать в своём составе примеси. В таблице 1.1 показаны такие элементы, которые классифицированы по их влиянию на сплавы.

Таблица 1.1 – Разделение легирующих элементов (ЛЭ) и примесей в алюминиевых сплавах [1, 2]

Элементы структуры	ЛЭ и примеси
Легирование алюминиевого твёрдого раствора и образование упрочняющих фаз при старении	Cu, Mg, Si, Zn, Li
Формирование нерастворимых при отжиге фаз эвтектического происхождения	Fe, Ni, Mn, Mg, Si, Cu, Be
Формирование первичных кристаллов	Fe, Ni, Mn, Si, Zr, Cr, Ti
Формирование дисперсий при отжиге	Mn, Zr, Cr, Ti, Sc (Si, Cu)
Небольшие добавки, относительно не влияющие на фазовый состав	Be, Cd, Sr, Na, Ti, B

Все эти добавки образуют с алюминием эвтектическую диаграмму состояния Al-B (легирующий элемент) (рис.1.1). Также на данной диаграмме показано деление

промышленных алюминиевых сплавов по назначению: литьевые и деформируемые. Наилучшими литьевыми свойствами обладают эвтектические силумины, которые являются традиционными литьевыми сплавами, в основном, благодаря их высокой жидкотекучести, обусловленной высокой долей эвтектической фазы [52].

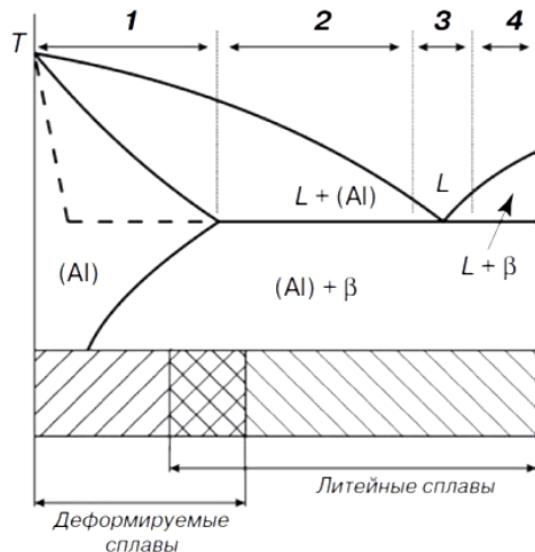


Рисунок 1.1 – Схематичное изображение алюминиевого угла диаграммы состояния Al-B эвтектического типа (B – легирующий элемент), где 1 – сплавы типа твёрдых растворов, 2 – доэвтектические сплавы, 3 – эвтектические сплавы, 4 – заэвтектические сплавы [1, 2]

Никель, церий, кальций входят в состав интерметаллидных фаз, эти фазы образуют с алюминием эвтектику, присутствие которых в сплавах улучшает литьевые свойства последних. В алюминиевых сплавах с добавками никеля, церия и кальция присутствует множество фаз, но применительно к данной работе наибольший интерес представляют фазы Al_3Ni , $Al_{11}Ce_3$, Al_4Ca , которые могут быть в равновесном состоянии с алюминиевым твёрдым раствором. Эвтектики в вышеуказанных системах формируются при температурах 640 °C, 637 °C и 617 °C, соответственно, при 6% Ni, 7,6% Ca и 9,8% Ce, соответственно. Особенность этих систем заключается в том, что при сравнительно невысоком содержании легирующего элемента в эвтектических сплавах, объемная доля эвтектику достаточно высока – 15%, 14% и 30%, соответственно. При этом в системе Al-Si в эвтектическом сплаве доля кремния составляет не более 10–12 % [1].

1.2.1. Сплавы системы Al-Ce (-Ni)

На рис. 1.2 показана диаграмма состояния алюминиево-никелевой системы [53]. В ней образуется 5 соединений: Al_3Ni , Al_3Ni_2 , $AlNi$ (β), $AlNi_3$ (α'), Al_3Ni_5 . Единственное соединение, имеющее постоянный состав – Al_3Ni , остальные являются существенными областями гомогенности. Основные реакции превращений в сплавах этой системы показаны в таблице 5. Со стороны алюминия в системе происходит эвтектическое превращение по реакции $L \rightarrow Al + Al_3Ni$ при температуре $640^{\circ}C$, и концентрация точки эвтектики составляет приблизительно 6 % (масс.) никеля. Предельная растворимость никеля при температуре эвтектики составляет примерно 0,05 % и снижается до 0,03 % при $627^{\circ}C$ и до 0,006 % при $527^{\circ}C$. Усадка при кристаллизации также снижается линейно: при 15 % никеля она равна приблизительно 1 %. Поверхностное натяжение практически не изменяется, теплопроводность алюминия тоже. Удельное электросопротивление растет линейно приблизительно до $2,74 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, а затем идет замедление роста. Максимум электросопротивления приходится на эвтектику [1].

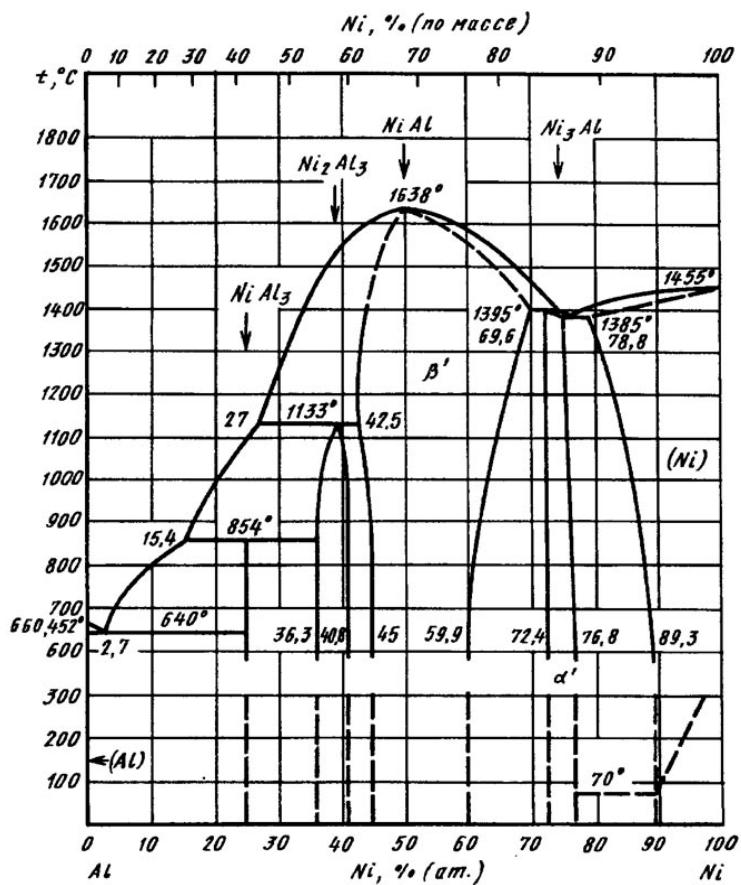


Рисунок 1.2 – Двойная фазовая диаграмма Al-Ni [53]

Таблица 1.2 – Основные реакции в алюминиево-никелевых сплавах [1]

Реакция	Температура, °C	Состав жидкости (Ni, %)
$L + AlNi \rightarrow Al_3Ni_2$	1133	55
$L + Al_3Ni_2 \rightarrow Al_3Ni$	847	28
$L \rightarrow Al + Al_3Ni$	640	6

Структура алюминиево-никелевого сплава с содержанием никеля 4% показана на рис. 1.3. Большая часть изображения занята колониями эвтектики (рис. 1.3а). Строение эвтектики двухфазное и обычно выявляется при достаточно крупном увеличении (рис. 1.3б). Никель в небольшом количестве растворяется в твёрдом растворе алюминия (Al), но не формирует пересыщенных твёрдых растворов, в том числе, при высоких скоростях кристаллизации, а вызывает формирование избыточных фаз кристаллизационного происхождения, что отрицательно сказывается на коррозионной стойкости и пластичности. В то же время тугоплавкие алюминиды никеля положительно влияют на жаропрочность [54-58]. Если к таким сплавам применить высокотемпературный отжиг, то такие алюминиды принимают компактную форму, а их негативное влияние на пластичность значительно снижается. Также введение никеля в небольших количествах значительно увеличивает объемную долю эвтектики, что улучшает литейные свойства сплава [2].

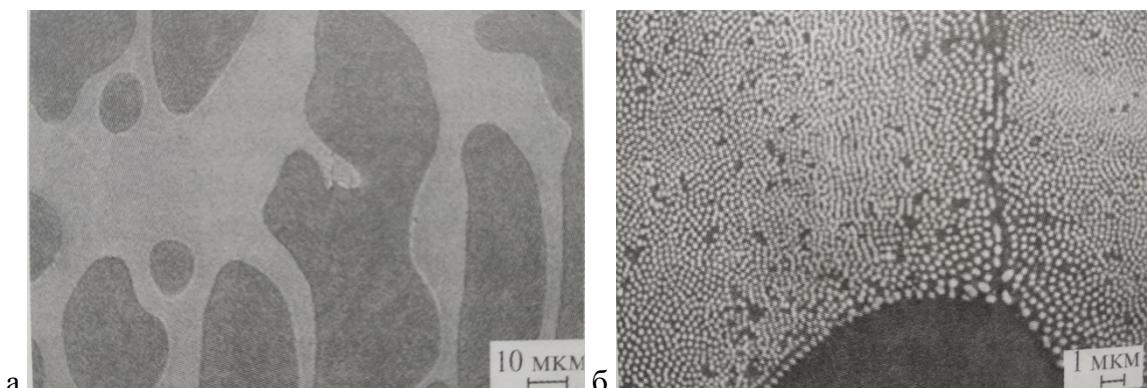


Рисунок 1.3 – Микроструктура сплава Al-Ni при 4% Ni [2]

Структура алюминиево-кремниевой и -никелевой эвтектики показана на рис.1.4. Эвтектика в алюминиевом сплаве, содержащем 6% Ni, имеет более тонкую структуру и заметно отличается от грубой эвтектики $[(Al)+Si]$. Несмотря на положительные стороны введения Ni в сплавы, стоит учитывать, что данный металл по стоимости дороже, чем кремний, и из экономических соображений, не может быть полноценной заменой силуминам.

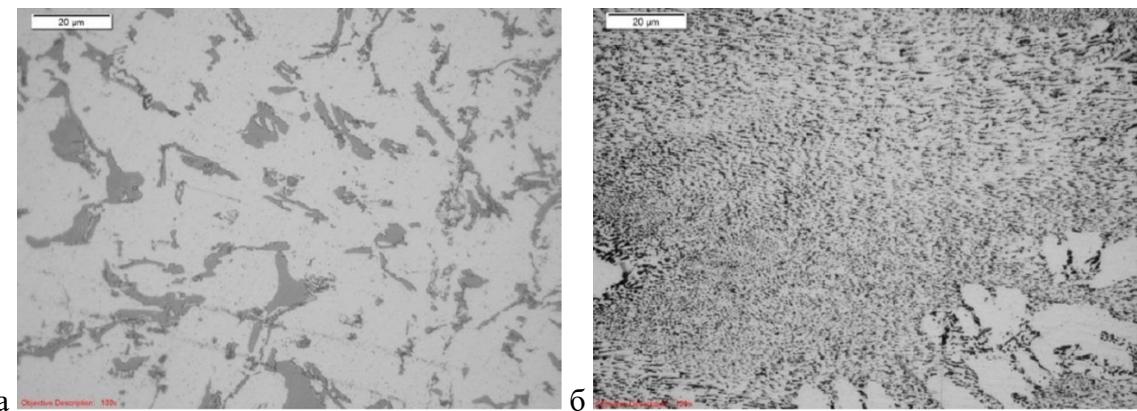


Рисунок 1.4 – Микроструктура эвтектических сплавов, литое состояние: а – Al-11Si; б – Al-6Ni, x1000 [56]

На рис. 1.5 приведена диаграмма состояния системы Al-Ce, в которой обнаружено пять соединений: Ce_3Al , CeAl_2 , CeAl , $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ и CeAl_3 [59, 60]. В богатом алюминием углу диаграммы образовывается эвтектика: $\text{L} = (\text{Al}) + \alpha\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ (иногда в литературе его записывают как Al_4Ce) при содержании $\sim 4,0$ % (ат.) церия и температуре 621 $^{\circ}\text{C}$. Растворимость церия в алюминии составляет $\sim 0,01$ % (ат.) церия при температуре 640 $^{\circ}\text{C}$ [59-63].

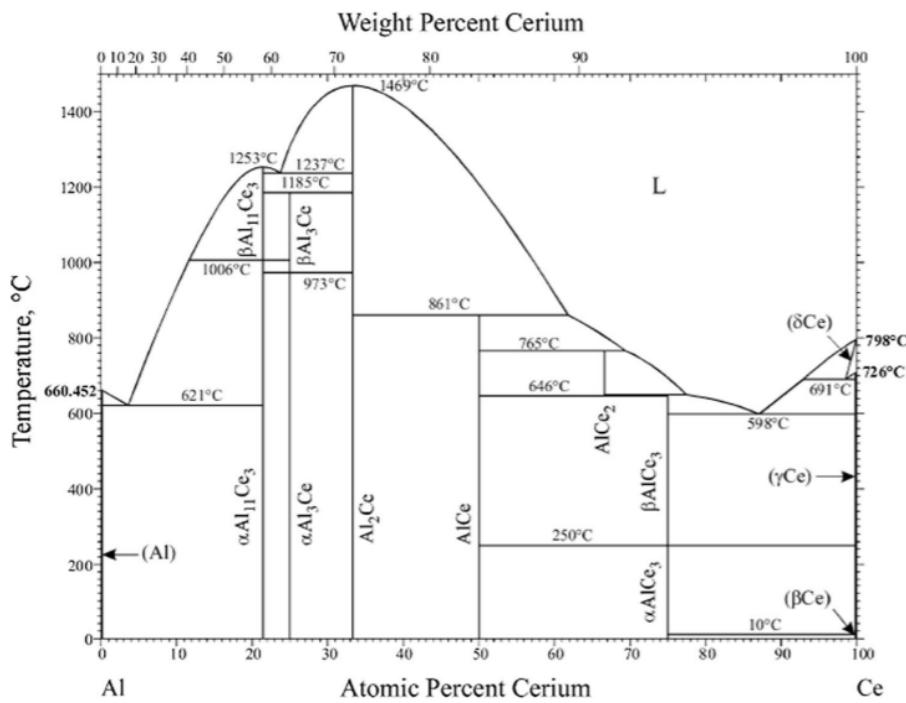


Рисунок 1.5 – Двойная фазовая диаграмма Al-Ce [59, 60]

Ниже приведена таблица 1.3 с рассчитанными инвариантными равновесиями в системе Al-Ce [62].

Таблица 1.3 – Рассчитанные инвариантные равновесия в системе Al-Ce [62]

Инвариантное равновесие	Состав 1 фазы (в % Ce)	Состав 2 фазы (в % Ce)	Состав 3 фазы (в % Ce)
$L \leftrightarrow \alpha\text{Ce}_3\text{Al}_{11} + (\text{Al})$	2,60	21,43	0,00
$\beta\text{Ce}_3\text{Al}_{11} \leftrightarrow \alpha\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$	21,43	21,43	-
$L + \text{Ce}_2\text{Al}_2 \leftrightarrow \beta\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$	18,74	32,93	21,43
$\beta\text{Ce}_3\text{Al}_{11} + \text{CeAl}_2 \leftrightarrow \text{CeAl}_3$	21,43	33,08	25,00
$L \leftrightarrow \text{CeAl}_2$	33,57	33,57	-
$L + \text{CeAl}_2 \leftrightarrow \text{AlCe}$	62,92	37,88	50,00
$L \leftrightarrow \text{AlCe} + \alpha\text{Ce}_3\text{Al}$	72,13	50,00	75,00
$L \leftrightarrow \alpha\text{Ce}_3\text{Al}$	75,00	75,00	-
$L \leftrightarrow \alpha\text{Ce}_3\text{Al} + (\gamma\text{Ce})$	86,47	75,00	99,99
$\alpha\text{Ce}_3\text{Al} \leftrightarrow \beta\text{Ce}_3\text{Al}$	75,00	75,00	-
$(\delta\text{Ce}) \leftrightarrow L + (\gamma\text{Ce})$	98,67	92,60	99,99

При быстрой кристаллизации сплавов системы Al-Ce влияние не оказывается на фазовое строение, но данный режим заметно влияет на микроструктуру сплава Al-8Ce. На рис.1.6 показана микроструктура литейного сплава Al-8Ce, сделанная с помощью растрового микроскопа. Она является доэвтектической и состоит из первичных α -Al-дендритов (α -фаза) с междендритной пластинчатой эвтектикой $[\alpha\text{-Al} + \alpha\text{-Al}_{11}\text{Ce}_3]$ (рис.1.6). [64].

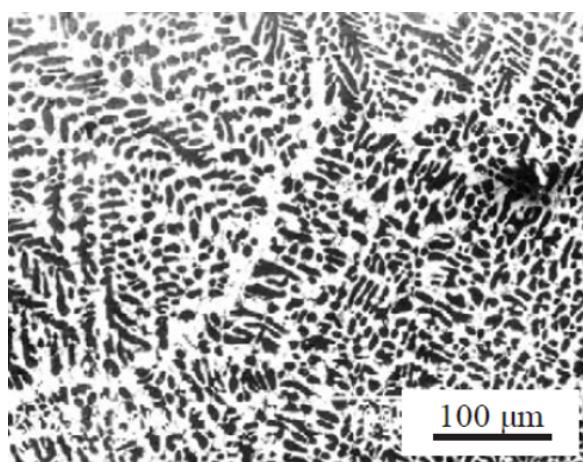


Рисунок 1.6 – Микроструктура литого сплава Al-8Ce: первичные α -Al-дендриты с междендритной эвтектикой $[\alpha\text{-Al} + \alpha\text{-Al}_{11}\text{Ce}_3]$ [64]

На рис. 1.7 показана микроструктура алюминиевых сплавов, отлитых в клиновидную форму и охлаждённых по методу Бриджмена: при нормальных скоростях охлаждения видны только равновесные фазы α -Al и $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ в диапазонах температур охлаждения и скорости фронта кристаллизации ($0,002 \pm 5$) мм/с. [68]

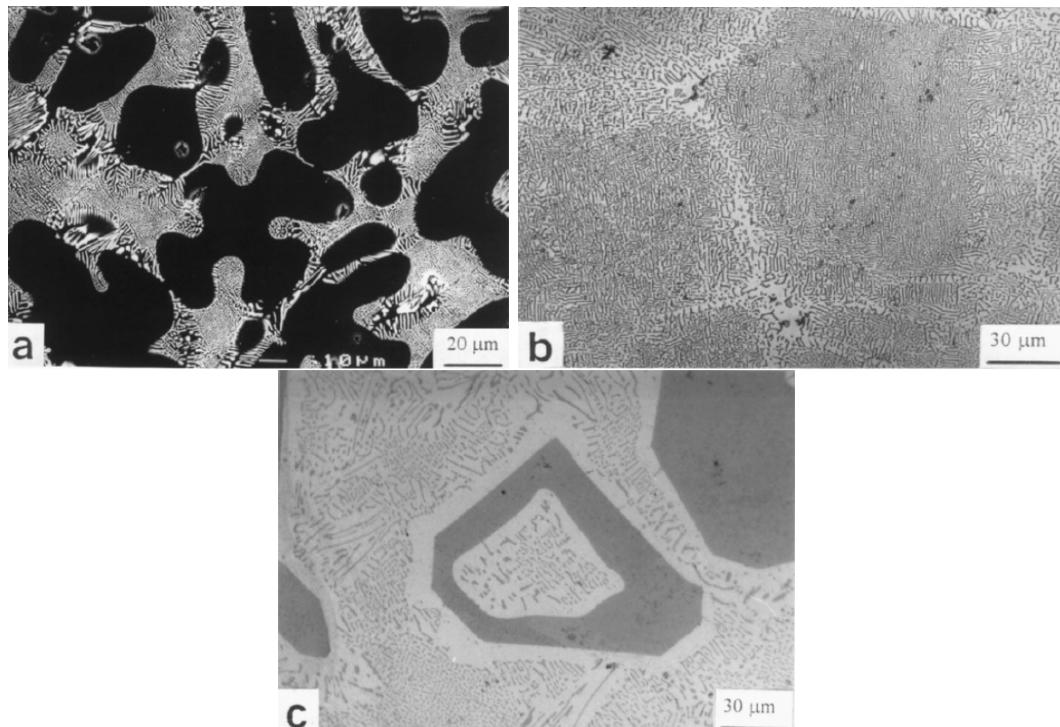


Рисунок 1.7 – Типы микроструктуры (поперечные сечения) в образцах, полученных по методу Бриджмена, ОМ: а – α -Al + эвтектика в сплаве Al-5,7Се при скорости кристаллизации 0,1мм/с; б – полностью эвтектические ячейки в сплаве Al-12,1Се при скорости кристаллизации 0,05мм/с; с – первичные β -кристаллы + эвтектика в сплаве Al-19Се при скорости кристаллизации 0,01мм/с [68]

Сплавы на основе Al-Ce обладают отличной термостойкостью, сохраняя высокую прочность (как при комнатной температуре) до 250 °С. Небольшой диапазон кристаллизации почти эвтектических композиций (испытания проводились на сплаве Al-12Се) также демонстрирует отличные литейные свойства и жидкотекучесть и, как ожидается, уменьшает образование горячих трещин. По сравнению с литейными практически эвтектическими силуминами, модифицированными стронцием, двойной сплав Al-12Се в виде отливки демонстрировал аналогичные значения предела текучести (57 МПа), предела прочности при растяжении (161 МПа) и относительного удлинения (13,5 %). Термообработка Т6 снижает временное сопротивление растяжению и предел текучести приблизительно на 20 %, но удваивает пластичность до 26,5 %. [69]. Исследования механических параметров двойных фаз сплавов Al-Ce показывают, что Al_2Ce является

самой твёрдой, но хрупкой фазой, поэтому обладает наибольшей устойчивостью к пластической деформации, Al_4Ce является наиболее пластичной, а $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ является твёрдой и малопластичной фазой [70]. Легирование алюминия мишметаллом (ММ) вместо церия может стать способом снижения стоимости сплавов, что подтверждено исследованиями структуры эвтектических сплавов $\text{Al}-12\text{Ce}$ и $\text{Al}-12\text{MM}$. [71].

Алюминиевые сплавы с церием и никелем, содержащие тройную эвтектику, демонстрируют повышенные механические свойства при комнатной и более высоких температурах наряду с очень хорошими литейными свойствами (рис.1.8).

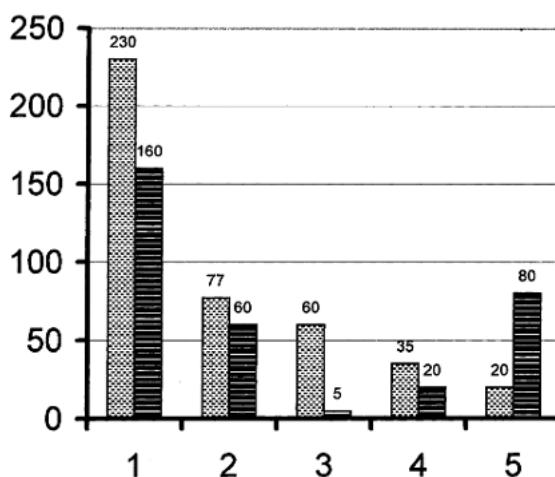


Рисунок 1.8 – Основные свойства сплава $\text{Al}-12\text{Ce}-5\text{Ni}$ (слева) и поршневого сплава $\text{Al}-\text{Si}$ (A339.0) (справа): 1 – Предел текучести, МПа; 2 – Твёрдость, НВ, 3 – Относительное удлинение, % $\times 10$; 4 – Предел текучести при 100 ч выдержки при 350°C , МПа; 5 – Жаропрочность, мм $\times 10$ (чем меньше, тем лучше) [25]

Такое сочетание свойств даёт им конкурентное преимущество по сравнению с обычными литейными сплавами системы $\text{Al}-\text{Si}$ [25]. Хорошие свойства являются результатом тонкой эвтектической микроструктуры, образующейся в сплавах $\text{Al}-\text{Ce}-\text{Ni}$ после затвердевания при скорости кристаллизации, типичной для слитка и фасонного литья, $10^{-1}-10^1\text{Ks}^{-1}$. Несмотря на свой номинально эвтектический состав, сплав $\text{Al}-10\text{Ce}-5\text{Ni}$ включает в себя как эвтектические, так и доэвтектические области, доля которых и расстояние между эвтектическими волокнами чувствительны к условиям затвердевания, так что микроструктура значительно варьируется в зависимости от отлитого слитка. Как в эвтектическом $\text{Al}-10\text{Ce}-5\text{Ni}$, так и в доэвтектическом $\text{Al}-7,5\text{Ce}-3,75\text{Ni}$ сплавах между дендритами алюминия обнаружены крупная эвтектика $[\text{Al} + \text{Al}_{11}\text{Ce}_3]$, тонкая двойная эвтектика (с соседними колониями эвтектики $[\text{Al} + \text{Al}_{11}\text{Ce}_3]$ и $[\text{Al} + \text{Al}_3\text{Ni}]$) и тройная эвтектика (одиночные колонии Al , содержащие стержни двух фаз $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3 + \text{Al}_3\text{Ni}$). [26, 72-

79]. Тройная эвтектика намного мельче двойной и содержит большую объемную долю составляющих фаз. Отжиг при 450 °С обеспечивает фрагментацию и сфероидизацию эвтектических частиц Al_4Ce и Al_3Ni и формирование микроструктуры с равномерно распределенными мелкоглобулярными частицами алюминида (рис.1.9). Такой тип микроструктуры характерен для быстрозакристаллизованных сплавов. Получение тонкой эвтектической микроструктуры в многокомпонентных алюминиевых сплавах, затвердевающих при достаточно низких скоростях охлаждения, открывает путь к созданию промышленных литейных сплавов, конкурирующих с быстрозакристаллизованными (гранулируемыми) алюминиевыми материалами [25].

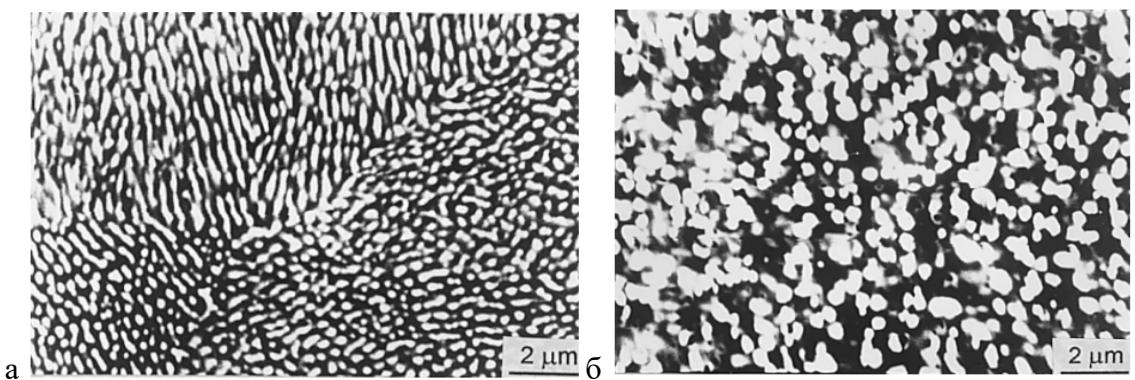


Рис. 1.9 – Микроструктура сплава Al–12 % Ce–5 % Ni (СЭМ, обратнорассеянные электроны): а – в литом состоянии, отлитого при скорости охлаждения $20\text{K}\text{с}^{-1}$: тройная эвтектика $(\text{Al}) + \text{Al}_4\text{Ce} < \text{Al}_3\text{Ni}$; б – после отжига при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 5 ч [25].

1.2.2. Сплавы системы Al-Ca с добавками Ni и La

Диаграмма состояния Al-Ca по данным работ [53, 72] приведена на рис. 1.10. Эвтектика, богатая алюминием, определяется при температуре 617 °С и содержании 7,6 % (ат.) кальция [1, 50]. Плотность таких сплавов при повышении содержания кальция уменьшается почти линейно. Также Ca снижает поверхностное натяжение в расплавах. Электрическое сопротивление пропорционально уменьшается с $5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м при 5 % Ca до $30 \cdot 10^{-8}$ Ом·м при 27 % Ca (эта концентрация соответствует соединению Al_4Ca) [1].

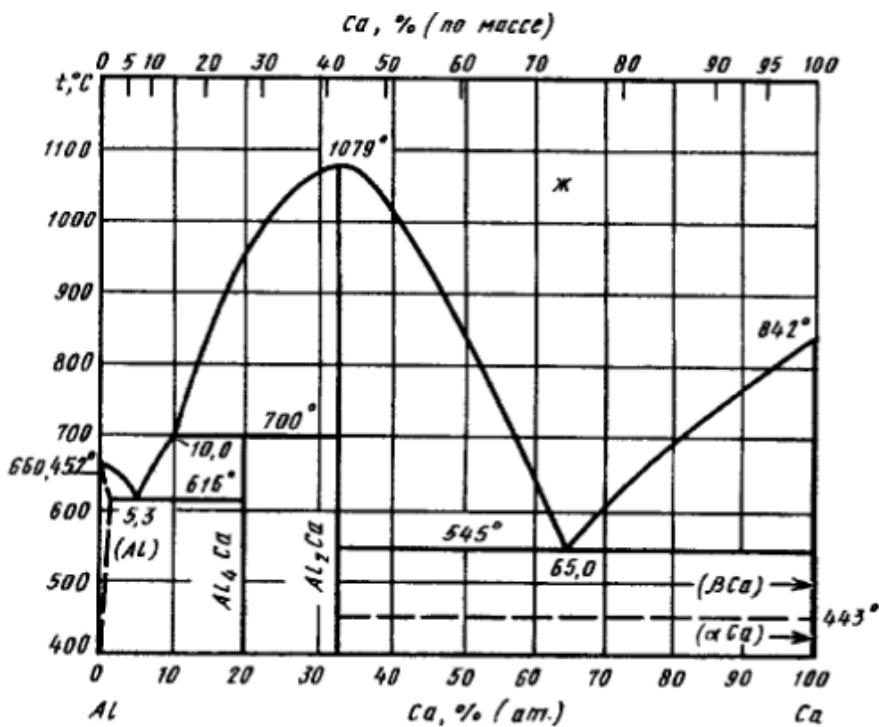


Рисунок 1.10 – Двойная фазовая диаграмма Al-Ca [53]

Структуры сплавов Al- x Ca (где $x = 4, 7, 7,6$ и 18 масс. % кальция) показаны на рис. 1.11 и 1.12: сплавы 1 и 2 состоят из дендритов (Al) и двойной тонкой эвтектики $[(Al)+Al_4Ca]$, а колонии эвтектики в сплаве 3, имеют четкие границы и вытянуты в направлении отвода тепла – от периферии к центру слитка. На рисунке 1.11 б заметно, что первичные кристаллы отсутствуют [56]. Первичные кристаллы фазы Al_4Ca имеют округлую форму и тетрагональную ОЦК решетку (10 атомов в элементарной ячейке) [53]. При более детальном рассмотрении (рис. 1.12) видно, что фаза Al_4Ca образует каркас, сквозь который «прорастают» дендриты (Al). Более глубокое сравнение строения эвтектик $[(Al) + Al_3Ni]$ и $[(Al) + Al_4Ca]$ (рис.1.12) одинакового уровня дисперсности показывает большие различия в их форме: фаза Al_3Ni имеет форму стержня, а эвтектика $[(Al) + Al_4Ca]$ более округлая [56].

Растворимость кальция в алюминии, если сравнивать его с кремнием, небольшая, следовательно, система Al-Ca по растворимости похожа на системы Al-Ni и Al-Ce. Но, в отличие от них, объёмная доля фазы Al_4Ca в эвтектической составляющей практически в 3 раза выше, чем доли Al_3Ni и Al_4Ce , а, соответственно, такая система является очень перспективной с точки зрения создания естественных (эвтектических) композитов [1]. Поэтому на основе алюминиево-кальциевой системы были созданы сплавы с добавками Ni, а также редкоземельных металлов (La, Sc) [80-104].

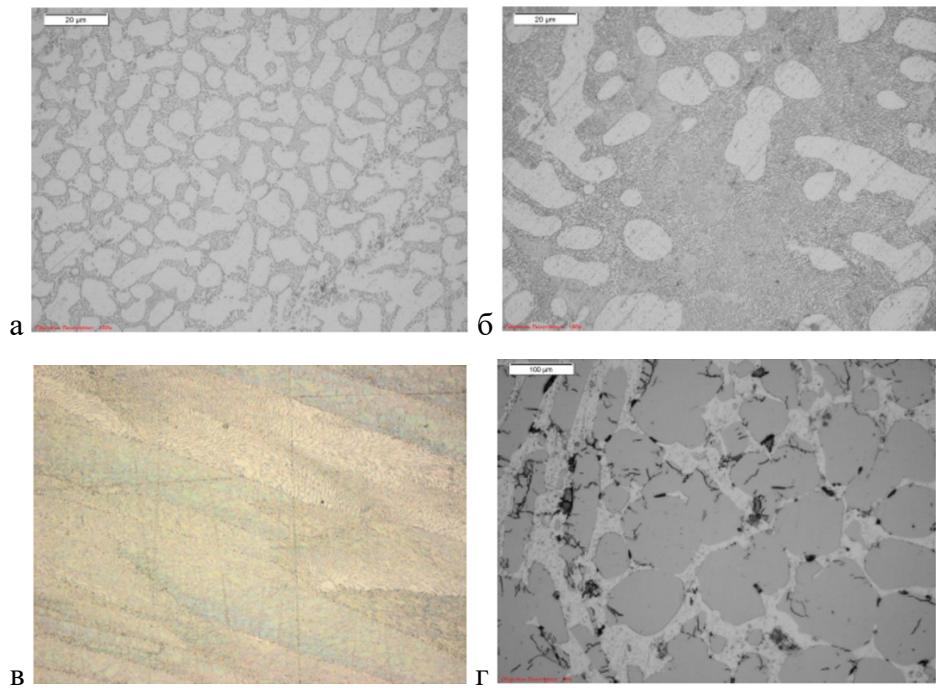


Рисунок 1.11 – Микроструктуры сплавов, литое состояние, x1000:
а – Al-4Ca; б – Al-7Ca; в – Al-7,6Ca; г – Al-18Ca [56]

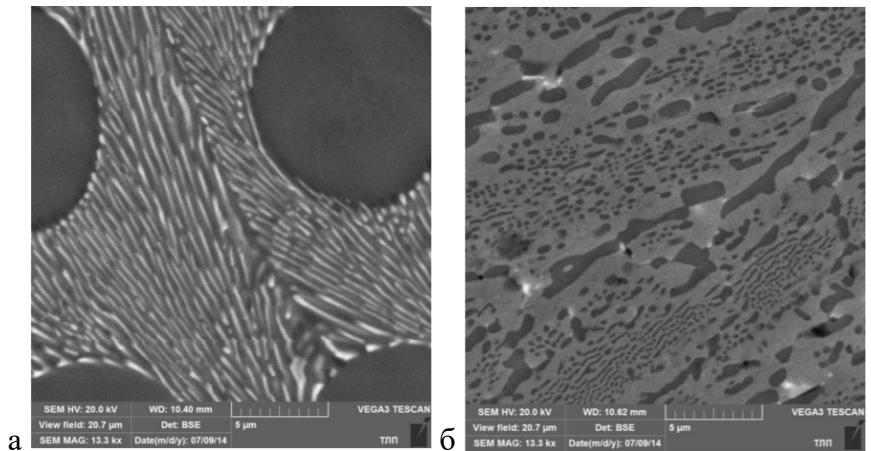


Рисунок 1.12 – Микроструктуры сплавов, литое состояние, x13000: а – Al-6Ni; б – Al-7,6Ca [56]

Согласно рассчитанной диаграмме состояния алюминиево-кальциевой системы с добавкой La (рис. 1.13), тройные сплавы из области первичного затвердевания твёрдого раствора (Al) имеют доэвтектическую микроструктуру, состоящую из практически чистых дендритов (Al) и ультрадисперсной тройной $[(Al) + Al_4Ca + Al_4La]$ эвтектики (рис.1.13), что делает её наиболее интересной для дальнейшего исследования. Для перспективных заэвтектических сплавов общая доля эвтектического интерметаллида может превышать 25 об.%, а его частицы иметь толщину 50–100 нм и длину до 100–400 нм [82].

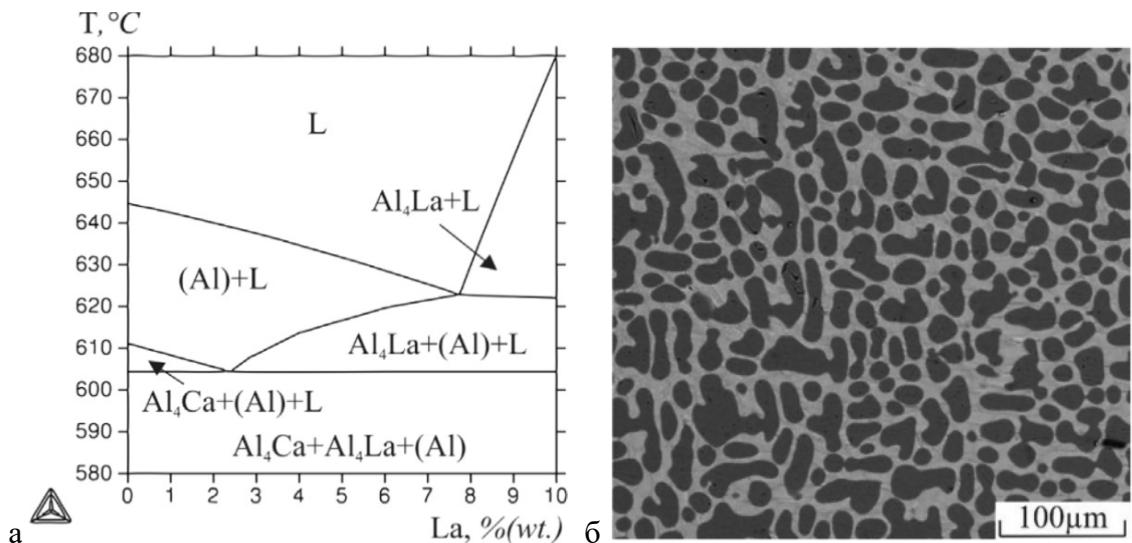


Рисунок 1.13 – Система Al-Ca-La: а – политермический разрез при 3 мас.% Ca (расчёт); б – микроструктура сплава Al-3Ca-2La, СЭМ [82]

В тройной системе Al-Ca-Ni присутствует соединение Al_9CaNi , которое также принимает участие при $610\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 5,7% Ca, 5,7% Ni в эвтектической реакции $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_9\text{CaNi} + \text{Al}_4\text{Ca}$ при той же температуре [1, 61, 80, 81]. Соответственно, если есть тройное соединение, то тогда в системе обнаруживаются 2 трёхфазные области $[(\text{Al}) + \text{Al}_9\text{CaNi} + \text{Al}_4\text{Ca}$ и $(\text{Al}) + \text{Al}_9\text{CaNi} + \text{Al}_3\text{Ni}]$, что подтверждает микроструктура сплава после отжига (рис.1.14) и делает эти сплавы перспективными для рассмотрения их в качестве основы литейных сплавов типа «эвтектический композит» [1].

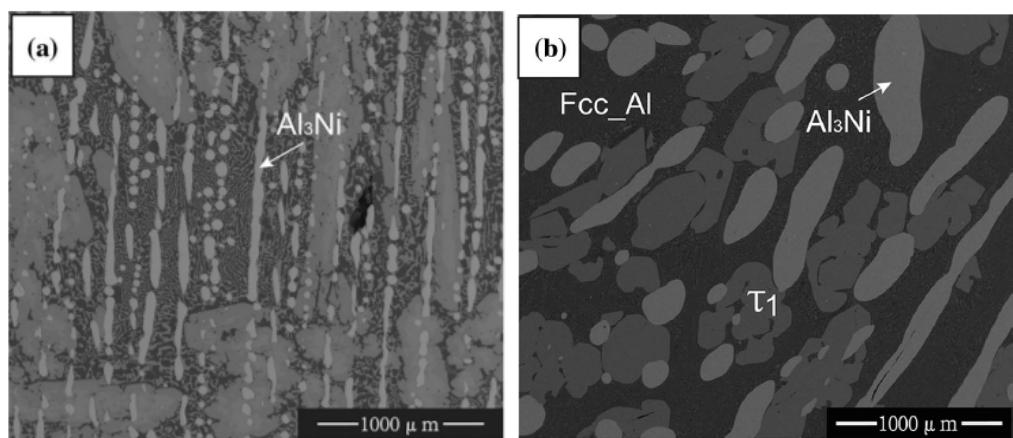


Рисунок 1.14 – Микроструктура сплава Al-4,6Ca-9,8Ni, СЭМ: а – в литом состоянии; б – в отожжённом состоянии при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60 дней, где τ_1 - Al_9CaNi [80]

В алюминиевых сплавах четверной системы, легированных Ca, Ni и La вблизи алюминиевого угла выявлена значительная взаимная растворимость между двойными

соединениями: вместо Al_4Ca обнаружено $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})$, а вместо $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ – $\text{Al}_{11}(\text{La},\text{Ca})_3$, что приводит к изменению их параметров решётки и плотности. Такие составные соединения, а также тройное соединение Al_9CaNi существуют в равновесном состоянии с (Al) в перспективных доэвтектических сплавах Al-Ca. Выявленные фазовые равновесия предполагают наличие двух инвариантных превращений: перитектического $\text{L} + \text{Al}_3\text{Ni} \rightarrow \text{Al}_9\text{CaNi} + \text{Al}_{11}(\text{La},\text{Ca})_3$ и эвтектического $\text{L} \rightarrow \text{Al}_4(\text{Ca},\text{La}) + \text{Al}_9\text{CaNi} + \text{Al}_{11}(\text{La},\text{Ca})_3$ вблизи алюминиевого угла (рис.1.15 а) [82].

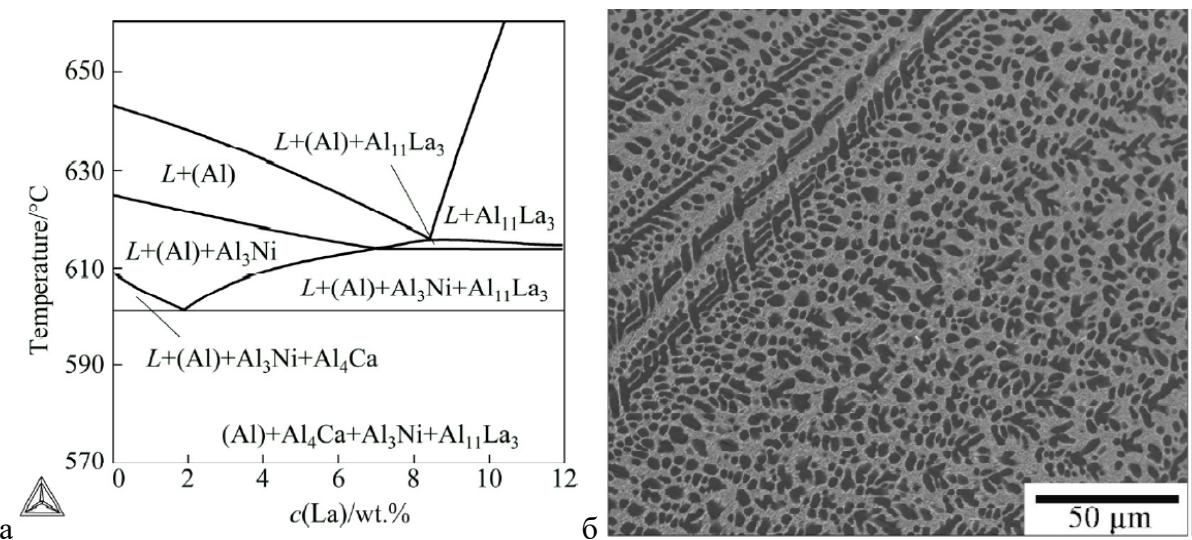


Рисунок 1.15 – Четверной сплав Al-Ca-Ni-La: а – политеческий разрез при 4 мас.% Ca и 2,5 мас.%Ni (расчёт); б – микроструктура сплава Al-4Ca-2,5Ni-3La, скорости охлаждения около 10 К/мин [82]

Сплавы диапазонов 2–4 мас. % Ca, 2–4 мас. % Ni и 1–3 мас. % La (рис.1.15 б) имеют ультрадисперсную доэвтектическую структуру с общей объемной долей эвтектических интерметаллидов около 30 об. %, что позволяет отнести эти сплавы к природным композитам с алюминиевой матрицей (похожую структуру можно получить у сплавов Al-Ni-La, но с суммарным содержанием Ni и La около 10–12 мас.%, что делает сплав значительно дороже). Сверхтонкая эвтектическая структура сплавов Al-Ca-Ni-La (частицы эвтектики имеют размер около 100-150 нм в поперечном направлении и 150-250 нм в продольном направлении) дает значительное упрочнение, величина которого может быть хорошо описана с помощью модифицированного петлеобразования по механизму Орована. Также возможно дополнительное упрочнение сплавов (~25 %) за счёт введения малых добавок Zr и Sc (0,2 и 0,1 мас. % соответственно). Этот результат связан с распадом раствора алюминия (Al) и одновременным образованием дисперсных частиц фазы $\text{L}1_2$ ($\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Sc})$) диаметром приблизительно 10-15 нм при отжиге при температуре 350-400 °C. Благодаря

высокой объемной доле эвтектических интерметаллидных фаз новые сплавы обладают низкими коэффициентами термического расширения и высокой термической стабильностью структуры и механических свойств. С учетом описанных выше преимуществ новые базовые сплавы Al-Ca-Ni-La можно рассматривать как перспективную замену марочным сплавам Al-Si при изготовлении ответственных деталей [81-87].

1.3. Элементы, упрочняющие алюминиевую матрицу

Основная функция легирующих элементов в алюминии – это увеличить его прочность, ведь в чистом виде она равна менее 60 МПа. Упрочнение может происходить за счёт образования твёрдого раствора, а именно путём дисперсионного твердения. Но необходимо помнить, что от количества ЛЭ зависят также литейные свойства сплавов, технологичность, а следовательно, стоимость их использования [2]. Из широко применяемых элементов только цинк, магний, медь и кремний имеют существенную растворимость в алюминии, но и некоторые другие элементы, растворимость которых ниже 1 ат.-% оказывают важное улучшающее влияние на алюминиевые сплавы (табл. 1.4) [52].

Таблица 1.4 – Растворимость элементов в алюминии [52]

Элемент	Температура, °C	Максимальная растворимость в твёрдом веществе	
		% по весу	атомный %
Кадмий	649	0,4	0,09
Кобальт	657	<0,02	<0,01
Медь	548	5,65	2,40
Хром	661	0,77	0,40
Германий	424	7,2	2,7
Железо	655	0,05	0,025
Литий	600	4,2	16,3
Магний	450	17,4	18,5
Марганец	658	1,82	0,90
Никель	640	0,04	0,02
Кремний	577	1,65	1,59
Серебро	566	55,6	23,8
Олово	228	~0,06	~0,01
Титан	665	~1,3	~0,74
Ванадий	661	~0,4	~0,21
Цинк	443	82,8	66,4
Цирконий	660,5	0,28	0,08

Максимальная растворимость в (Al) при температуре эвтектики характерна для всех элементов, представленных в табл. 1.4, кроме Cr, Ti, V, Zn, Zr, для которых она достигается при перитектической температуре. В соответствии с расчётами [25, 87-89] растворимость в

алюминиевом твёрдом растворе при комнатной температуре по массе для Mg и Zn равна 2%, для Ge, Li, Ag 0,1 - 0,2 мас. % и ниже 0,1 мас. % для всех других элементов.

1.3.1. Упрочнение алюминиевых сплавов цирконием и скандием

Эвтектическая диаграмма Al-Sc приведена на рис. 1.16 [90, 91]. Согласно исследованиям [90-96], добавление скандия в алюминиевую матрицу – это один из эффективнейших методов повышения прочности из-за наличия дисперсных частиц Al_3Sc (менее 10 нм), имеющих ГЦК решётку типа $AuCu_3$. Поэтому в последние годы скандий всё чаще используется как упрочняющий элемент алюминиевых сплавов [97-101]. Дисперсиоиды фазы Al_3Sc , когерентные, равномерно распределённые и термически стабильные до 300 °C, образуются в сплавах при концентрации скандия 0,2-0,5 % и при температуре до 350 °C [1, 2].

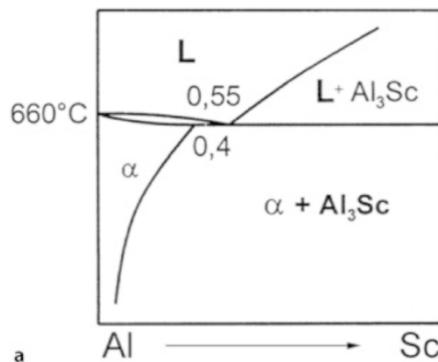


Рис. 1.16 – Диаграмма состояния Al-Sc [90, 91]

Диаграмма состояния алюминиевых сплавов с добавками циркония в алюминиевому углу является диаграммой перитектического типа, в которой образуются несколько соединений (рис.1.17) [103-105]. Соединение Al_3Zr (53% Zr) находится в равновесии с Al и обладает тетрагональной кристаллической решёткой. Его метастабильная конфигурация, которая получается после отжига из пересыщенного (Al), обладает ГЦК-решёткой типа Cu_3Au , как у скандия, и обладающая таким же прочностным эффектом. Добавки циркония, как и скандия, приводят к упрочнению алюминиевых сплавов. [1, 104].

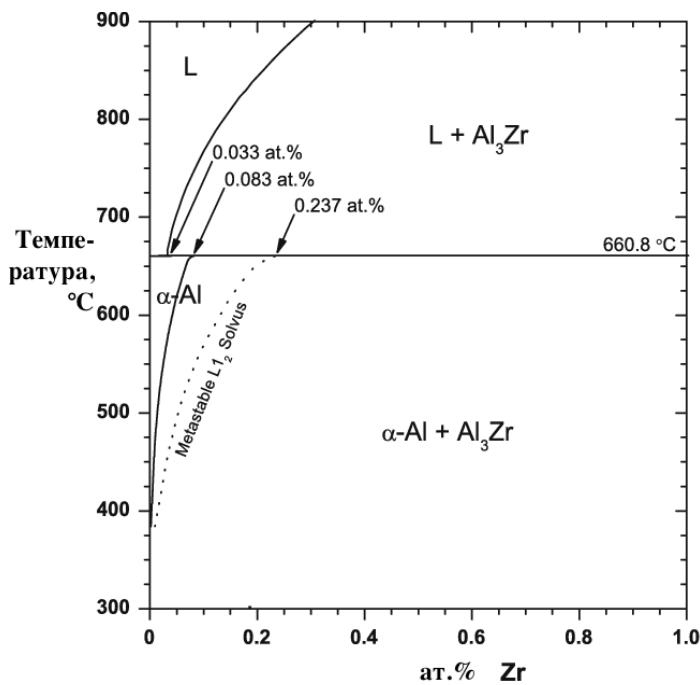


Рис. 1.17 – Диаграмма состояния Al-Zr [105]

Выделение частиц Al_3Sc (L_{12}) начинается между 200 и 250 °C в сплаве Al-0,1Sc, достигая максимальной микротвёрдости 668 ± 20 МПа при 325 °C. В сплаве Al-0,1Zr аналогичный процесс Al_3Zr (L_{12}) начинается между 350 и 375 °C, достигая максимальной микротвёрдости 420 МПа при 425-450 °C. Sc диффундирует гораздо быстрее, чем Zr при этих температурах, что объясняет более быструю кинетику распада в сплаве Al-Sc. В расчёте на атом Sc является значительно более мощным упрочнителем, чем Zr, вероятно, из-за неравномерного распределения выделяющихся частиц в сплавах Al-Zr, что, как известно, вредно для механических свойств [36, 41-42, 96, 106]

При изучении тройных сплавов Al-Ca-Sc (до 10 % Ca и до 1 % Sc) было выяснено, что только фазы бинарных систем (Al_4Ca и Al_3Sc) находятся в равновесии с (Al). Растворимость скандия в фазе Al_4Ca и кальция в фазе Al_3Sc пренебрежимо мала. Если сравнивать дисперсность эвтектики $[(\text{Al}) + \text{Al}_4\text{Ca}]$ с силуминами, то видно, что кальциевая эвтектическая составляющая более дисперсна (рис.1.18), чем кремниевая, что даёт возможность получения повышенных механических свойств, если сравнивать с марочными сплавами типа A356. Максимальное упрочнение сплавов данной системы достигается при 300 °C, что обусловлено выделением наночастиц фазы Al_3Sc (с дальнейшим их укрупнением). Введение скандия в сплавы на основе алюминий-кремниевой эвтектики не приводит к заметному эффекту упрочнения из-за образования кристаллов Al_3Sc при затвердевании с последующим низким содержанием Sc в (Al). Сплава состава Al-7,6Ca-0,3Sc демонстрирует принципиальные возможности изготовления сложных литых деталей,

которые обычно делают из силуминов. Кроме того, после операции отжига при 300–350 °C экспериментальный сплав демонстрирует упрочнение, аналогичное сплавам типа A356 после термической обработки T6 [99, 100].

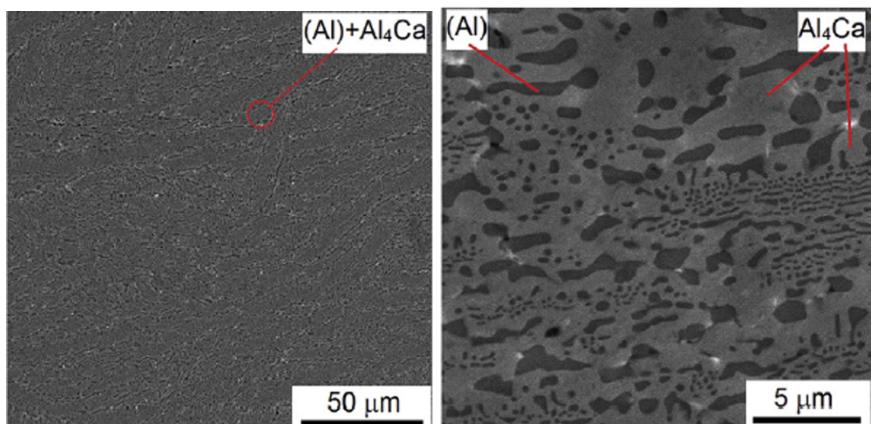


Рисунок 1.18 – Микроструктура эвтектики $[(Al) + Al_4Ca]$ в сплаве Al-7,6Ca-0,3Sc в литом состоянии при различном увеличении [98, 99]

Сплавы четверной системы Al-Ca-Si-Sc, содержащие 0,3% Sc, также, как и сплавы тройной системы Al-Ca-Sc, содержат фазы бинарных систем (Al_4Ca , Al_3Sc и (Si)) и тройного соединения Al_2Si_2Ca и находятся в равновесии с твёрдым раствором алюминия. Максимальное упрочнение так же получается при отжиге при 300–350 °C из-за выдедения наночастиц Al_3Sc с их дальнейшим укрупнением. Эвтектика $[(Al) + Al_4Ca + Al_2Si_2Ca]$ обладает тонкой структурой, и после отжига выше 450 °C эвтектические соединения могут приобретать шаровидную форму [100].

Небольшие добавки циркония и скандия в сплавы тройной системы Al-3Ca-2La общем количестве до 0,3 мас.% приводят к значительному упрочнению основного сплава после отжига (предел прочности сплава Al-3Ca-2La 120 МПа, предел прочности сплава Al-3Ca-2La-0,2Zr-0,1Sc 217 МПа) за счёт распада (Al) и единовременного формирования мельчайших частиц когерентной фазы типа $L1_2 - (Al_3(Zr,Sc))$ размером приблизительно 20 нм [82]. Растворимость Zr в Al_3Sc очень высока: фактически, Zr заменяет Sc в структуре выделений и получается соединение $Al_3 (Sc, Zr)$, что приводит к большему измельчению зерна, а также к улучшению распределения выделяемых частиц распада твёрдого раствора [91, 107]. Кинетика укрупнения $Al_3 (Sc, Zr)$ медленнее, чем у Al_3Sc , а пресыщение $Sc+Zr$ в сплавах, содержащих оба элемента, несколько выше, чем в сплавах, содержащих каждый из этих элементов по отдельности [108-109].

При высоком содержании Sc (0,43 мас.%) в сплаве AA5083 системы Al-Mg-Mn во время затвердевания образуются большое количество веерообразных частиц в виде

продуктов прерывистого распада $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$, в то время как при небольшом количестве добавленного Sc (0,15 мас.%) таких выделений, характерных для прерывистого распада, не наблюдается. В ходе трехступенчатой термообработки (275 °C/12 ч + 375 °C/48 ч + 425 °C/12 ч) в качестве основных упрочняющих фаз образуются два типа частиц - дисперсоиды, содержащие Mn, и сферические частицы $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$. В сплаве с высоким содержанием Sc частицы прерывистого распада $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ частично растворяются. Однако количество сферических продуктов распада частиц $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ в сплаве с высоким содержанием Sc было намного ниже, чем в сплаве с низким содержанием Sc, что ухудшало его упрочнение при старении [110-112]. Во время горячей прокатки, хотя частицы при прерывистом распаде полностью растворились, численная плотность сферических выделений $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ в сплаве с высоким содержанием Sc была все еще ниже, чем в сплаве с низким содержанием Sc. Скандий значительно улучшает предел текучести и предел прочности сплава по сравнению с базовым сплавом, но в сплаве с высоким содержанием скандия эти свойства были ниже, чем в сплаве с низким содержанием скандия. Это значит, что прерывистый распад оказал вредное влияние на механические свойства [2, 113, 114].

Сплавы Al-Ce при повышенных температурах имеют хорошие механические свойства благодаря высокой стабильности фаз $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$. Морфология и размер фазы $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ играет значительную роль в определении упрочняющего эффекта в этих сплавах. По мере увеличения легирующих элементов Sc и Zr в таких сплавах образование первичных фаз $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ может значительно улучшить фазу $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$, действуя как гетерогенные центры зарождения. С добавлением 0,13 мас.% Sc - 0,06 мас. % Zr в заэвтектические литые сплавы Al-15Ce атомы Sc и Zr могут адсорбироваться на поверхностях фазы $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ и контролировать её процесс роста в сплаве. В сплавах с 0,23 мас.% Sc - 0,16 мас.% Zr и 0,49 мас.% Sc - 0,23 мас.% Zr модифицирующий эффект для первичной фазы $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ был основан на взаимодействии эффекта адсорбции и гетерогенного образования зародышей. В сплаве Al-Ce с добавками 0,49 мас. % Sc-0.23 мас.%, Zr по сравнению с двойным сплавом размеры фазы $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ составляют ~37 мкм и ~32 мкм соответственно, что приводит к значительному повышению прочности на растяжение (от ~117 МПа до ~182 МПа), предела текучести (от ~75 МПа до ~145 МПа) и относительного удлинения (от ~1,4% до ~3.4%). После термического воздействия атомы Sc и Zr сохраняют полную когерентность с Al-матрицей, что приводит к увеличению твёрдости при 300 °C и 400 °C. Таким образом, сплавы Al-15Ce-(Sc-Zr) открывают новую систему сплавов для инженерных материалов, пригодных для применения при высоких температурах [115-117].

1.3.2. Упрочнение алюминиевых сплавов марганцем

Проанализировав составы промышленных сплавов, можно сделать вывод, что марганец при концентрации от 0,1 до 1% является эффективным упрочняющим легирующим элементом. Упрочнение получается из-за формирования твёрдых растворов, которые при условии неравновесной кристаллизации получаются пересыщенными, и при дальнейших технологических нагревах распадаются, образуя вторичные алюминиды. При нагреве в интервале от 300 °C до 500 °C Mn практически полностью выделяется в виде дисперсионных частиц Al_6Mn (рис. 1.19). Также добавка Mn способствуют увеличению сопротивления различным видам коррозии, повышению пластичности и хорошей свариваемости [1, 2, 118].

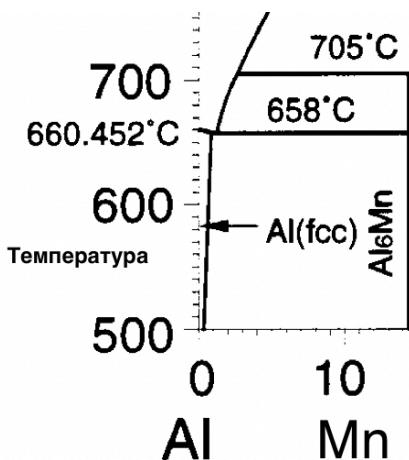


Рисунок 1.19 – Диаграмма состояния Al-Mn в алюминиевом углу [119]

При добавлении 1,5 % Mn в алюминиево-цериевые сплавы, содержащие до 4% Ce включительно, можно сказать, что марганец полностью входит в состав алюминиевого твёрдого раствора, а церий – в состав фазы эвтектического происхождения Al_4Ce . Уже при увеличении содержания церия до 6% формируются первичные кристаллы тройной фазы Al_8CeMn_4 в виде многогранников. Стоит отметить, что твёрдость сплавов системы Al-Ce-Mn пропорционально увеличивается с увеличением содержания церия в этих сплавах и достигает максимума при 6 % Ce [1].

В сплавах тройной системы алюминиево-кальциевых сплавов с марганцем соединение Al_9CaMn_3 может существовать в равновесии с (Al), а его наличие может свидетельствовать о том, что диаграмма такой тройной системы имеет такое же строение, как и алюминиево-кальциево-никелевая. Добавление скандия в эту систему позволяет получить дисперсную эвтектику и высокую твёрдость (около 120 HV). В сплавах данной

системы при содержании 4-10 % Ca, 1-3 % Mn и 0,3 % Sc максимальное упрочнение достигает после отжига при 300 °С. Растворимости Mn в первичных кристаллах фазы Al₄Ca нет, при 10 % Ca состав первичных кристаллов Al₁₁CaMn₂, в сплаве с 3% Mn – Al₆Mn [1].

1.3.3. Упрочнение алюминиевых сплавов хромом

Хром имеет самый низкий коэффициент диффузии в алюминии, что благоприятно влияет на термостабильность нановыделений и его использование в алюминиевых сплавах. Диаграмма состояния Al-Cr (рис. 1.20) представляет собой сложную перитектическую систему с ограниченной растворимостью в твёрдом состоянии и несколькими интерметаллидными соединениями, среди которых до 40 ат.% Cr хорошо известна только кристаллическая структура θ -Al₇Cr (Al₁₃Cr₂) [120-121].

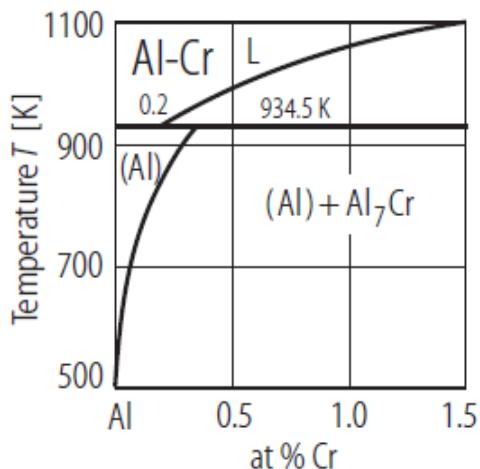


Рисунок 1.20 – Диаграмма состояния сплава Al-Cr в алюминиевом углу [121]

Для получения оптимального сочетания свойств в сплавах алюминия с хромом можно использовать увеличение скорости охлаждения сплавов: это даёт и возрастание концентрации второго компонента, при которой формируются первичные кристаллы второй фазы, и измельчение первичных кристаллов и изменение их формы (становятся похожими на дендриты) до таких размеров, при которых их отрицательное влияние не оказывается на пластичности сплава. [54, 120-122]. Если интерметаллиды сплава Al-Cr образуются в виде крупных иглоподобных частиц (рис. 1.21), то механические свойства такого сплава ухудшаются. Когда сплав Al-Cr (0,05 мольной доли Cr) медленно охлаждается из жидкой фазы, первой формируется интерметаллидная фаза Al₁₁Cr₂. При дальнейшем охлаждении начинает зарождаться фаза Al₁₃Cr₂ (так же называемая Al₇Cr или

$\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$), а самые высокие скорости роста для фаз α -Al и интерметаллидной фазы $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ наблюдаются при 830 К, 913,6 К соответственно [122-123].

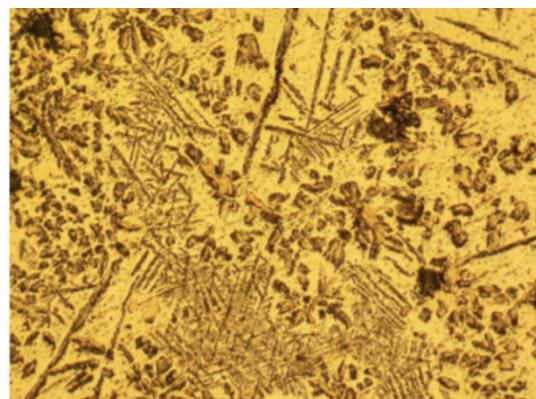


Рисунок 1.21 – Оптическая микрофотография медленно затвердевшего сплава Al-7Cr с иглообразными образованиями интерметаллидов [122]

1.4. Упрочнение алюминиевых сплавов цинком

Цинк, при использовании его в качестве единственного ЛЭ, не является сильным упрочнителем твёрдого раствора, хотя его растворимость в Al является наибольшей среди всех элементов. Это связано с тем, что Zn и Al не образуют интерметаллических фаз или, другими словами, взаимодействие между атомами Al и Zn довольно слабое. Атомный радиус Al составляет 0,143 нм, в то время как атомный радиус Zn составляет 0,134 нм, эта разница составляет приблизительно 7 % [124]. Диаграмма состояния бинарных сплавов показана на рис. 1.22.

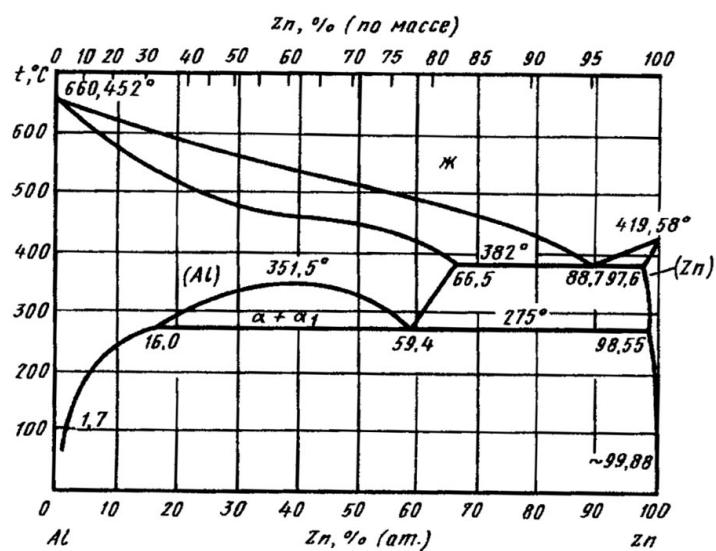


Рисунок 1.22 – Диаграмма состояния сплава Al-Zn в алюминиевом углу [79]

В то же время, при добавлении цинка с другими добавками, в частности, с медью и магнием, эффект упрочнения становится значительным [1]. При добавлении цинка в алюмокальциевые сплавы можно заметить достаточно высокую стойкость к коррозии и способность их к сверхпластической деформации [125-127]. Также исследование четверной системы Al-Mg-Ca-Zn подтвердило растворимость цинка в фазах Al_3Mg_2 и Al_4Ca . В последней фазе присутствует Mg, и получается сложное четверное соединение $(AlMg)_4(CaZn)$ [128].

Оценка склонности сплавов к горячеломкости показала, что сплавы с содержанием кальция 2 и 4 % при 6 % магния не уступают промышленному сплаву АМг10ч, а введение в такие сплавы 2% цинка в условиях, близких к производственным (температура литья не ниже 100 °C и температура формы 250-260 °C), помогает даже превосходить промышленный сплав по этому показателю [129]. Таким образом, алюмокальциевые сплавы с добавкой цинка также могут стать отличной базой для разработки деформируемых сплавов.

1.5. Исследование структуры алюминиевых сплавов для применения в аддитивных технологиях

При нагревах быстрозакристаллизованных гетерогенных сплавов должны происходить два процесса. Первый – это коагуляция (огрубление) дисперсных интерметаллических включений (как правило, эвтектических), а второй – превращение метастабильных фаз, если они образовались при кристаллизации, в более равновесные. В отличие от сплавов, имеющих после кристаллизации структуру аномально пересыщенных твёрдых растворов, гетерогенные сплавы не могут быть дополнительно упрочнены после кристаллизации при последующих нагревах, т.к. эти нагревы либо не влияют на свойства, либо разупрочняют сплав [53, 130].

Сплавы на основе Al-Ce обладают отличной коррозионной стойкостью, термостойкостью, сохраняя высокую прочность (как при комнатной температуре) до 250 °C и имеют небольшой интервал кристаллизации (испытания проводились на сплаве Al-12Ce), что предполагает отличные литейные свойства и жидкотекучесть и, как следствие, уменьшение образование горячих трещин. Благодаря этим свойствам сплавы Al-Ce являются перспективными для высокотемпературных изделий, для которых важен малый вес, например, автомобильные двигатели. После воздействия температур, превышающих 300 °C, алюминиевые сплавы, используемые в настоящее время для таких целей, при комнатной температуре сохраняют лишь небольшую долю (<25 %) от своих свойств, а

циевые сплавы могут быть стабильными при таких и, возможно, даже более высоких, температурах и, с учетом их превосходной термической стабильности и хороших литейных свойств, могут применяться в сфере аддитивных технологий [69, 131-133].

Микроструктура сплава Al-12Ce после прямого лазерного наплавления металла (DED) при режиме работы лазера 100 мм/мин при мощности 800 Вт показана на рис. 1. 23. В расплавленной лазером области присутствуют три различные микроструктуры. Вблизи края сварочной ванны, где скорость роста границы низкая и высокий тепловой градиент, микроструктура полностью эвтектическая. Если двигаться к центру сварочной ванны, то скорость роста границы раздела увеличивается, а тепловой градиент уменьшается, что вызывает нестабильность в росте эвтектики – переходную или смешанную зону. Далее происходит рост дендритного / равноосного (зеренного) алюминия с тонкой эвтектической структурой в междендритной / межзеренной области. За пределами области, расплавленной лазером, наблюдается отсутствие каких-либо существенных микроструктурных изменений в зоне термического влияния. Также сплав Al-12Ce подвергался разным режимам работы лазера 100 мм/мин, 200 мм/мин и 300 мм/мин при мощности 800 Вт. Для всех протестированных режимов в образцах не наблюдалось растрескивания или значительной пористости. По мере увеличения скорости лазера ширина ванн уменьшалась примерно на 4 %. Основным отличием в микроструктуре между различными скоростями является дисперсность структуры: чем выше скорость, тем структура мельче. Кроме того, ширина полностью эвтектической области уменьшается с увеличением скорости лазера [69, 133].

Сплав Al-10Ce был изготовлен методом лазерной плавки в порошковом слое (L-PBF) с использованием распыленных газом порошков. С использованием мощности лазера 350 Вт и скорости сканирования 1400 мм/с были получены образцы сплава с почти полной плотностью и выдающейся печатаемостью: испытания на растяжение готового сплава при комнатной температуре показали предел текучести 222 ± 2 МПа, предел прочности при растяжении 319 ± 1 МПа и относительное удлинение $10,8 \pm 0,1\%$, что превосходит аналогичный литой сплав. Однородная микроструктура наблюдалась по всему сплаву, и, в основном, она состояла из чрезвычайно мелкозернистых эвтектических интерметаллических лент Al и Al₁₁Ce₃, расположенных в виде каркаса [134].

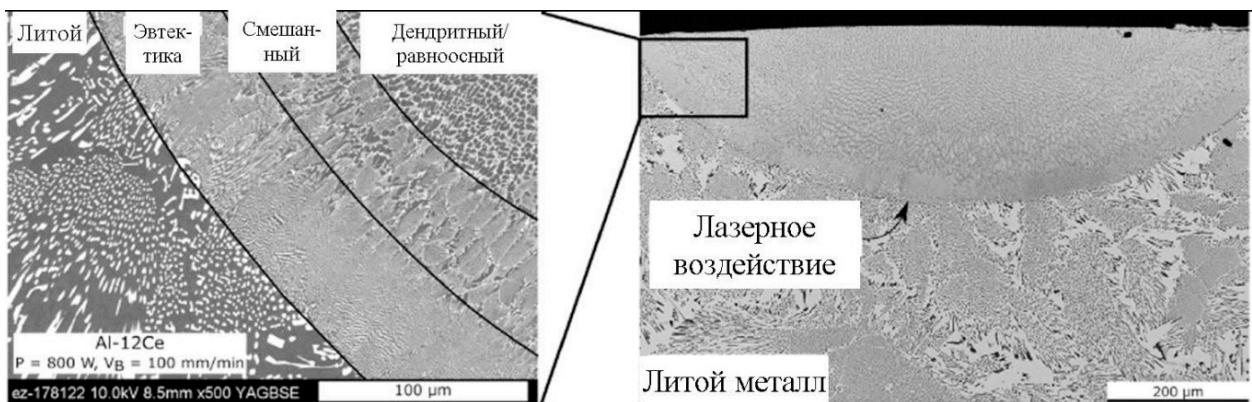


Рисунок 1.23 – Микроструктура сварного шва сплава Al-12 Ce при скорости пучка 100 мм / мин [69]

Сплав Al-10Ce-8Mn (масс.%), изготовленный методом прямого лазерного наплавления металла (L-DED) при мощности лазера 3000 Вт и скорости сканирования 800 мм/мин, обладает пределом текучести, равным 230 МПа и пределом прочности 331 МПа с удлинением 8,3%. После старения (3ч, 300 °C) предел текучести может быть до 425 МПа, а предел прочности – до 519 МПа, что сопровождается равномерным удлинением на 6,2% [135]. В этом сплаве наблюдались две отчетливые области микроструктуры: область затвердевания первичного интерметаллида вблизи границы ванны расплава, содержащая интерметаллическую фазу $Al_{19.92}Mn_{2.42}Ce_{0.67}$, на краю ванны расплава с высоким температурным градиентом и низкой скоростью раздела жидкость-твёрдое тело и область эвтектического затвердевания, состоящая из пластинчатой структуры алюминиевого твёрдого раствора и $Al_{19.62}Mn_{2.2}Ce_{1.1}$ в центре бассейна расплава. Было обнаружено, что соединения $Al_{20}Mn_2Ce$ в обеих областях нестехиометричны [136].

Сплав Al-10,5Ce-3,1Ni-1,2Mn, полученный с помощью аддитивных технологий при мощности лазера 370 Вт и скорости сканирования 1300 мм/с, обладает превосходной стойкостью к ползучести по сравнению с литыми высокотемпературными алюминиевыми сплавами при 300-400 °C. Сопротивление ползучести этого сплава объясняется высокой объемной долей ($\approx 35\%$) субмикронных интерметаллических упрочняющих фаз, которые устойчивы к укрупнению в течение сотен часов при температуре 350 °C. Сопротивление ползучести сплава Al-10,5Ce-3,1Ni-1,2Mn, полученного с помощью аддитивных технологий, при 300-400 °C превосходит литые высокотемпературные сплавы Al, такие как Al-12,5Ce, Al-6,4Cu-0,19Mn-0,13Zr и Al-0,10Sc-0,12Er. Таким образом, аддитивное производство предоставляет возможности для разработки устойчивых к ползучести алюминиевых сплавов, которые могут использоваться в объемном виде в диапазоне температур 250-400 °C [137, 138].

Алюминиевые сплавы с добавками марганца, хрома и циркония при использовании технологии расплавления материала лазером при мощности лазера 170 Вт и скорости сканирования 1500 мм/с в заранее сформированном слое позволяют создать систему, устойчивую к растрескиванию при затвердевании, сохраняя при этом большое количество растворенных веществ в твёрдом растворе в напечатанном состоянии. Сплавы этой системы демонстрируют хорошую относительную плотность (~ 99,5%) в напечатанном состоянии. В общей сложности 5,8 мас.% (Mn + Cr) потенциально может обеспечить увеличение прочности твёрдого раствора на ~ 300 МПа, тогда как аналогичное количество Mg в твёрдом растворе приведет к ~ 100 МПа [139, 140]. При старении в таких сплавах выделяются два типа частиц: Al-Mn и Al-Zr. Выделенные частицы Al-Mn находятся преимущественно на границах зерен. Предполагается, что это происходит из-за более высокой диффузионной способности, приводящей к более быстрому росту при быстром истощении растворенных веществ вокруг области границ зерен. Частицы Al-Zr выделяются совместно с частицами Al-Mn. Оптимизированная термообработка позволяет достичь максимальной твёрдости 143 НВ при 623 К в течение 24 ч и 142 НВ при 648 К в течение 14 ч по сравнению со 102 НВ в напечатанном состоянии для одного из сплавов. Этот общий эффект упрочнения приписывается, в основном, наночастицам Al_3Zr наряду с полукогерентными частицами $Al_{12}Mn$. [141, 142]

Добавление элементов Sc/Zr может заметно улучшить структуру зерна сплава Al за счёт образования первичных алюминидов $Al_3(Sc,Zr)$, которые служат эффективными центрами зарождения для повышения эффективности кристаллизации зерна. Это также показано при селективном лазерном расплавлении алюминивого сплава путем сравнения полученных зернистых структур с добавлением элементов Sc /Zr и без них [143-146]. При использовании лазерной технологии полученная гетерогенная зернистая структура обладает четкой границей раздела между ультрадисперсными равноосными зернами и столбчатыми зернами, что указывает на особый режим кристаллизации зерна в отдельных бассейнах расплава. Таким образом, формирование гетерогенных зернистых структур, в основном, вызвано предпочтительным расположением первичных частиц $Al_3(Sc,Zr)$ в расплавленной ванне. Однако лежащие в основе механизмы формирования структуры зерна все еще остаются спорными, особенно происхождение первичных алюминидов $Al_3(Sc,Zr)$ в ультрадисперсных соосных областях зерна остается неясным [143, 148].

Как правило, поведение первичных алюминидов $Al_3(Sc,Zr)$ при выделении зависит от условий затвердевания, включая скорость охлаждения и температурный градиент. Несколько первичных алюминидов $Al_3(Sc,Zr)$ находятся внутри крупных столбчатых зерен, в то время как они часто находятся как внутри ультратонких зерен, так и на ультратонких

границах зерен. В процессе селективного лазерного сплавления (SLM) предварительно затвердевшие материалы в нескольких слоях переплавляются, при этом области ультратонких зерен с первичными частицами могут быть в достаточной степени расплавлены, учитывая неоднородное расположение зернистой структуры и повернутое направление лазерного сканирования в текущем слое. Другими словами, выделение первичных частиц $Al_3(Sc,Zr)$ должно происходить, главным образом, на стадии затвердевания, на которой тепловые условия на границах плавления стимулировали образование большого количества потенциальных зародышей. С другой стороны, выделение первичных частиц подавляется в средней части расплава из-за повышенной скорости охлаждения, что способствует росту столбчатых зерен. Таким образом, повторяющийся послойный характер процесса лазерного наплавления способствовал формированию неоднородной зернистой структуры модифицированных Sc/Zr алюминиевых сплавов. Формирование вышеупомянутой гетерогенной зернистой структуры может эффективно компенсировать деформации, возникающие в процессе 3D-печати, и, таким образом, избежать горячих разрывных трещин. Изготовленный сплав Al-4,4 %Mn-0,8 %Sc-0,6 %Zr (масс.%) при мощности лазера 370 Вт и скорости сканирования 1000 мм/с обладает высоким пределом текучести 438 ± 3 МПа при комнатной температуре сразу после наплавления и 571 ± 4 МПа в состоянии после старения. Высокая термическая стабильность наноразмерных частиц $Al_3(Sc,Zr)$ также способствует высоким механическим свойствами при высоких температурах, т.е. пределу текучести 155 ± 1 МПа, пределу прочности при растяжении 176 ± 1 МПа и деформации разрушения $4,6 \pm 0,3\%$ при 250 °C [149].

Заэвтектические алюминиевые сплавы со скандием потенциально могут применяться в аэрокосмической промышленности. Образец алюминиевого сплава состава Al-4,5Mg-0,66Sc-0,51Mn-0,37Zr, полученный с помощью лазерных аддитивных технологий при мощности лазера до 200 Вт, показывает предел прочности при растяжении более 530 МПа после испытания параллельно наращиваемому слою. Старение при 325 °C в течение 4 ч значительно повысило твёрдость по сравнению с необработанным образцом, что указывает на явный упрочняющий эффект, обусловленный выделившейся фазой Al_3Sc . Добавление скандия привело не только к повышению прочности, но и, благодаря измельчению зерна, возрасла пластичность (удлинение на 14%) по сравнению с другими высокопрочными алюминиевыми сплавами (например, 7050) [150]. При добавлении 1,08 мас.% Sc к сплаву Al-Mg-Zr, полученному методом селективной лазерного плавления при мощности лазера 370 Вт и скорости сканирования 800 и 1600 мм/с, меняется структура до значительно более тонких столбчатых зерен, разделенных субмикронными равноосными

зернами на границах ванны расплава. Последние образуются также из частиц Al_3Sc в зоне переплава [151-154].

Алюминиевые сплавы с добавками кальция также демонстрируют возможности для их успешного использования в аддитивном производстве. Заэвтектический сплав $Al-Ca-Ni-Mn$ был изготовлен методом лазерной плавки в порошковом слое (L-PBF) в виде нескольких дорожек однослойного материала без трещин и пористости. Литой сплав $Al-6,9Ca-4,1Ni-1,6Mn$ показывает 14% первичной фазы по объему и тонкую эвтектическую структуру, включающую насыщенный Mn твёрдый раствор алюминия и фазу Al_4Ca . В противоположность этому, быстрая кристаллизация обеспечивает псевдоэвтектическую ячеистую структуру с интерметаллидной сеткой. Твёрдость в готовом состоянии составляет $201 \pm 8 HV$. После отжига при $300^{\circ}C$ в течение 3 ч наблюдается снижение твёрдости на 20% из-за укрупнения интерметаллидов до 800 мкм, в то время как дальнейшего ухудшения после аналогичного воздействия при $400^{\circ}C$ нет [155].

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

По итогам анализа литературных источников сделаны следующие выводы:

1. На сегодняшний день наиболее широко используемыми теплостойкими сплавами являются сплавы, легированные медью, с добавками переходных и редкоземельных металлов, но они обладают невысокими коррозионными свойствами. Для того, чтобы получить новые литейные и деформируемые термостойкие сплавы с более удачным комплексом свойств, необходимо рассмотреть другие эвтектикообразующие элементы, а также легировать сплавы переходными и редкоземельными металлами (в частности, никелем, хромом, цирконием, скандием, церием). Наиболее распространёнными литейными сплавами являются силумины благодаря их высокой жидкотекучести из-за большого количества эвтектики. Но такие сплавы обладают невысокими механическими свойствами при комнатной и высоких температурах, а также технологический цикл производства изделий из них за счёт термообработки довольно долг, что требует создания более технологичных и дешевых в производстве сплавов.
2. Среди альтернативных систем легирования алюминиевых сплавов можно выделить системы $Al-Ce$ и $Al-Ni$. Благодаря своей исключительной термической стабильности, коррозионной стойкости и хорошим литейным свойствам сплавы $Al-Ce$ перспективны в изделиях, для которых важен малый вес, например,

автомобильные двигатели, а также могут найти применение в сфере аддитивных технологий. Частицы $Al_{11}Ce_3$ показывают превосходную термическую стабильность и сохраняют морфологию субмикронных волокон, в то время как частицы Al_3Ni быстрее укрупняются в равноосные частицы. В сплавах системы $Al-Ni$ тугоплавкие алюминиды никеля положительно влияют на жаропрочность, а высокотемпературный отжиг снижает их негативное влияние на пластичность из-за придания алюминидам компактной формы. Также введение никеля в небольших количествах значительно увеличивает объемную долю эвтектики, что улучшает литейные свойства сплава. Более высокие объемные доли интерметаллических фаз $Al-Ce$ и $Al-Ni$ лучше воспринимают нагрузки, а меньшее расстояние между эвтектическими волокнами обеспечивает большее упрочнение по сравнению с двойными цериевыми и никелевыми эвтектиками. Сплавы тройной системы алюминий-церий-никель на основе более дисперсной тройной эвтектики демонстрируют высокие прочностные свойства при комнатной и повышенных температурах наряду с очень хорошими литейными свойствами. Но такие сплавы имеют большую стоимость по сравнению с силуминами, поэтому необходимо рассмотреть добавление других легирующих элементов, например кальция, для сохранения всех положительных качеств системы и удешевления стоимости сплава.

3. Система $Al-Ca$ довольно близка к двойным алюминиевым системам с никелем и церием по строению и степени растворимости второго компонента в алюминии. Но в кальциевой системе объемная доля фазы Al_4Ca в эвтектической составляющей практически в 3 раза больше, чем доли Al_3Ni и Al_4Ce в соответствующих эвтектиках, а следовательно, такая система является очень перспективной с точки зрения создания естественных (или эвтектических) композитов.
4. Тройные сплавы алюминиево-кальциевых систем с Ni также, как и сплавы четверной системы с Ni и La , имеют дисперсную микроструктуру и хорошие механические свойства. В литературе отсутствуют данные по системе $Al-Ca-Ce-Ni$, поэтому ее исследование является актуальной задачей. Можно предположить, что сплавы этой системы могут объединить в себе все преимущества сплавов системы алюминиевых сплавов с церием и никелем в сочетании с меньшей стоимостью, и стать оптимальной заменой силуминов. Это предположение требует экспериментального подтверждения.

5. Добавление элементов Sc и Zr может заметно улучшить структуру зерна сплава Al за счёт образования первичных алюминидов $Al_3(Sc,Zr)$, которые служат эффективными центрами зарождения. По мере увеличения легирующих элементов Sc и Zr в таких сплавах образование первичных фаз $Al_3(Sc,Zr)$ может значительно улучшить фазу $Al_{11}Ce_3$, действуя как гетерогенные центры зарождения. После термического воздействия атомы Sc и Zr сохраняют полную когерентность с Al-матрицей, что приводит к увеличению твёрдости при 300 °C и 400 °C. Добавка Mn также придаёт сплавам дополнительное упрочнение и способствует увеличению сопротивления различным видам коррозии, а добавка Cr придаёт сплавам термостабильность. Следовательно, при легировании алюминиевых сплавов четверной системы с добавками кальция, церия и никеля элементами Sc, Zr, Mn и Cr можно добиться наилучшего сочетания механических и прочностных свойств при повышенных температурах, что необходимо экспериментально проверить.
6. При добавлении цинка в алюмокальциевые сплавы можно заметить достаточно высокую стойкость к коррозии и способность их к сверхпластической деформации. Сплавы системы Al-Mg-Ca-Zn по показателю горячеломкости демонстрируют сопоставимые результаты с промышленным сплавом АМг10ч. Таким образом, алюмокальциевые сплавы с добавкой цинка также могут стать отличной базой для разработки деформируемых сплавов, что необходимо проверить.
7. Производство изделий с помощью 3Д печати всё активнее применяется в промышленности. Несмотря на это, до сих не так много сведений по исследованию и применению алюминиево-кальциевых сплавов и сравнению их с системами Al-P3M и Al-Ni. Лишь сплавы системы Al-Ce были всесторонне исследованы и показывают однородную микроструктуру и высокие свойства при аддитивном производстве.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Расчётные методы

В работе все исследуемые сплавы были рассчитаны с помощью метода Calphad с применением программного обеспечения Thermo-Calc (базы данных TCAL4, TTAL5), которое может определить границы фазовых областей и оптимальные составы сплавов. С помощью этого метода в данной работе было проведён анализ фрагментов (поверхности ликвидус и солидус, а также изотермические и политермические разрезы) равновесных фазовых диаграмм состояния и неравновесных по модели Sheil-Guliver. Возможности данного программного обеспечения включают в себя расчёты не только двойных и тройных, но и многокомпонентных систем легирования по принципу зависимости химических потенциалов от температуры. [156]

2.2. Экспериментальные методы

Для подтверждения данных, полученных расчётным путём, были проведены эксперименты. В работе проводились исследования алюминиевых сплавов, содержащих в своём составе основными ЛЭ кальций и церий, с добавками дополнительных легирующих элементов, таких как Zn, Mn, Zr, Sc, Cr (табл. 2.1), а также сплавы на основе композиции кальций- и церийсодержащих сплавов с никелем и с добавками Sc, Cr (табл. 2.2) для того, чтобы уточнить и оптимизировать фазовый состав. В настоящее время в системе Thermo-Calc нет данных по растворимости РЗМ в двойных фазах алюминиево-кальциевой и -цериевой системы, а значит, необходимо экспериментальными методами исследовать данные сплавы.

Таблица 2.1 - Составы экспериментальных сплавов системы Al-Ca-Ce

№	Маркировка	Содержание ЛЭ, масс.%							
		Ca	Ce	Mn	Zr	Cr	Sc	Zn	Al
1	Al1Ca1Ce0.3Sc	1,0	1,0	-	-	-	0,3	-	основа
2	Al1Ca1Ce0.2Zr0.1Sc	1,0	1,0	-	0,2	-	0,1	-	основа
3	Al1.5Ca0.2Zr (Al-2Ca-0,5Zr)	1,5	-	-	0,2	-	-	-	основа
4	Al2Ca8Ce	2,0	8,0	-	-	-	-	-	основа
5	Al3Ca3Ce1Mn	3,0	3,0	1,0	-	-	-	-	основа
6	Al4Ca0.3Cr	4,0	-	-	-	0,3	-	-	основа
7	Al4Ca0.3Cr0.2Zr	4,0	-	0,3	0,2	-	-	-	основа
8	Al4Ca2Ce0.3Zr	4,0	2,0	-	0,3	-	-	-	основа
9	Al4Ca2Ce0.3Mn0.3Zr	4,0	2,0	0,3	0,2	-	-	-	основа
10	Al4Ca4Ce1Mn0.2Zr	4,0	4,0	1,0	0,2	-	-	-	основа
11	Al5Ca3Ce	5,0	3,0	-	-	-	-	-	основа
12	Al5Ca4Ce	5,0	4,0	-	-	-	-	-	основа
13	Al6Ca6Ce	6,0	6,0	-	-	-	-	-	основа
14	Al6.5Ca3.5Ce	6,5	3,5	-	-	-	-	-	основа
15	Al7Ca1Cr	7,0	-	-	-	1,0	-	-	основа
16	Al7Ca2Ce	7,0	2,0	-	-	-	-	-	основа
17	Al9Ca2Ce	9,0	2,0	-	-	-	-	-	основа
18	Al10Ca1Ce	10,0	1,0	-	-	-	-	-	основа
19	Al10Ca2Ce	10,0	2,0	-	-	-	-	-	основа
20	Al10Ca4Ce	10,0	4,0	-	-	-	-	-	основа
21	Al0.5Ce0.2Zr (Al-2Ce-0,5Ce)	-	0,5	-	0,2	-	-	-	основа
22	Al4Ca3Ce4Zn	4,0	3,0	-	-	-	-	4,0	основа
23	Al6Ca3Ce4Zn	6,0	3,0	-	-	-	-	4,0	основа
24	Al10Ca2Zn	10,0	-	-	-	-	-	2,0	основа
25	Al10Ca0.5Ce1.5Zn	10,0	0,5	-	-	-	-	1,5	основа
26	Al10Ca1Ce1Zn	10,0	1,0	-	-	-	-	1,0	основа
27	Al10Ca1.5Ce0.5Zn	10,0	1,5	-	-	-	-	0,5	основа
28	Al8Ce2Zn	-	8,0	-	-	-	-	2,0	основа
29	Al8Ce4Zn	-	8,0	-	-	-	-	4,0	основа
30	Al8Ce8Zn	-	8,0	-	-	-	-	8,0	основа
31	Al12Ce2Zn	-	12,0	-	-	-	-	2,0	основа
32	Al12Ce4Zn	-	12,0	-	-	-	-	4,0	основа
33	Al12Ce8Zn	-	12,0	-	-	-	-	8,0	основа

Таблица 2.2 - Составы экспериментальных тройных сплавов системы Al-Ca-Ce-Ni

№	Маркировка	Содержание легирующих элементов, масс. %					
		Ca	Ce	Cr	Ni	Sc	Al
1	Al3Ca3Ce1Ni0.3Sc0.1Cr	3,0	3,0	0,1	1,0	0,3	основа
2	Al3Ca4Ce2Ni	3,0	4,0	-	2,0	-	основа
3	Al4Ca3Ce1Ni	4,0	3,0	-	1,0	-	основа
4	Al4Ca4Ce4Ni	4,0	4,0	-	4,0	-	основа
5	Al4Ca7Ce1Ni	4,0	7,0	-	1,0	-	основа
6	Al6Ca3.5Ce1.3Ni	6,0	3,5	-	1,3	-	основа
7	Al6Ca2Ce3Ni	6,0	2,0	-	3,0	-	основа

2.2.1. Плавка и литье экспериментальных сплавов

Подготовка материалов заключалась в резке крупногабаритных полуфабрикатов и навесе материалов по условиям получения необходимого химического состава. Для этого применялись станки V 225GH для крупноразмерных образцов и WAY TRAIN 4 PORTABLE BAND SAW и весы фирмы «Невский весы» модели ВСП-3 (рис.2.1) соответственно.

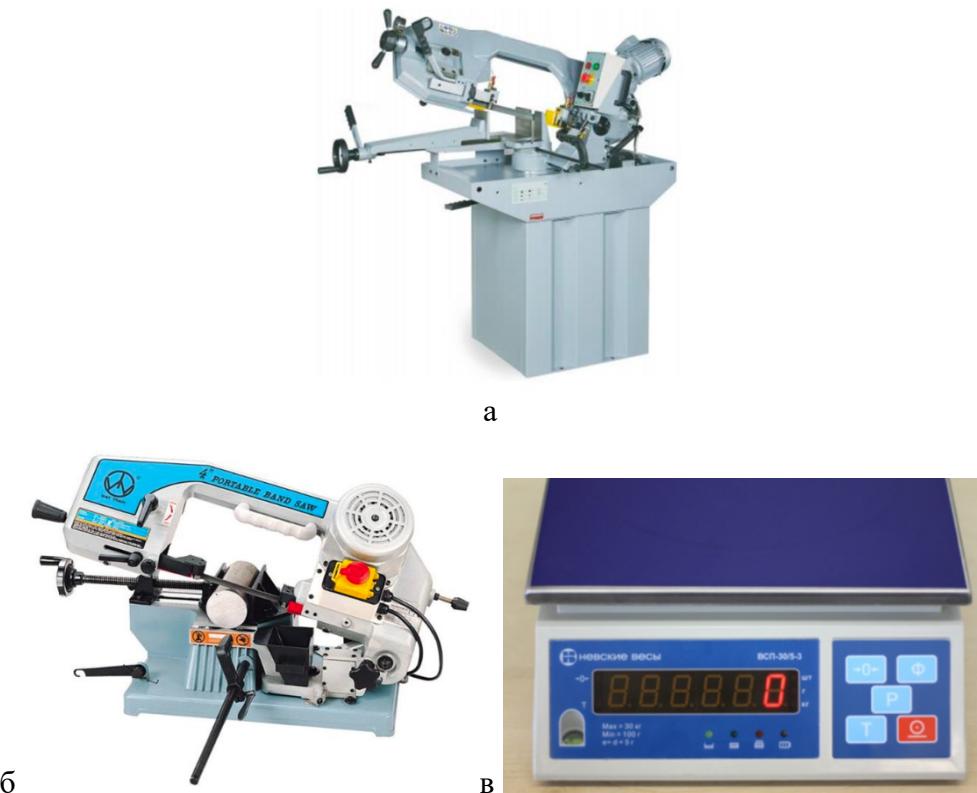


Рисунок 2.1 – а – Станок V 225GH, б – станок WAY TRAIN 4 PORTABLE BAND SAW, в – весы фасовочные электронные ВСП3

Плавка была произведена в печи Graficarbo GF 1100 N4D - ELECTRIC FURNACE (рис. 2.2а) с максимальной температурой плавления до 1120 °С. Точность температуры контролировалась с помощью настраиваемого электронного регулятора. Сплавы были изготовлены на основе алюминия A99 [157]. Никель, марганец, хром, цирконий, скандий были введены в виде лигатур Al-20 % Ni, Al-20 % Mn, Al-10 % Cr, Al-15 % Zr, Al-2 % Sc соответственно, а церий, цинк и кальций в чистом виде. Для плавки в тигель печи был помещён алюминий; при его полном расплавлении при температуре приблизительно 800 °С был введён несколькими порциями кальций, завёрнутый в алюминиевую фольгу, а также необходимые легирующие элементы в чистом виде или в виде лигатур. После этапа расплавления произведено перемешивание. После полного растворения материалов расплав был выдержан около 7 мин при 760–790 °С для стабилизации состава. Шлак был снят при 750–790 °С, затем металл при 720–750 °С был разлит в графитовую форму (рис.2.2б) для получения плоских отливок с габаритами 15x30x180 мм и 10x30x180 мм. Сплавы для исследования поверхности после лазерной модификации получены в виде отливок диаметром 20 мм и длиной 200 мм.

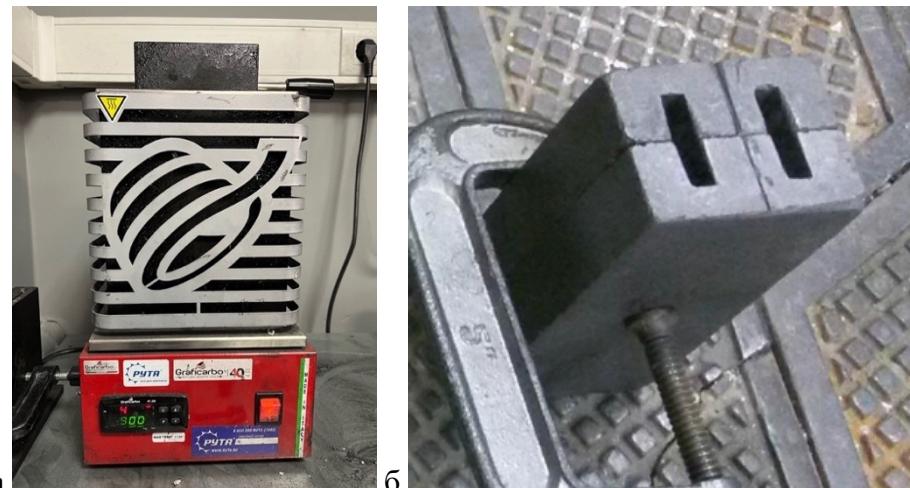


Рисунок 2.2 – а – Печь Graficarbo GF 1100 N4D, б – графитовая форма для плоских слитков

2.2.2. Изготовление образцов для исследований

Для исследования структуры были изготовлены шлифы экспериментальных сплавов. Образцы для шлифования были разрезались с помощью отрезного станка ATM Brilliant 250 (рис. 2.3а). Исследования поверхности образцов после лазерной модификации проводились на пластинах высотой ~5 мм, которые получались из отливки электроискровым методом. Образцы, полученных с помощью лазера, были помещены в

твёрдую оправку методом холодной заливки, после чего подвергнуты полировке до зеркального блеска.

Для изготовления шлифов применяли 2 вида полировки: механическую и электролитическую. Для механической обработки поверхности был использован шлифовально-полировальный станок Ata Saphir 360 (рис.2.3б).



Рисунок 2.3 – Приборы для изготовления исследуемых образцов: а – станок АТМ Brilliant250, б – шлифовально-полировальный станок Ata Saphir 360

2.2.3. Термическая обработка

Термическая обработка экспериментальных образцов осуществлялась в муфельной электрической печи SNOL 8,2/1100 (рис. 2.4). Сплавы систем Al-Ca-Ce (-Ni) отжигали при температурах от 300 до 600 °С с шагом в 50 °С и выдержкой 3 ч с последующим охлаждением на воздухе. Образцы были уложены непосредственно в печь для нагрева вместе с ней.



Рисунок 2.4 – Печь SNOL 8,2/1100

2.2.4. Термический анализ

Метод прямого термического анализа позволяет зарегистрировать фазовые превращения при кристаллизации или плавлении без применения сложного оборудования. Такой анализ был сделан с помощью устройства АКТАКОМ ATT-2006 (рис. 2.5а) с термопарой ХА (К-тип), свободный конец был погружен в расплав с массой около 15 г. Нагревание происходило в печи Graficarbo GF 1100 N4D (рис.2.2а), а охлаждение – на воздухе со скоростью около 4 К/с и регистрацией температуры каждые 0,5 с.

Для уточнения данных была применена дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), проводимая при помощи дифференциального калориметра Setaram Labsys DSC 1600 (рис. 2.5б). Точность определения температур при таком методе приблизительно равна 0,5 °C.



Рисунок 2.5 – а – Термоизмеритель АКТАКОМ ATT-2006, б – дифференциальный калориметр Setaram Labsys DSC 1600

2.2.5. Методики исследования микроструктуры

Микроструктура экспериментальных образцов была изучена на оптическом микроскопе фирмы Olympus модели GX51 (ОМ) (рис.2.6а), сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 (СЭМ) (рис.2.6б), укомплектованным энергодисперсионной приставкой-микроанализатором INCA Energy 15013 X-act (Oxford Instruments) с детектором X-act ADD активной площадью 10 мм², и программным обеспечением INCA Energy для проведения микроанализа, построения профилей состава и карт распределения элементов. Структуру треков изучали на оптическом микроскопе после травления шлифов в 5% водном растворе HF. Микроструктура на сканирующем электронном микроскопе изучалась в условиях отраженных электронов (BSE) и ускоряющем напряжении 20 кВ. Также

необходимо учитывать, что для исследования микроструктуры образцов на СЭМ, их параметры должны соответствовать таким условиям: поверхность – чистая; форма – желательно параллелепипед высотой – не более 1 см, длиной – не более 2 см и шириной – не более 1 см.

Для литых, термообработанных и наплавленных образцов микроструктура была изучена с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100 с рентгеноспектральным микроанализатором (EDS) (рис.2.6в). Подготовка наплавленных образцов после лазерного воздействия была произведена с помощью фокусированного ионного пучка (ФИП) на сканирующем ионном микроскопе Strata 201 SIMSmapIII×P с помощью галлиевой жидкотемпературной ионной пушки.

Чтобы определить параметры решётки, а также объёмную долю фаз, использовался метод проведения количественного фазового анализа с использованием дифрактометра ДРОН – 4 (рис.2.6г) при погрешности измерения для экспериментальных сплавов около 0,004 Å, а для объёмной доли 10 %. Данные получились с использованием излучения CuKa, обработаны при помощи ПО при длине волны λ – рентгеновского излучения 1,54 и интервале съемки в диапазоне 2θ от 10 до 110. Шаг съемки равен 0,1. Экспозиция на точку – 6 с [158].



Рисунок 2.6 – Внешний вид: а – оптического микроскопа Olympus GX51, б – установки сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3, в – установки просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100, г – рентгенофазового дифрактометра ДРОН-4

2.2.6. Определение механических свойств

2.2.6.1. Методика измерения твёрдости

В работе были проведены измерения твёрдости всех сплавов с помощью серии из 10 измерений. Твёрдость коррелируется с прочностными характеристиками, а измерение данного параметра позволяет наглядно просмотреть упрочнение или разупрочнение металла в процессе отжигов и при добавлении дополнительных легирующих элементов [159]. Перед проведением измерений необходимо с помощью шлифования добиться шероховатости поверхности измеряемых образцов менее 2,5 мкм.

Образцы были измерены по методу Виккерса [160], а в качестве индентора была использована четырехгранная пирамида с углом, равным 136° , между противоположными гранями. Образцы испытывали нагрузку 25Н, время выдержки – 10 секунд. Для измерения использовался твердомер Metkon Duroline MH-6, при использовании которого нет необходимости в самостоятельном расчёте при измерении твёрдости. Общий вид твердомера представлен на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Универсальный твердомер Metkon Duroline MH-6

2.2.6.2. Методика измерения микротвёрдости и модуля упругости

Для измерения твёрдости очень малых объёмов материалов используется метод определения микротвёрдости, который фактически является измерением твёрдости по Виккерсу (HV), но с использованием меньших нагрузок и, как следствие, с меньшим размером отпечатка [161].

Механические характеристики (микротвёрдость и модуль упругости) первичных кристаллов и эвтектики в заэвтектических сплавах определяли с помощью динамического ультрамикротвердометра DUH-211S (Shimadzu) по стандарту ISO14577 [162] с использованием индентора Виккерса при нагрузках 10 и 2 г в режиме нагружение – разгружение при скорости нагружения 70 мН/с (рис. 2.8).



Рисунок 2.8 – Динамический микротвердометр DUH-211S (Shimadzu)

2.2.6.3. Методика определения механических свойств на растяжение и сжатие

Механические свойства оценивались методом испытаний на одноосное растяжение в соответствии с ГОСТ 1497–84. Для испытания на разрыв из проката были вырезаны плоские образцы типа 1, вид 1 (рис. 2.9). Были удалены все заусенцы и неровности [163].

При повышенной температуре такие свойства были оценены с помощью испытаний на одноосное сжатие в соответствии с ГОСТ 25.503–97 [164]. Оттожёенные образцы были разрезаны при помощи электроэррозионного станка для получения образцов для разрыва типа 3 в виде параллелепипедов размерами 4x4x6 мм (рис.2.10).

Испытания образцов на механические свойства были проведены на испытательной машине Zwick/Roell Z250 (рис. 2.10). Для растяжения при комнатной температуре была выбрана скорость нагружения 10 мм/мин, а для сжатия – скорость деформации 10^{-3} с⁻¹, предел деформации 50 % и температура 300 °С.

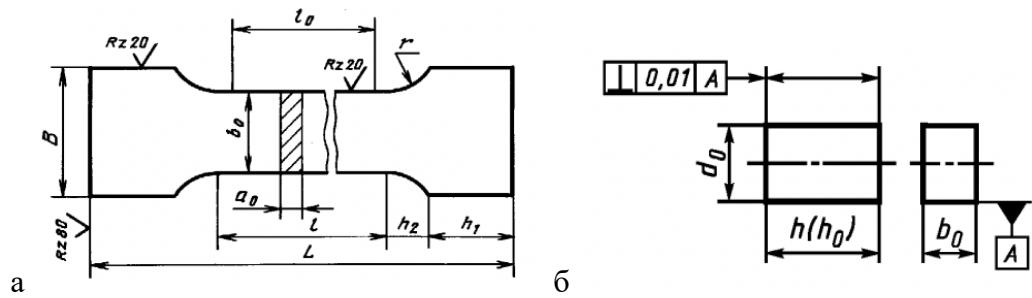


Рисунок 2.9 – Эскиз образца для исследования прочностных характеристик образцов:

а – на растяжение [163], б – на сжатие [164]



Рисунок 2.10 – Внешний вид испытательной машины Zwick/Roell Z250

2.2.7. Определение физических свойств

2.2.7.1. Методика измерения удельной электрической проводимости

Измерения удельной электропроводности (УЭП) выполнялись при помощи вихревокового структуроскопа ВЭ-26НП (рис.2.11) [165]. Настройка вихревокового измерителя должна проводиться по эталонному образцу из комплекта, имеющему значения электропроводимости, наиболее близкие к границам диапазона. В результате должно получиться совпадение показаний вихревокового измерителя со значениями электропроводимости эталона. После этого можно проводить измерения образцов.



Рисунок 2.11 – Внешний вид вихревого структуроскопа ВЭ-26НП

2.2.7.2. Методика измерения плотности

Плотность образцов была измерена с помощью гидростатического взвешивания с использованием поддонного крюка на весах Adam HCB 1002. Точность измерения составляет 0,01 г.



Рисунок 2.12 – Внешний вид весов Adam HCB 1002

2.2.8. Определение литейных свойств

2.2.8.1. Жидкотекучесть

Жидкотекучесть – это свойство металлов и сплавов, которое характеризует их способность расплавов заполнять литейные формы. Величина жидкотекучести определяется несколькими факторами, в том числе, интервалом кристаллизации и совокупностью теплофизических свойств металлов. Для некоторых экспериментальных сплавов было проведено испытание на жидкотекучесть с помощью U-формы (рис.2.13). нагретый металл был разлит в форму и проведено сравнение экспериментальных сплавов с модельным сплавом АК7пч.



Рисунок 2.13 – U-форма для испытания сплавов на жидкотекучесть

2.2.8.2. Горячеломкость

Оценка склонности сплавов к образованию горячих трещин была проведена с помощью заливки расплава в карандашную пробу (рис. 2.14) и оценки присутствия трещин и недоливов полученных образцов после извлечения и сравнения со сплавом АК7пч.

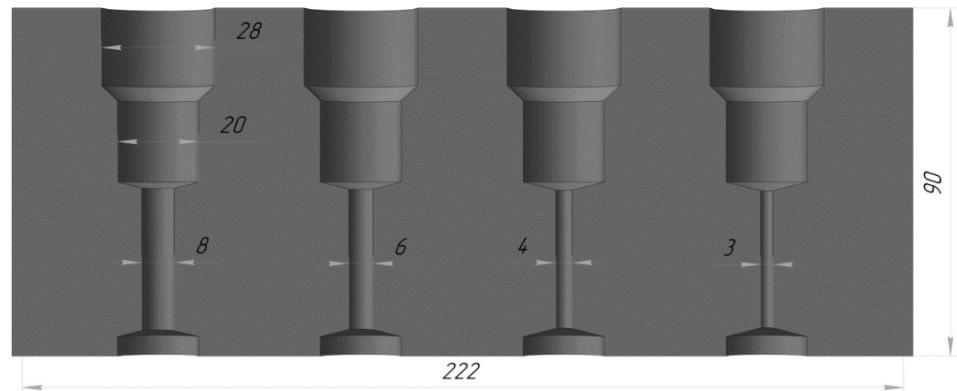


Рисунок 2.14 – Карандашная проба

2.2.9. Горячая прокатка образцов

Горячая прокатка была осуществлена на реверсивном лабораторном стане 260 типа дуо (рис.2.15) с максимальной шириной проката, равной 250 мм, и скоростью прокатки 0,2 м/с.



Рисунок 2.15 – Внешний вид лабораторного станка 260

2.2.10. Получение образцов с помощью лазерной обработки

Сплошная модификация плоской поверхности пластин производилась при помощи установки SLM Solutions 280HL (рис.2.16а). Мощность лазера – 370 Вт, скорость лазерного пучка – 750 мм/с. Для исследований пластины разрезались при помощи электроэррозионного станка АРТА 200–2 (рис.2.16б). на более тонкие пластины в соответствии с рисунком 2.17. Одна из разрезанных пластин представляет собой основной металл (подложку) с модифицированной поверхностью, а другая – только основной металл. Далее из этих пластин с использованием электроэррозионного станка вырезались миниатюрные разрывные образцы с длиной рабочей части 5 мм и шириной 1,45 мм. Толщина образцов составляет 0,26–0,28 мм. Из пластин с модифицированной поверхностью разрывные образцы вырезались вдоль и поперек направления наплавки. Из пластин основного металла разрывные образцы вырезались в произвольном направлении.

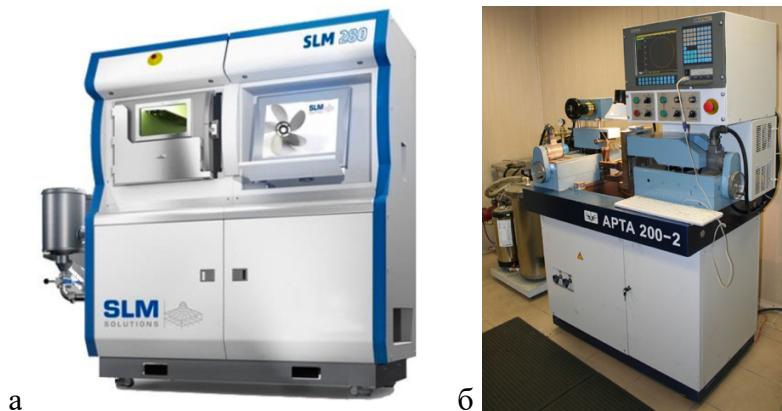


Рисунок 2.16 – а – Установка SLM Solutions 280HL, б – электроэррозионный станок АРТА 200–2

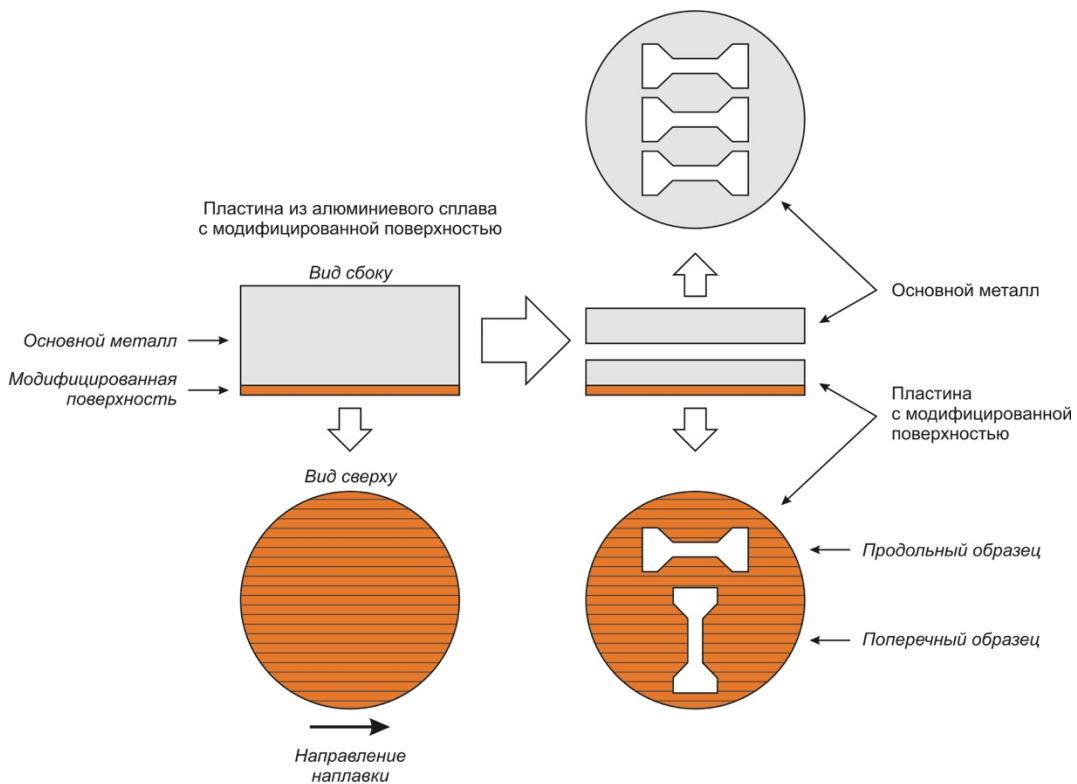


Рисунок 2.17 – Схема получения образцов с помощью лазерной обработки для механических испытаний

2.2.11. Испытания на коррозионную стойкость

Оценка коррозионной стойкости сплавов была проведена при помощи измерения массы до и после выдержки в камере циклической коррозии Ascott CC1000iP (рис. 2.18) в условиях соляного тумана, а после этого, в визуальном осмотре образцов. Размер образцов не более 3x3x3 см. Был выбран режим испытания на воздействие нейтрального соляного тумана при комнатной температуре и 60% влажности и скорости выпадения солевого тумана 1,0 мл на 80 см² в час.



Рисунок 2.18 – Внешний вид камеры циклической коррозии Ascott CC1000iP

3. ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВОВ СПЛАВОВ РАСЧЁТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

По итогам анализа литературы (глава 1) показано, что легирование кальцием, церием и никелем может повысить теплостойкость, а значит, рабочие температуры алюминиевых сплавов. Исследования алюминиево-кальциевых сплавов с добавками РЗМ являются относительно новым направлением: в литературе нет данных по исследованию диаграмм состояния алюминиевых сплавов, легированных кальцием, церием и никелем, как основными элементами, поэтому актуальной задачей является изучение фазового состава сплавов и их структуры для выбора перспективных теплостойких композиций.

Для того, чтобы минимизировать временные и материальные ресурсы при разработке сплавов, в данной работе использовалось программное обеспечение Thermo-Calc. Оно позволяет моделировать фрагменты фазовых диаграмм состояния: поверхности ликвидус и солидус, неравновесную кристаллизацию сплавов, приблизительно оценивать фазовый состав сплавов при разных температурах и др. После того, как программа произведёт расчёт, необходимо проанализировать данные, выбрать наиболее подходящие по заданным критериям композиции, произвести выплавку сплавов и исследовать их структуру и фазовый состав.

Результаты проведённого анализа по каждой системе приведены в соответствующих разделах ниже.

3.1. Сплавы системы Al-Ca-Ce

При помощи ПО Thermo-Calc (алюминиевая база данных для расчёта TCAL4) были рассчитаны элементы диаграммы состояния Al-Ca-Ce (рис.3.1): фазовый состав экспериментальных сплавов (табл. 3.1) и кривые охлаждения по модели Scheil-Gulliver (рис. 3.2), что позволило выявить сплавы с наименьшим интервалом кристаллизации, сплавы с наиболее высоким содержанием интерметаллидов и оценить температуры солидус экспериментальных композиций. Из полученных данных видно, что в данной системе две интерметаллидные фазы Al_4Ca и $Al_{11}Ce_3$ (Al_4Ce) находятся в равновесии с (Al) , а также в углу, богатом алюминием, могут происходить эвтектические превращения: $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca$, $L \rightarrow (Al) + Al_{11}Ce_3$ (Al_4Ce). Кристаллизация заканчивается тройной нонвариантной эвтектической реакцией $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_{11}Ce_3$ (Al_4Ce).

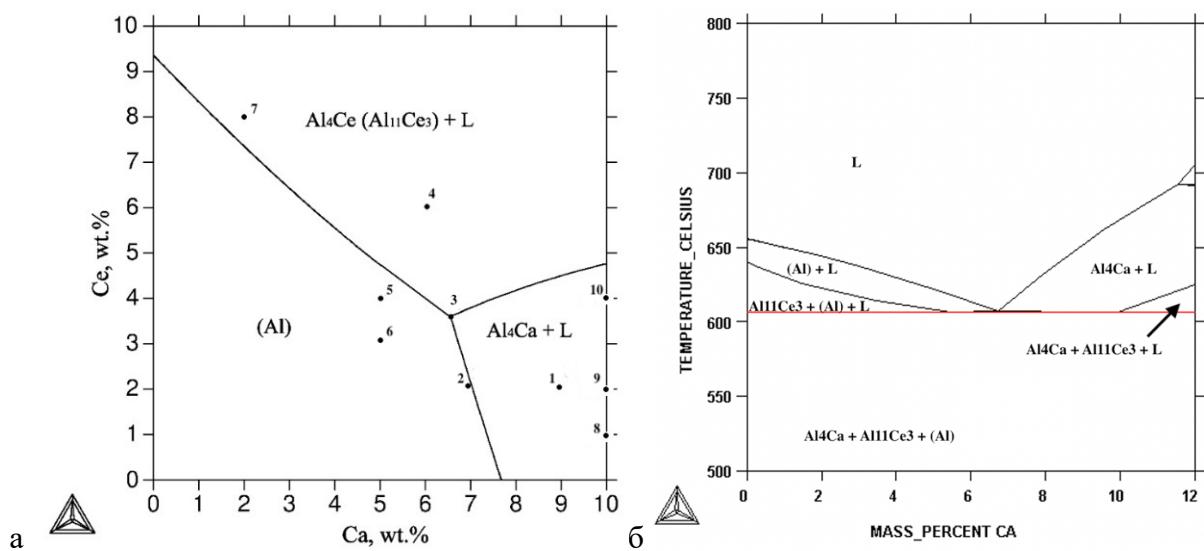


Рисунок 3.1 – а – Поверхность ликвидус системы Al-Ca-Ce (расчёт); б – политермический разрез при 3%Ce

Таблица 3.1 – Фазовый состав при 20 °C и критические температуры сплавов системы Al-Ca-Ce

№	Сплав	t_L	t_S	Δt	Фазовый состав, % масс., при температуре 20 °C		
					$Al_{11}Ce_3$	(Al)	Al_4Ca
1	Al-9Ca-2Ce	648,0	602,0	46,0	3,41	63,35	33,24
2	Al-7Ca-2Ce	609,0	606,3	2,7	3,41	70,74	25,85
3	Al-6,5Ca-3,5Ce	607,2	606,3	0,9	5,97	70,03	24,00
4	Al-6Ca-6Ce	657,0	607,0	50,0	10,24	67,61	22,15
5	Al-5Ca-4Ce	618,5	606,3	12,2	6,82	74,71	18,47
6	Al-5Ca-3Ce	622,3	606,4	15,9	5,12	76,42	18,46
7	Al-2Ca-8Ce	645,0	602,5	42,5	13,65	78,97	7,38
8	Al-10Ca-1Ce	660,0	606,4	53,6	1,71	61,36	36,93
9	Al-10Ca-2Ce	664,6	606,4	58,2	3,41	59,66	36,93
10	Al-10Ca-4Ce	673,6	606,4	67,2	6,82	56,25	36,93

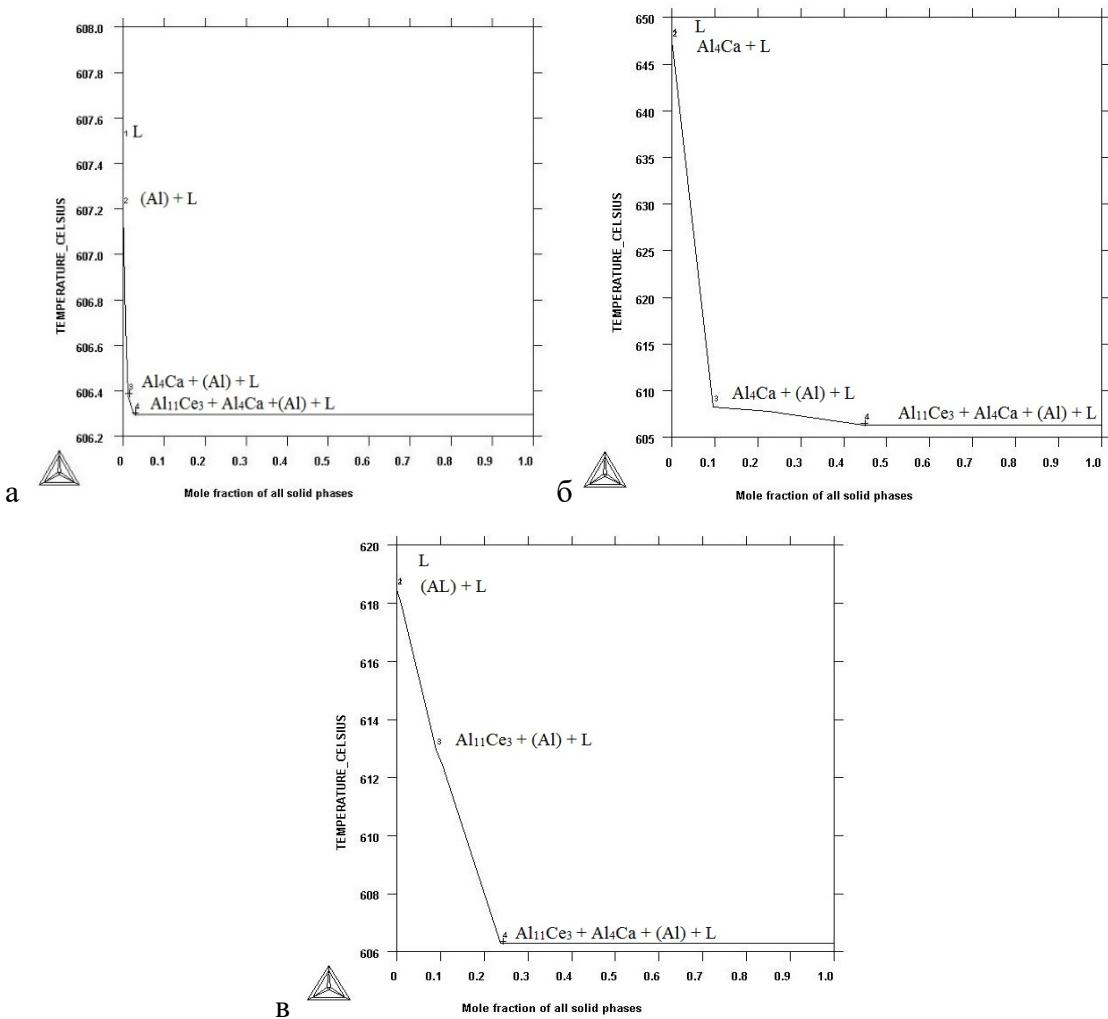


Рисунок 3.2 – Неравновесная кристаллизация по модели Scheil-Gulliver (расчёт): а – Al-6,5Ca-3,5Ce; б – Al-9Ca-2Ce; в – Al-5Ca-4Ce

Сплавы состава Al-5Ca-4Ce и Al-7Ca-2Ce, попадающие в доэвтектическую область, содержат (согласно расчёту) около 25 и 30 масс.% интерметаллидов, соответственно. Согласно анализу микроструктуры, сплав Al-7Ca-2Ce содержит небольшое количество тонких иглообразных первичных кристаллов Al₄Ca и тонкую тройную эвтектику [(Al) + Al₄Ca + Al₁₁Ce₃(Al₄Ce)] (рис.3.3а). Участки с менее тонким строением, по-видимому, являются двойной эвтектикой [(Al) + Al₄Ca]. В этом сплаве, согласно расчёту, не должно быть первичных кристаллов Al₄Ca, поскольку он находится в области первичной кристаллизации (Al), но при близости к эвтектической политечме достаточно небольшого смещения от равновесия, чтобы попасть в заэвтектическую область. У сплавов Al-5Ca-3Ce и Al-5Ca-4Ce доэвтектическая структура с небольшим количеством первичных дендритов (Al) размером не более 10-15 мкм (рис. 3.4, 3.3.б). Из результатов моделирования (табл.3.1) видно, что сплав Al-6,5Ca-3,5Ce имеет наименьший интервал кристаллизации, в нём первично кристаллизуется алюминиевый твёрдый раствор, количество которого

незначительно, что соответствует реальной литой структуре (рис. 3.3.в). Сплав Al-6,5Ca-3,5Ce полностью эвтектический, а состав эвтектики практически совпадает с составом сплава (по данным МРСА). Эвтектика имеет тонкое строение, в структуре сплава Al-6,5Ca-3,5Ce имеются лишь небольшие области, где кристаллизуется (Al), а количество эвтектических интерметаллидов в нём достигает 30 масс.%. Заэвтектический сплав Al-9Ca-2Ce содержит около 35 масс.% эвтектических интерметаллидов, но практически неприменим из-за наличия в структуре иглообразных первичных кристаллов Al₄Ca, что видно на изображении микроструктуры сплава (рис.3.3г) [166-169]. Эвтектика в сплаве Al-9Ca-2Ce содержит около 7 масс.% Ca и не более 1,5 масс.% Ce, что соответствует двойной эвтектике [(Al) + Al₄Ca].

Сплав Al-6Ca-6Ce имеет в структуре значительное количество грубых многогранных кристаллов фазы Al₁₁Ce₃(Al₄Ce), достигающих в некоторых случаях 40-50 мкм в длину и тонкую тройную эвтектику состава около 6 масс. %Ca и около 3,5 масс. %Ce согласно данным МРСА (рис.3.3д). А в сплаве Al-2Ca-8Ce эвтектические кристаллы фазы Al₁₁Ce₃(Al₄Ce) значительно грубее, состав этой эвтектики, согласно данным МРСА, около 11масс.%Ce с небольшим количеством кальция (около 2 масс.%), то есть, в сплаве содержится только бинарная эвтектика состава [(Al) + Al₁₁Ce₃(Al₄Ce)] и первичные кристаллы Al₁₁Ce₃(Al₄Ce) в виде пластин длиной не более 10 мкм и шириной не более 5 мкм (рис.3.3е).

Микроструктурный анализ продемонстрировал, что наиболее перспективные для дальнейшего изучения сплавы находятся по составу в области первичной кристаллизации (Al), а именно, сплавы, содержащие 5% Ca и 4% Ce (рис. 3.3б) и 5% Ca и 3 % Ce (рис. 3.4) и имеющие доэвтектическую структуру: тонкую эвтектику и дендриты (Al).

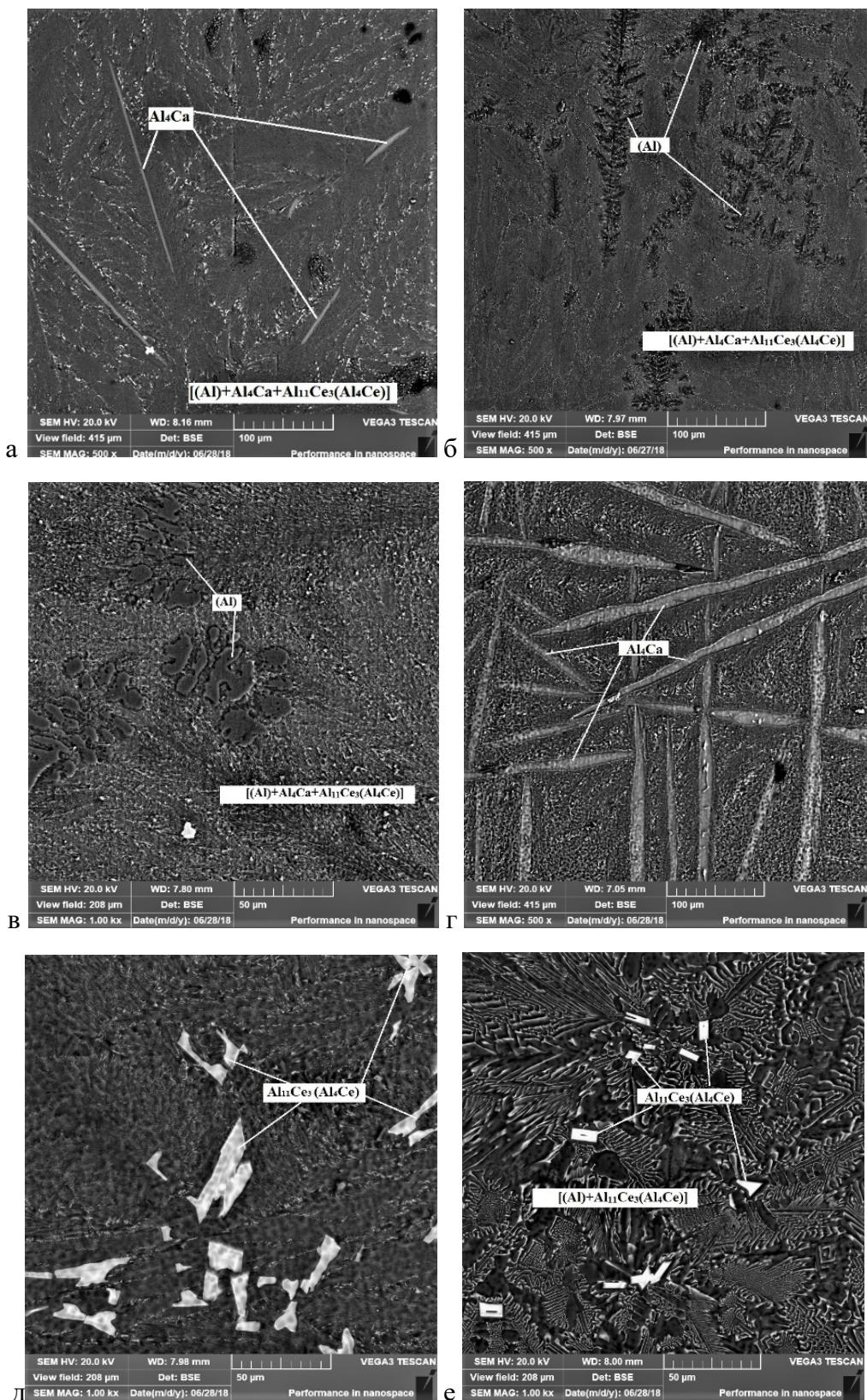


Рисунок 3.3 – Микроструктура сплавов в литом состоянии, СЭМ, x500: а – Al-7Ca-2Ce; б – Al-5Ca-4Ce; в – Al-6,5Ca-3,5Ce; г – Al-9Ca-2Ce; д – Al-6Ca-6Ce; е – Al-2Ca-8Ce [166-169]

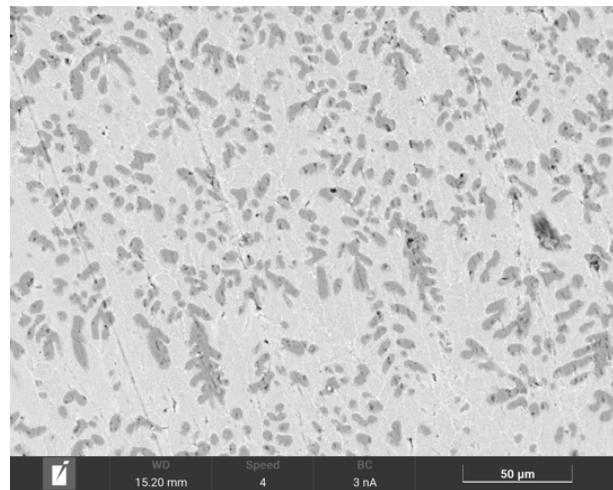


Рисунок 3.4 – Структура сплава Al-Ca-Ce при 5% Ca, 3% Ce в литом состоянии, СЭМ, x2000

Изучение микроструктуры сплавов показывает, что строение диаграммы состояния Al-Ce-Ca в области алюминиевого угла, полученное с помощью экспериментальных методов, в основном, совпадает с расчётными данными. Прямой термический анализ и ДСК демонстрируют, что тройная эвтектическая реакция протекает при температуре 610–611 °C (рис. 3.5). Эти результаты хорошо согласуются с расчётом.

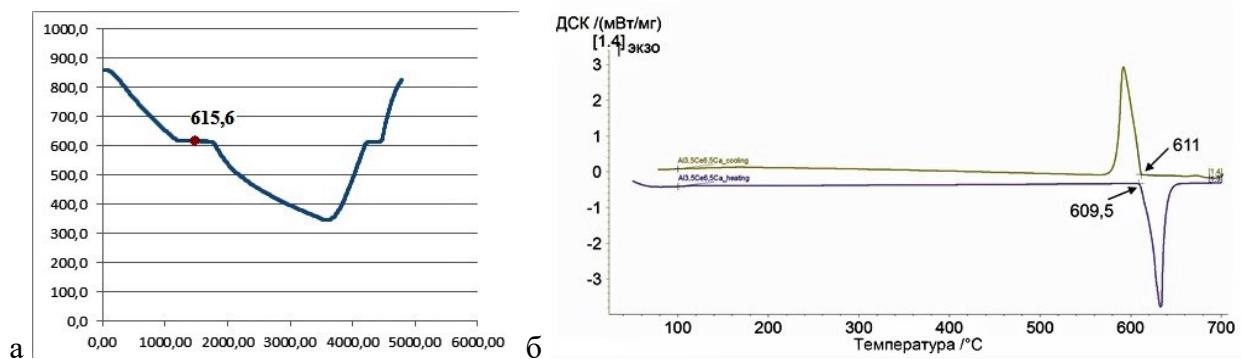


Рисунок 3.5 – Данные для сплава Al-6,5Ca-3,5Ce: а – прямой термический анализ; б – ДСК кривые

В процессе исследования первичных кристаллов с помощью МРСА было установлено, что в кристаллах фазы $Al_{11}Ce_3(Al_4Ce)$ содержится некоторое количество кальция, а в кристаллах Al_4Ca содержится некоторое количество церия (рис. 3.6), поэтому они могут быть записаны, как $Al_{11}(Ce,Ca)_3$ и $Al_4(Ca,Ce)$, соответственно. Программа Thermo-Calc не учитывает такую взаимную растворимость в своих расчётах.

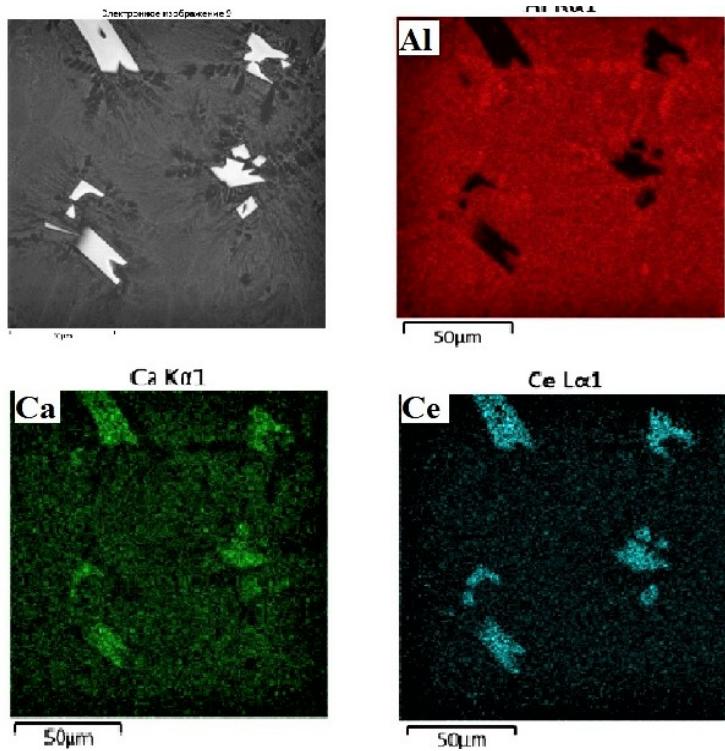
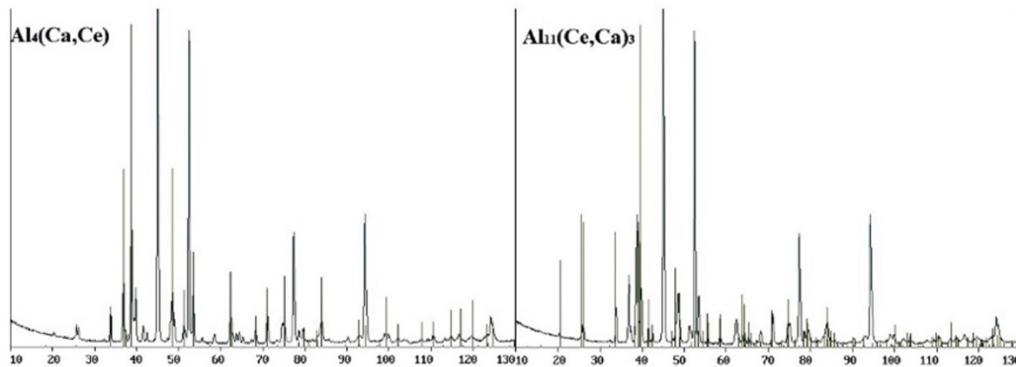


Рисунок 3.6 – Распределение элементов в сплаве Al-6Ca-6Ce

Светлые частицы в сплаве Al-6Ca-6Ce идентифицировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (рис.3.7). Результаты показывают, что в сплаве также присутствуют кристаллы фазы Al₄Ca. В этом сплаве они находятся только в эвтектике, но их доля весьма велика (около 50 об.%). В сравнении с данными [61] для двойных систем, в фазе Al₄Ca незначительно (на 0,0077нм) увеличен параметр *c* (по данным [61], у фазы Al₄Ca параметры: *a*=0,436 нм., *a*=1,1109нм), а у фазы Al₁₁Ce₃ увеличены параметры *b* и *c* (по данным [61], у фазы Al₁₁Ce₃ параметры: *a*=0,4395 нм, *b*=0,1303нм, *c*=1,1009нм) (см. рис. 3.7). Согласно данным МРСА, в первичных кристаллах Al₁₁(Ce,Ca)₃ содержится кальция и церия примерно поровну – около 10–12 ат.%. Исходя из этих данных, рассчитанная плотность фазы Al₄Ca равна 2,33 г/см³, а Al₁₁Ce₃ – 4,27 г/см³.



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

Рисунок 3.7 – Результаты рентгенофазового анализа образца сплава Al-6Ca-6Ce

Для того, чтобы исследовать состав частиц Al₄Ca и Al₁₁Ce₃, были изучены сплавы Al-10Ca-1Ce, Al-10Ca-2Ce, Al-10Ca-4Ce и Al-10Ca-6Ce. Сплавы Al-10Ca-(1-4)Ca состоят из большого количества серых пластинчатых кристаллов фазы Al₄Ca и дисперсной эвтектики, похожей по структуре со сплавом Al-9Ca-2Ce (рис.3.3г). В составе Al-10Ca-6Ca, наряду с серыми кристаллами Al₄Ca, в которых отсутствует церий, содержит достаточно большое количество белых ограненных или пластинчатых кристаллов фазы, в которой присутствует как церий, так и кальций (рис. 3.8). Также была измерена микротвёрдость отдельных составляющих сплавов Al-10Ca-1Ce, Al-10Ca-2Ce, Al-10Ca-4Ce: эвтектической составляющей и первичных кристаллов (табл. 3.2).

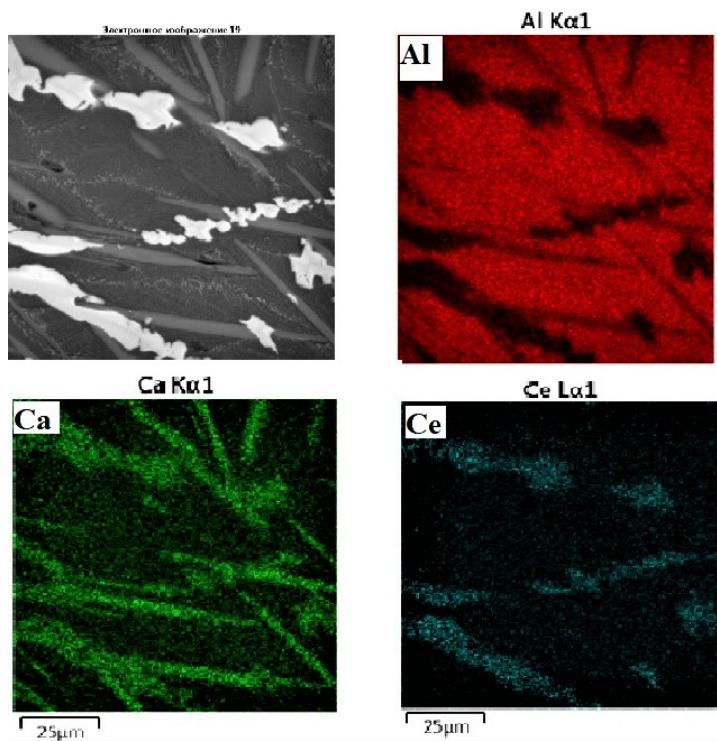


Рисунок 3.8 - Распределение элементов в сплаве Al-10Ca-6Ce

Таблица 3.2 – Результаты индентирования эвтектики и первичных кристаллов сплавов Al-10Ca-(1-4)Ce

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

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

Данные РФА подтвердили взаимную растворимость кальция и церия: в сплавах Al-10Ca-(1-4) Ca формируется фаза $Al_4(Ca,Ce)$, параметры которой указаны в таблице 3.3. При растворении церия в кристаллах фазы Al_4Ca , немного увеличивается параметр a (с 0,4367 нм до 0,4372 нм). Рассчитанная плотность фазы $Al_4(Ca,Ce)$ в этих сплавах при 1% Ca составляет 2,32 г/см³, при 2% Ca – 2,34 г/см³, при 4% Ca – 2,39 г/см³.

Таблица 3.3 – Параметры решётки фазы Al4(Ca,Ce) согласно данным РФА

Сплав	Фаза	Структ.тип	Об.доля, %	Вес.доля, %	Периоды, нм
Al-10Ca-1Ce	(Ca,Ce)Al ₄ (type D1.3)	tI10/1	34,8 ± 0,0	32,7 ± 0,0	a=0,4367 c=1,1232
Al-10Ca-2Ce	(Ca,Ce)Al ₄ (type D1.3)	tI10/1	44,6 ± 0,0	42,2 ± 0,0	a=0,4370 c=1,1211
Al-10Ca-4Ce	(Ca,Ce)Al ₄ (type D1.3)	tI10/1	41,7 ± 0,1	39,4 ± 0,1	a=0,4372 c=1,1213

Как было сказано выше, программа Thermo-Calc не учитывает взаимные растворимости компонентов, а согласно экспериментальным данным, в тройных алюминиевых сплавах с Ca и Ce присутствует взаимная растворимость кальция и церия. Таким образом, схематично изображено предполагаемое распределения фазовых областей в твёрдом состоянии (рис. 3.9). Область тройной эвтектики достаточно узкая, поэтому большинство сплавов заканчивают кристаллизацию в области двойных эвтектик. Это не согласуется с расчётом, согласно которому практически все тройные алюминиевые сплавы с Ca и Ce заканчивают кристаллизацию по тройной эвтектической реакции (рис. 3.1). Вид диаграммы в значительной степени согласуется с выводами авторов [170] по исследованию системы Al-Ca-La. В ней также установлены широкие области взаимной растворимости кальция и лантана. Учитывая сходство этих тройных систем, полученные данные выглядят достаточно достоверно.

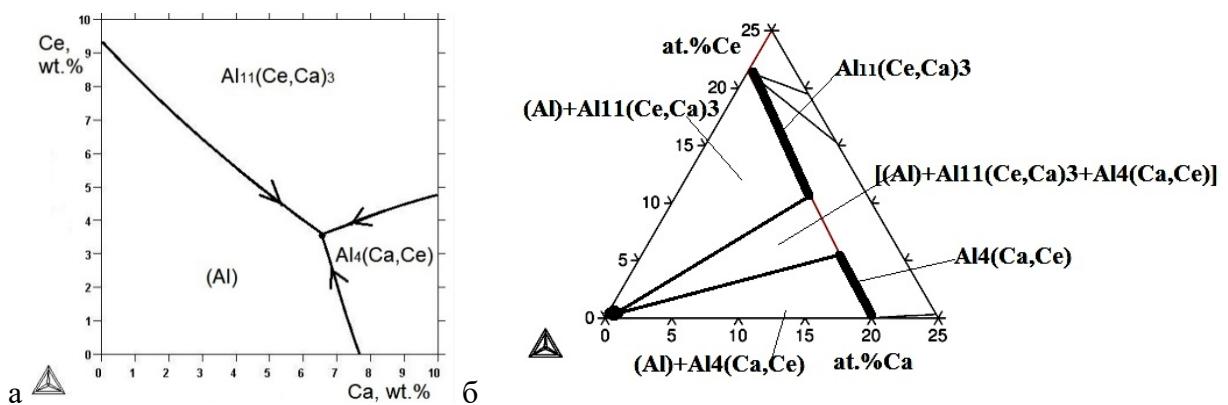


Рисунок 3.9 – а – Предполагаемая схема поверхности ликвидус в системе Al-Ca-Ce в богатом Al угле; б – схематичное распределение фазовых областей системы Al-Ca-Ce в твёрдом состоянии

3.2. Сплавы системы Al-Ca-Ce-Ni

Для четверной системы алюминиевых сплавов с добавками Ca, Ce и Ni были также при помощи ПО Thermo-Calc (алюминиевая база данных TCAL4 для расчёта) сделаны расчёты, в том числе, по модели Scheil-Gulliver и построена расчётная проекция поверхности ликвидус для сплавов с 2% Ca, 4% Ca и 6% Ca (рис. 3.10, 3.11). Видно, что область присутствия (Al) становится меньше при добавлении кальция. В данной системе есть две интерметаллидные фазы Al_3Ni и $Al_{11}Ce_3$ (Al_4Ce), находящиеся в равновесии с (Al), а также могут проходить 3 бинарных эвтектических распада жидкости $L \rightarrow (Al) + Al_3Ni$, $L \rightarrow (Al) + Al_{11}Ce_3$ (Al_4Ce) и $L \rightarrow Al_{11}Ce_3$ (Al_4Ce) + Al_3Ni . Кристаллизация заканчивается тройной нонвариантной эвтектической реакцией $L \rightarrow (Al) + Al_3Ni + Al_{11}Ce_3$ (Al_4Ce).

Для проверки, насколько расчётные данные совпадают с экспериментальными, были выбраны некоторые сплавы (табл.3.4). При 4% Ca сплав эвтектического состава содержит 4,5% Ce и 1,7% Ni (рис.3.10б). Согласно модели Scheil-Gulliver, именно у этого сплава минимальный интервал кристаллизации (рис.3.12б). По данным полиграфических разрезов, все выбранные сплавы кристаллизуются по четверной эвтектической реакции $L \rightarrow [(Al) + Al_4Ca + Al_3Ni + Al_{11}Ce_3]$ при температуре 603 °C. На полиграфических разрезах, приведенных на рисунках 3.11 и 3.12а можно видеть, что выбранные экспериментальные сплавы имеют наименьший интервал кристаллизации и попадают в область первичной кристаллизации алюминия. Хотя алюминиевый сплав, содержащий 6% Ca, 2% Ce и 3% Ni выбирали с учетом смещения фазовых границ в условиях нашего эксперимента (быстрой кристаллизации, примерно 10–20 °C/c). Поэтому на полиграфическом разрезе он начинает кристаллизоваться с образования первичных кристаллов Al_3Ni (рис.3.11б).

В литом состоянии микроструктура экспериментальных сплавов показана на рисунке 3.13. Сплав Al-4Ca-3Ce-1Ni имеет доэвтектическую структуру, содержащую первичные дендриты алюминиевого твёрдого раствора и высокодисперсную эвтектику. Размеры дендритов алюминия не более 5–12 мкм в поперечном сечении и длиной не более 25 мкм. Сплав Al-4Ca-4Ce-4Ni, согласно расчёту (табл.3.4), содержит наибольшее из всех сплавов количество интерметаллидов – более 30масс.%. Его структура отличается самой высокой дисперсностью и однородностью из всех сплавов. Вероятно, именно этот сплав имеет структуру четверной эвтектики $[(Al) + Al_4Ca + Al_3Ni + Al_{11}Ce_3]$. А это значит, что в условиях высоких скоростей кристаллизации в данной системе весьма заметно смещаются фазовые границы в сторону увеличения области доэвтектических составов. Распределение элементов согласно МРСА показано в сплаве Al-4Ca-4Ce-4Ni на рис. 3.14.

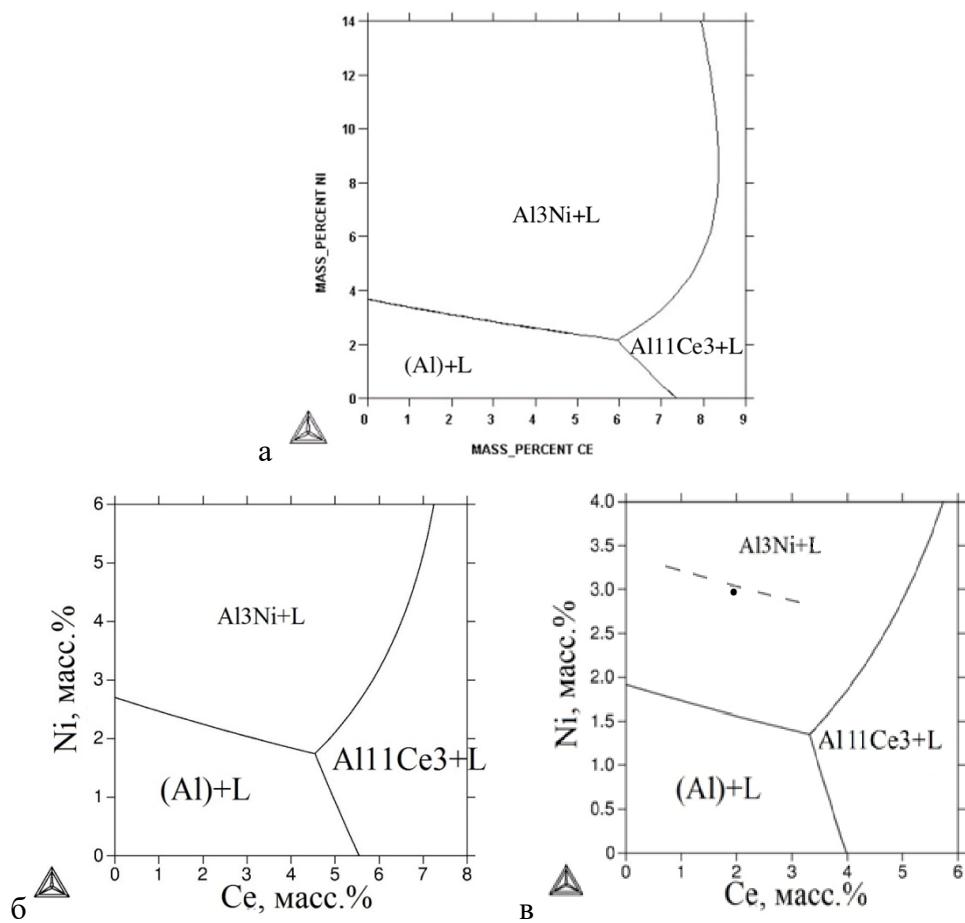


Рисунок 3.10 – Расчётные данные по проекции поверхности ликвидус в системе: а – Al-2Ca-Ce-Ni; б – Al-4Ca-Ce-Ni; в – Al-6Ca-Ce-Ni (пунктиром показано смещение границы фазовых областей при высокой скорости охлаждения) [171-172]

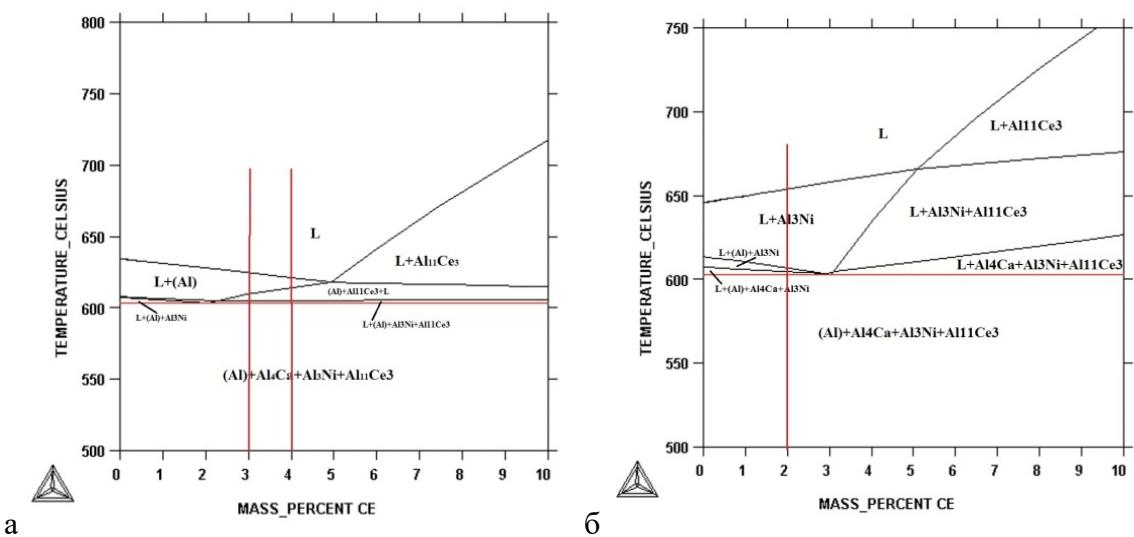


Рисунок 3.11 – Рассчитанные политермические сечения в системе Al-Ca-Ce-Ni: а – при 4%Ca и 1%Ni; б – при 6%Ca и 3%Ni

Таблица 3.4 – Фазовый состав при температуре 20 °С и критические температуры сплавов системы Al-Ca-Ce-Ni

№	Сплав	t_L	t_s	Δt	Фазовый состав, % масс., при температуре 20 °С			
					Al ₁₁ Ce ₃	Al ₃ Ni	Al ₄ Ca	(Al)
1	Al-4Ca-3Ce-1Ni	625,0	603,0	22,0	5,12	2,38	14,77	77,73
2	Al-4Ca-4Ce-4Ni	674,0	604,0	70,0	6,82	9,52	14,77	68,89
3	Al-4Ca-7Ce-1Ni	663,5	603,0	60,5	11,94	2,38	14,77	70,91
4	Al-4Ca-4,5Ce-1,7Ni	615,5	603,4	12,1	7,68	4,04	14,78	73,50
5	Al-6Ca-2Ce-3Ni	630,0	603,0	27,0	3,41	7,14	22,16	67,29
6	Al-3Ca-4Ce-2Ni	622,0	603,2	18,8	6,82	4,76	11,08	77,34

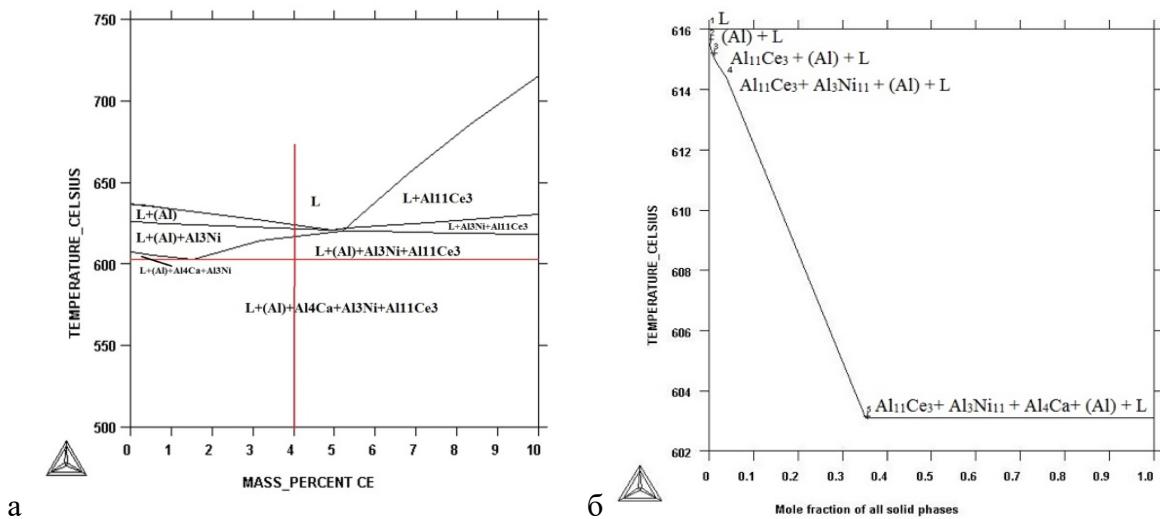


Рисунок 3.12 – а – Рассчитанные политермические сечения в системе Al-Ca-Ce-Ni при 3%Ca и 2%Ni; б – данные неравновесной кристаллизации по модели Scheil-Gulliver сплава Al-4Ca-4,5Ce-1,7Ni

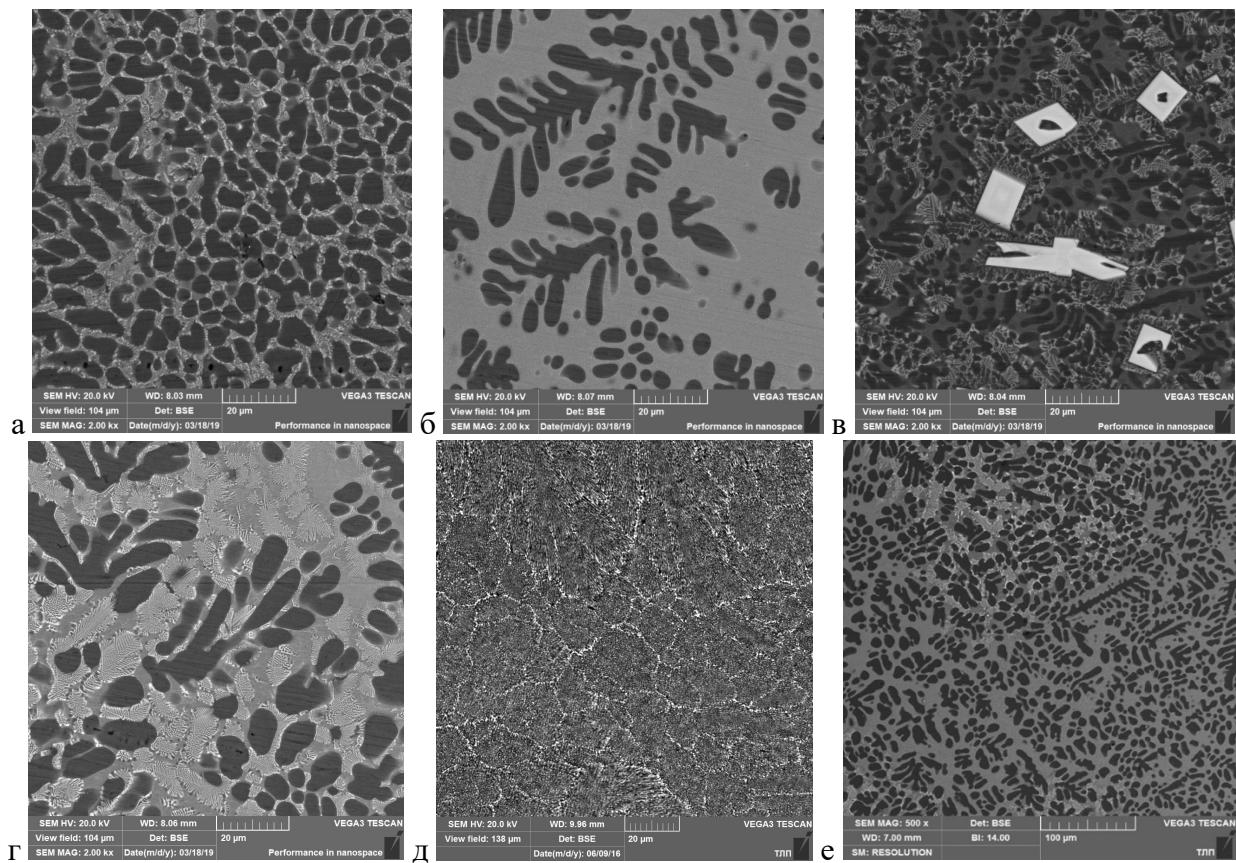


Рисунок 3.13 – Микроструктура сплавов в литом состоянии, СЭМ: а – Al-4Ca-3Ce-1Ni, x2000; б – Al-4Ca-4Ce-4Ni, x2000; в – Al-4Ca-7Ce-1Ni, x2000; г – Al-4Ca-4.5Ce-1.7Ni, x2000; д – Al-6Ca-2Ce-3Ni, x2000; е – Al-3Ca-4Ce-2Ni, x500 [171-172]

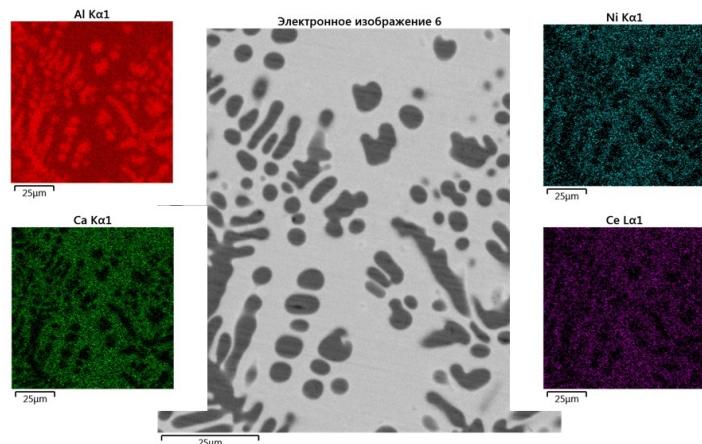


Рисунок 3.14 – Распределение элементов в сплаве Al-4Ca-4Ce-4Ni

Четверной алюминиевый сплав состава 4% Ca, 7% Ce и 1% Ni заэвтектический. В нем содержатся крупные компактные огранённые первичные кристаллы $Al_{11}Ce_3$ на фоне эвтектик разного уровня дисперсности. Первичные кристаллы содержат по данным МРСА

около 80% (Al), 12%Ce и 8%Ca, что говорит о растворении кальция в этих кристаллах с замещением атомов церия. При этом образуется фаза, которую можно обозначить, как $Al_{11}(Ce,Ca)_3$. Сплав Al-4Ca-4,5Ce-1,7Ni, который согласно расчёту является эвтектическим (рис.3.10б), имеет доэвтектическую структуру и различный набор эвтектик разной дисперсности. Более грубая эвтектика, занимающая основную часть образца, наряду с дендритами (Al), содержит кальций и церий, то есть является тройной эвтектикой $[(Al)+Al_4(Ca,Ce)+Al_{11}(Ce,Ca)_3]$. Более дисперсная эвтектика, которая занимает 1/5 части образца, тоже является тройной эвтектикой $[(Al)+Al_4(Ca,Ce)+Al_3Ni]$. По данным МРСА в ней находится немного церия, но, скорее всего, это церий, растворенный в фазе Al_4Ca . Четверной алюминиевый сплав состава 6% Ca, 2% Ce и 3% Ni полностью эвтектический, эвтектика содержит по данным МРСА примерно 7%Ca, 4%Ni и 2,5%Ce. Сплав 6 из таблицы 3.4 состава 3% Ca, 4% Ce и 2% Ni идентичен по структуре сплаву 4 состава 4% Ca, 4,5% Ce и 1,7% Ni. Он имеет тонкую доэвтектическую структуру с двумя видами тройных эвтектик - $[(Al)+Al_4(Ca,Ce)+Al_{11}(Ce,Ca)_3]$ и $[(Al)+Al_4(Ca,Ce)+Al_3Ni]$.

Исходя из полученных данных, было предложено строение проекции поверхности ликвидус, согласующееся с условиями проведённых экспериментов (рис. 3.15а) и распределение фаз в твёрдом состоянии для четверной алюминиевой диаграммы с Ca, Ce и Ni (рис. 3.15б)

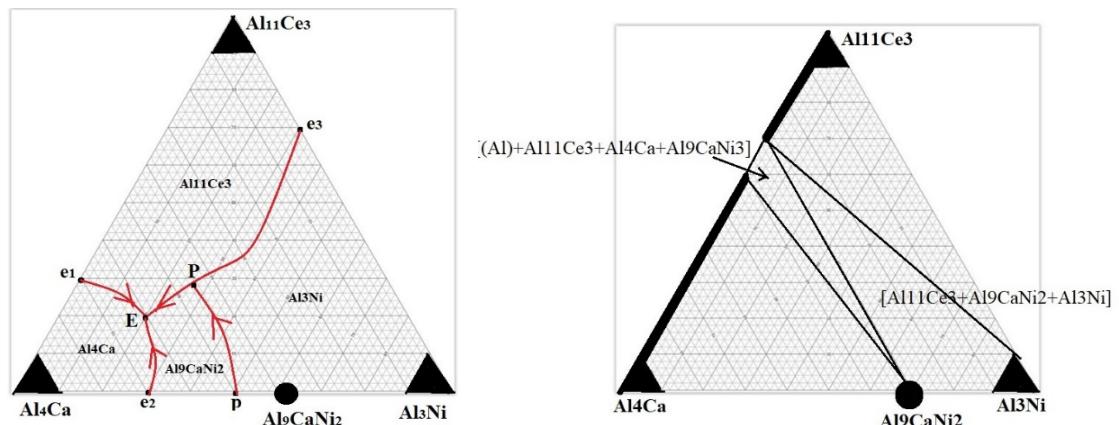


Рисунок 3.15 – а – Предполагаемое схематичное изображение поверхности ликвидус при 6%Ca в системе Al-Ca-Ce-Ni; б – предположительная схема распределения фаз в твёрдом состоянии в системе Al-Ca-Ce-Ni

С практической стороны интерес представляет четверной алюминиевый сплав состава 6% Ca, 2% Ce и 3% Ni, который по расчёту попадает в область первичной кристаллизации никелевой фазы (рис.3.10в). Расчёт неравновесной кристаллизации в программе Thermo-Calc данного сплава представлен на рис. 3.16. По данным эксперимента

его структура оказалась полностью эвтектической, без первичных кристаллов (рис. 3.17а,б). Затем этот сплав был ещё раз переплавлен, чтобы подвергнуться медленному охлаждению вместе с печью. На рисунке 3.17в показана структура сплава Al-6Ca-2Ce-3Ni при небольшой скорости кристаллизации. В структуре сплава находится довольно много светлых равноосных кристаллов. С помощью МРСА эти кристаллы были исследованы, и их состав можно описать как соединение Al_9Ni_2Ca (табл. 3.5). В нём происходит растворение малого количества церия, но из эвтектикообразующих элементов ни один не растворяется в (Al) [171, 172, 87].

Как видно из расчётов (табл.3.4), несмотря на наличие четверной эвтектики, количество эвтектических интерметаллидов в сплаве, близком по составу к эвтектическому (Al-4Ca-4,5Ce-1,7Ni) в сумме не более, чем 32 масс. %. Слиток сплава Al-6Ca-3Ni-2Ce, полученный при охлаждении в графите, демонстрирует очень тонкую и почти полностью эвтектическую структуру со значительной долей интерметаллидов (около 35 масс. %), что коррелирует с расчётыми данными, и может быть рассмотрен, как перспективный состав в системе Al-Ca-Ce-Ni для создания новых теплостойких «естественных композитов» [171, 172, 87].

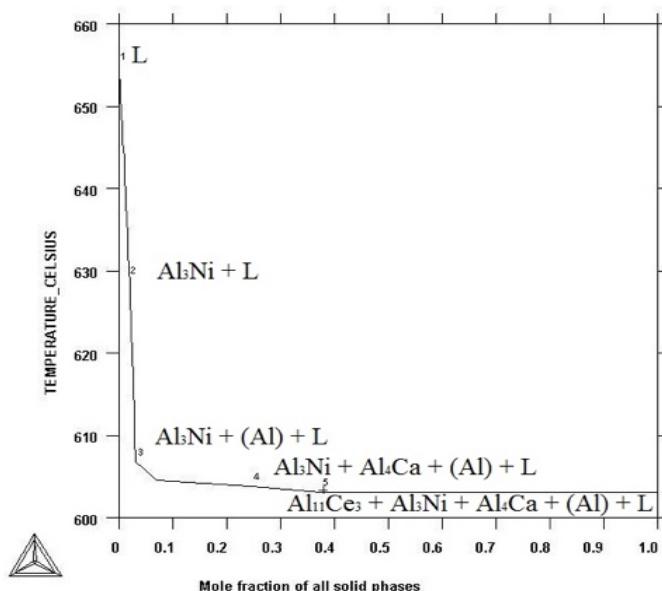


Рисунок 3.16 – Данные по кристаллизации по модели Scheil- Gulliver (неравновесная кристаллизация) сплава Al-6Ca-2Ce-3Ni

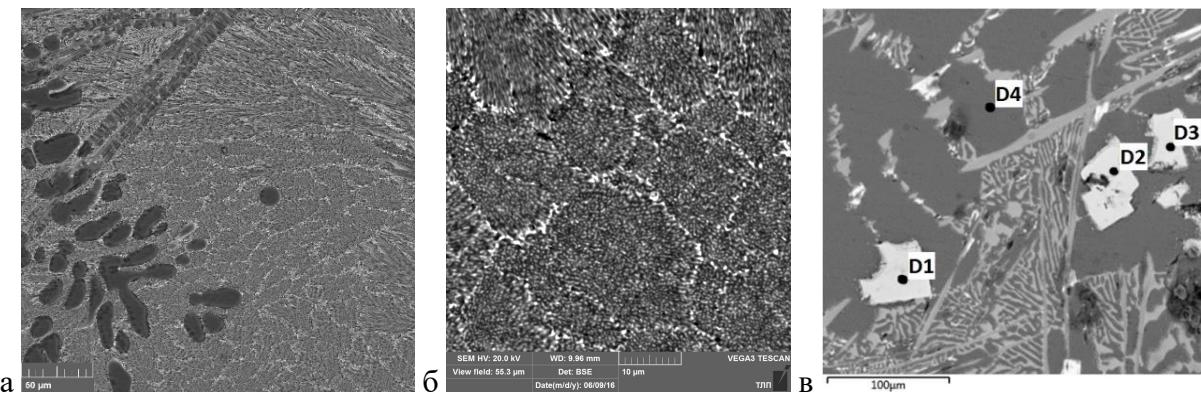


Рисунок 3.17 – Микроструктура сплава Al-6Ca-2Ce-3Ni: а – графит, скорость кристаллизации $10\text{ }^{\circ}\text{C/c}$, $\times 1000$; б – графит, скорость кристаллизации $10\text{ }^{\circ}\text{C/c}$, $\times 5000$; в – охлаждение с печью, скорость охлаждения $0,1\text{ }^{\circ}\text{C/c}$ [171, 172, 87]

Таблица 3.5 – Данные по составу отдельных составляющих сплава Al-6Ca-2Ce-3Ni, показанных на рис. 3.17в, % ат.

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

Также для исследования свойств был выбран сплав состава Al-3Ca-4Ce-2Ni, согласно расчёту (табл.3.4) попадающий в область первичной кристаллизации (Al). По данным эксперимента его структура оказалась доэвтектической с участками первичных дендритов (Al) (рис.3.18) и небольшого количества эвтектики (предположительно на фото можно увидеть 2 эвтектики, что подтверждено МРСА анализом). Данный состав также может быть рассмотрен, как перспективный.

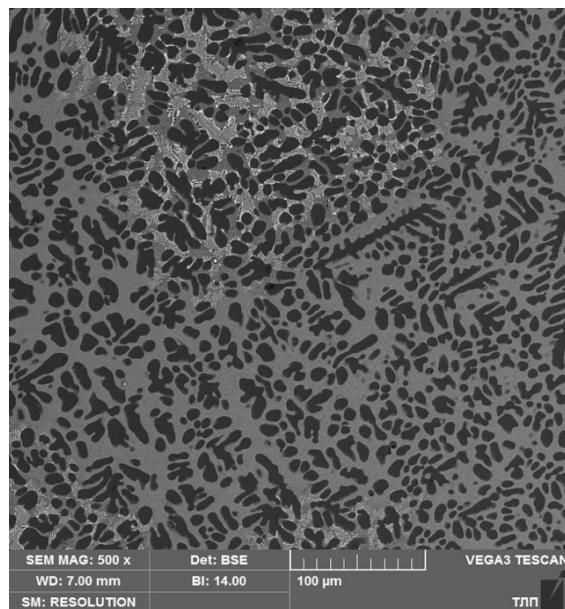


Рисунок 3.18 – Микроструктура сплава Al-3Ca-4Ce-2Ni в литом состоянии, СЭМ

3.3. Сплавы системы Al-Ca-Ce-Zn

Поскольку в последние годы заметно вырос интерес к церию, как перспективной добавке в алюминиевых сплавах, повышающей теплостойкость, то возник интерес к исследованию диаграмм состояния Al-Ce-X (где X – это как традиционные легирующие элементы – медь, магний и цинк, так и новые, например, кальций). В исследовании [173] было установлено, что цинк в системе Al-Ca-Zn растворяется в фазе Al_4Ca , заметно повышая её прочность и пластичность. Изучение литературы показало, что всесторонне система Al-Ce-Zn ранее исследована не была. Исходя из изоморфности фаз Al_4Ca и $Al_{11}Ce_3$ можно предположить, что цинк может растворяться в последней, а значит, влиять на её свойства в сплавах типа «естественные композиты». Тем более, не была исследована четверная система Al-Ca-Ce-Zn, которая также интересна с точки зрения создания высокотехнологичных теплостойких «естественных композитов». Поэтому в данной части работы исследуются сплавы вышеназванных систем легирования.

Система Al-Ce-Zn

Для тройной системы алюминиевых сплавов с добавками Ce и Zn при помощи ПО Thermo-Calc (база данных TCAL4 для расчёта) построена расчётная проекция поверхности и нанесена граница фазовых областей, построенная экспериментально (рис. 3.19).

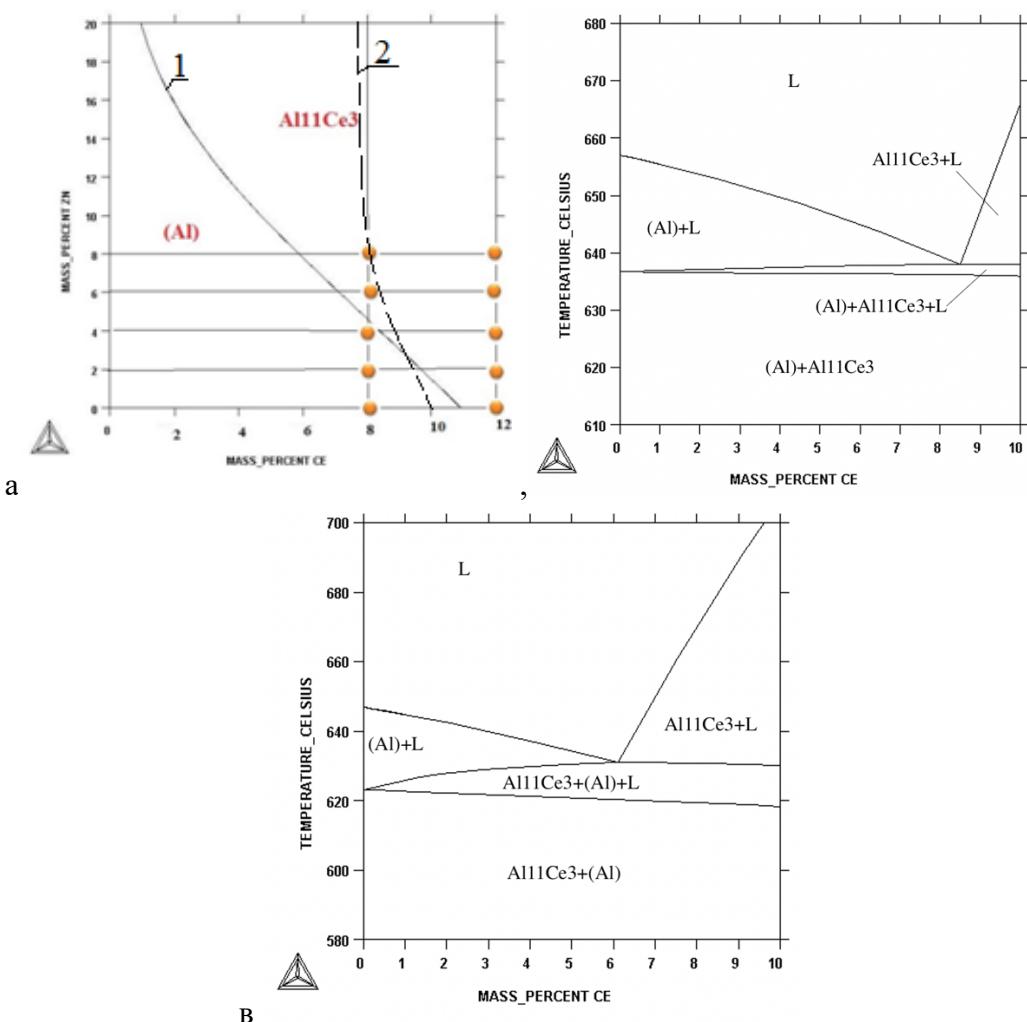


Рисунок 3.19 – Поверхность ликвидус системы Al-Ce-Zn в алюминиевом углу:

1 – межфазная граница (расчёт), 2 – межфазная граница (эксперимент); политермические разрезы системы Al-Ce-Zn при: а – 2%Zn; б – 8%Zn

Также, используя ПО Thermo-Calc, были произведены расчёты критических температур и фазового состава для данной системы (табл. 3.6) и построены графики неравновесной кристаллизации данных сплавов по модели Sheil-Gulliver (рис. 3.20).

Таблица 3.6 – Фазовый состав при 20 °C и критические температуры сплавов системы Al-Ce-Zn

№	Сплав	t_L	t_S	Δt	Фазовый состав при 20 °C, масс.%		
					(Al)	Al ₄ Ce	(Zn)
1	Al-8Ce-2Zn	640	625	15	85	13,6	0,99
2	Al-8Ce-4Zn	655	595	60	83,3	13,6	3,1
3	Al-8Ce-8Zn	669	519	50	79,0	13,6	7,4
4	Al-12Ce-2Zn	700	625	75	78,5	20,5	1,0
5	Al-12Ce-4Zn	715	590	125	76,4	20,5	3,1

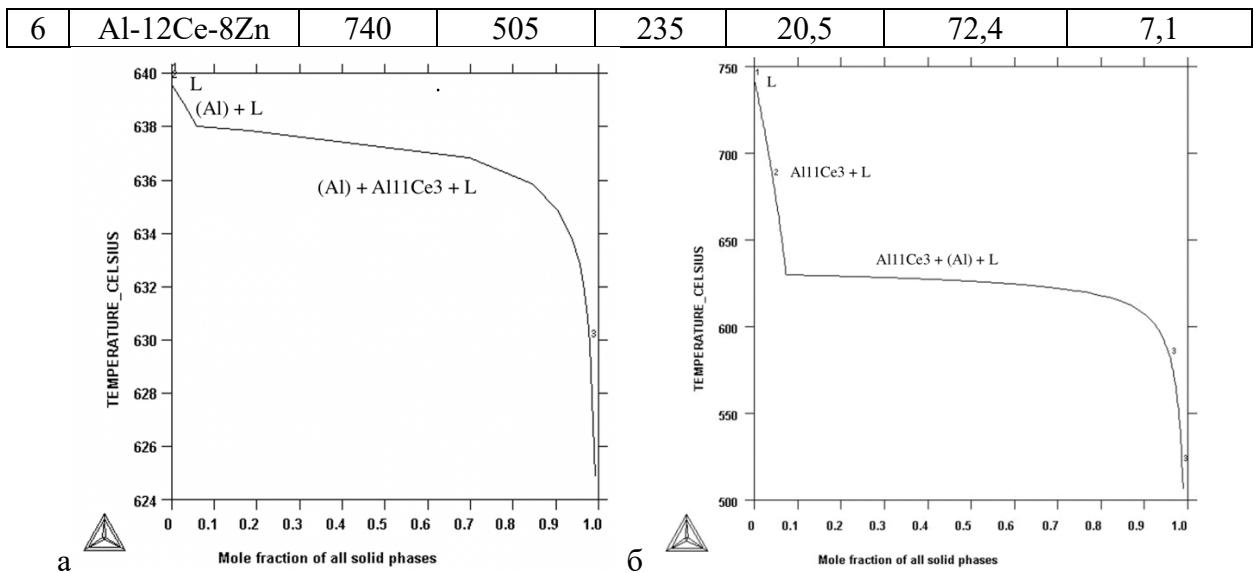


Рисунок 3.20 – Данные по кристаллизации по модели Scheil- Gulliver (неравновесная кристаллизация) сплава Al-Ce-Zn при: а – 8% Ce, 2% Zn; б – 12% Ce, 8% Zn

Изучение строения микроструктуры тройных сплавов Al-Ce-Zn демонстрирует следующее: частицы Al_4Ce ($\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$) при 8% Ce возникают только тогда, когда содержание цинка $>8\%$, но расчётные данные говорят о том, что эти частицы должны возникнуть уже при содержании Zn 4% (рис.3.21). Значит, что при скорости кристаллизации 10 К/с, как в эксперименте, область существования (Al) становится шире.

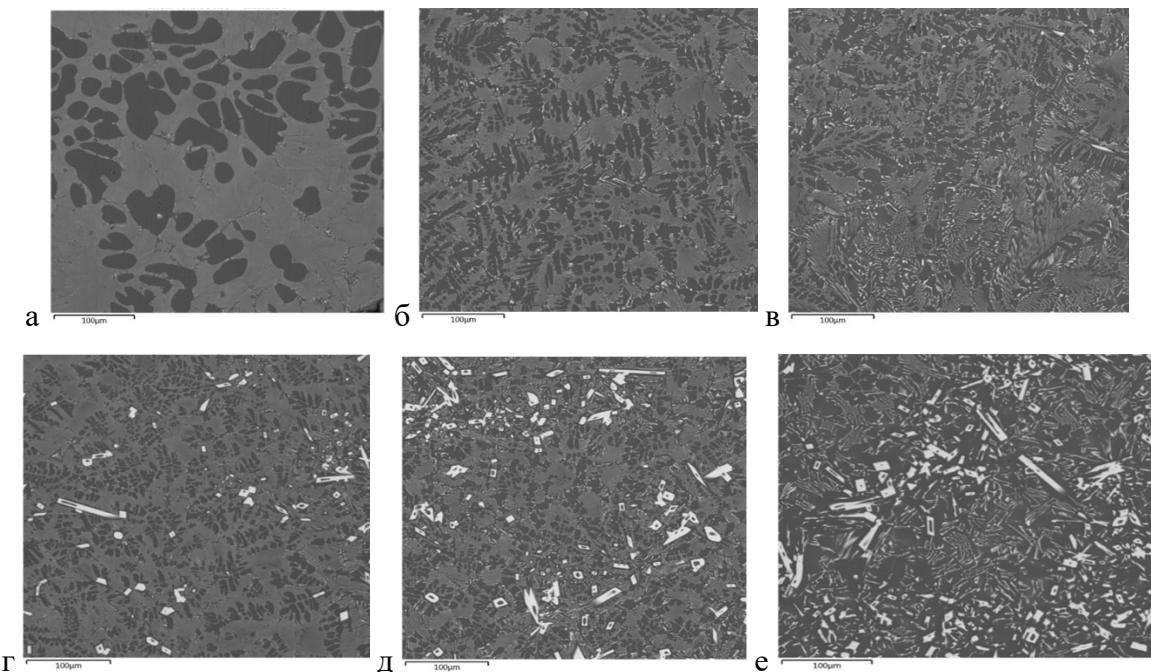


Рисунок 3.21 – Микроструктура тройных сплавов Al-Ce-Zn: а – 8% Ce, 2% Zn, б – 8% Ce, 4% Zn, в – 8% Ce, 8% Zn, г – 12% Ce, 2% Zn, д – 12% Ce, 4% Zn, е – 12% Ce, 8% Zn

Согласно МРСА, в первичных кристаллах Al_4Ce ($Al_{11}Ce_3$) тройных сплавов Al - Ce - Zn растворяется цинк. Повышенное содержание Zn в сплавах от 2 до 8%, повышается его содержание в первичных кристаллах приблизительно от 2 до 7 ат. % (табл. 3.7).

Таблица 3.7 – Химический состав эвтектики и первичных кристаллов в заэвтектических сплавах системы Al - Ce - Zn

№	Сплав	Состав эвтектики [(Al)+(Al,Zn) ₁₁ Ce ₃]			Состав первичных кристаллов (Al,Zn) ₁₁ Ce ₃		
		Al	Ce	Zn	Al	Ce	Zn
1	Al-12Ce-8Zn	wt%	94,80	0,26	4,94	37,07	54,01
		at%	97,84	0,05	2,10	72,48	20,33
2	Al-12Ce-4Zn	wt %	86,75	10,07	3,18	37,98	56,45
		at %	96,39	2,15	1,46	74,25	21,25
3	Al-12Ce-2Zn	wt %	85,26	12,30	2,44	39,93	56,72
		at %	96,19	2,67	1,13	76,45	20,91
							2,64

Твёрдость тройных сплавов системы Al - Ce - Zn в области исследования практически не изменяется (табл. 3.8).

Таблица 3.8 – Данные по твёрдости сплавов системы Al - Ce - Zn в литом состоянии

№	Сплав	Твёрдость, HV
1	Al-8Ce-2Zn	43,1
2	Al-8Ce-4Zn	46,7
3	Al-8Ce-8Zn	49,0
4	Al-12Ce-2Zn	56,7
5	Al-12Ce-4Zn	48,2
6	Al-12Ce-8Zn	49,6

Система Al - Ca - Ce - Zn

Для четверной системы алюминиевых сплавов с добавками Ca , Ce и Zn при помощи ПО Thermo-Calc были построены кривые неравновесной кристаллизации по модели Scheil–Gulliver (рис. 3.22).

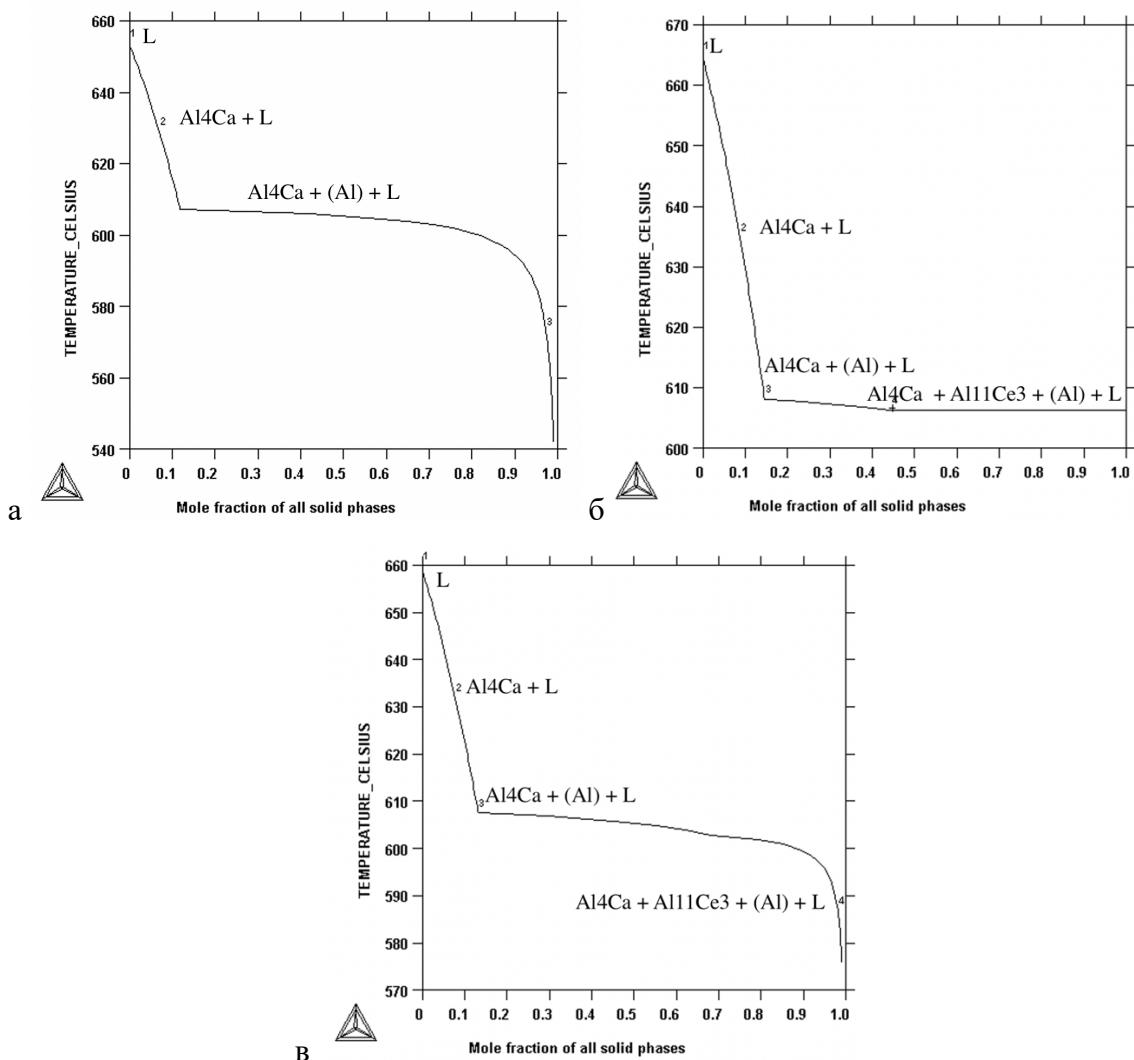


Рисунок 3.22 – Данные по кристаллизации сплавов по модели Scheil- Gulliver (неравновесная кристаллизация): а – Al-10Ca-2Zn; б – Al-10Ca-2Ce; в – Al-10Ca-1Zn-1Ce

Расчёты поверхности ликвидус четверной системы Al-Ca-Zn-Ce представлены на рисунке 3.23. Красным цветом отмечен сплав предположительно перспективного состава, попадающий в область кристаллизации тройной эвтектики $[(Al) + Al_4Ca + Al_{11}Ce_3]$.

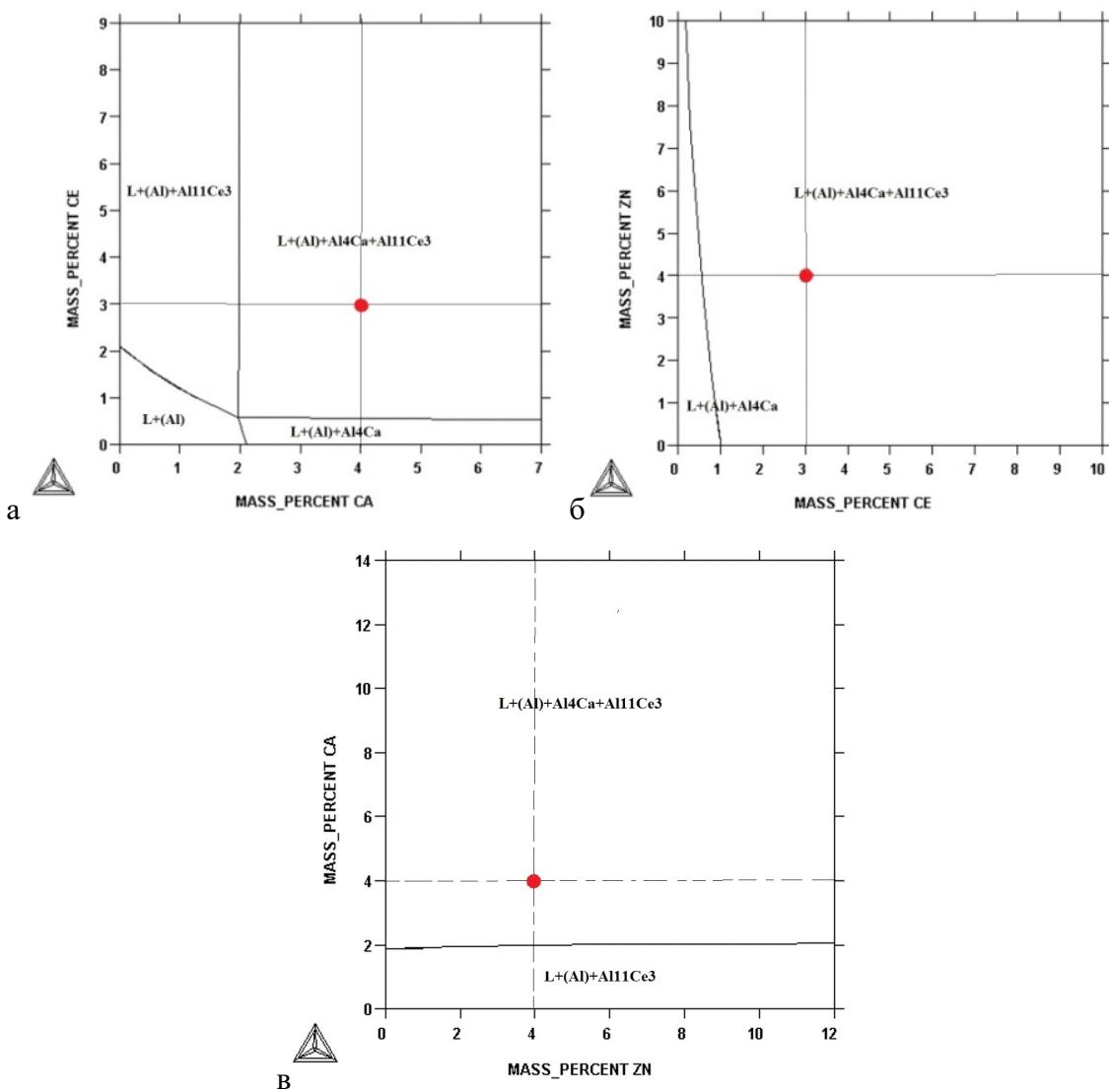


Рисунок 3.23 – Проекция поверхности ликвидус системы Al-Ca-Ce-Zn (расчёт): а – при 4%Zn; б – при 4%Ca; в – при 3%Ce

Структура в литом состоянии всех исследованных сплавов Al-Ca-Zn-Ce, содержащих 10% Ca, заэвтектическая (рис. 3.24), содержащая первичные кристаллы Al₄Ca и довольно дисперсную эвтектическую составляющую [(Al)+Al₄Ca]. Состав эвтектики с помощью МРСА идентифицируется, как показано в таблице 3.9.

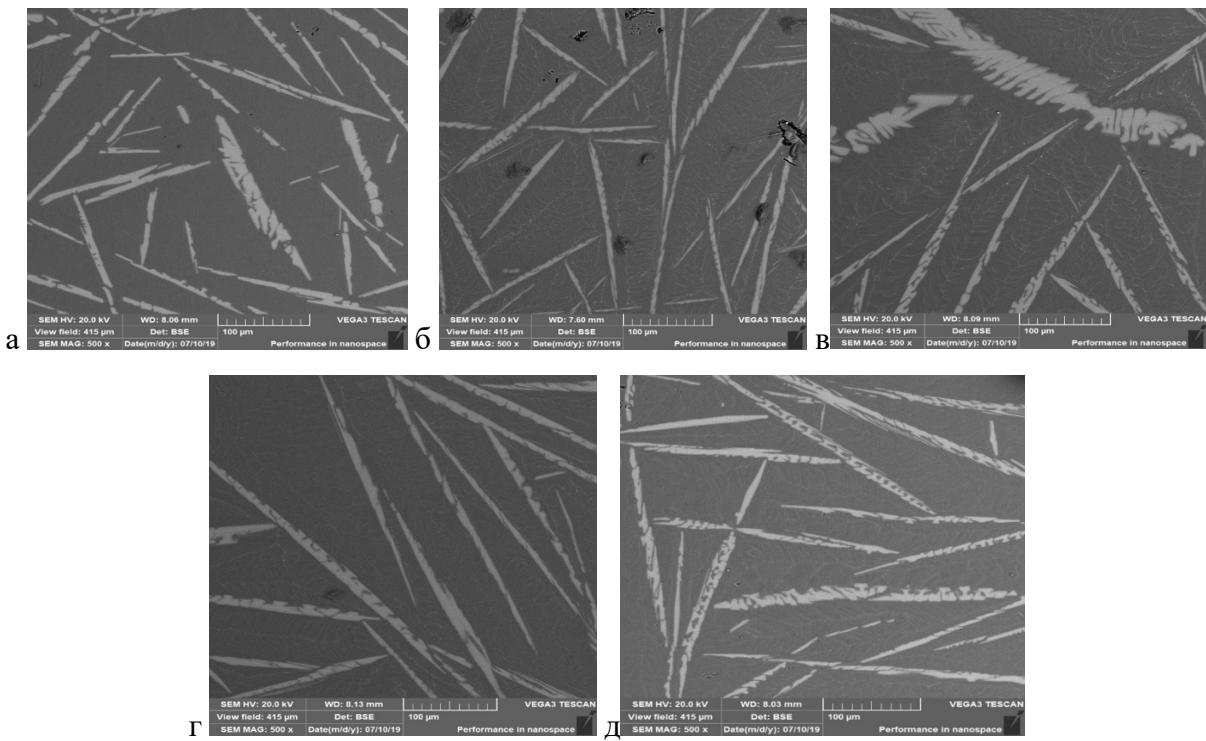


Рисунок 3.24 – Микроструктура сплавов, СЭМ: а – Al-10Ca-2Zn, б – Al-10Ca-2Ce, в – Al-10Ca-1Zn-1Ce, г - Al-10Ca-0,5Zn-1,5Ce, д - Al-10Ca-1,5Zn-0,5Ce

Таблица 3.9 – Химический состав эвтектики и первичных кристаллов в экспериментальных сплавах

№	Сплав	Состав эвтектики [(Al)+(Al,Zn) ₄ (Ca,Ce)]				Состав первичных кристаллов (Al,Zn) ₄ (Ca,Ce)				
		Al	Ca	Ce	Zn	Al	Ca	Ce	Zn	
1	Al-10Ca-0,5Zn-1,5Ce	wt%	90,90	7,09	1,69	0,32	69,71	24,96	3,05	2,82
		at%	94,56	4,96	0,34	0,14	79,18	19,09	0,67	1,07
2	Al-10Ca-1,5Zn-0,5Ce	wt %	91,74	6,52	0,70	1,04	67,56	24,99	1,42	6,04
		at %	94,87	4,54	0,14	0,44	77,52	19,30	0,31	2,86
3	Al-10Ca-1Zn-1Ce	wt %	91,55	6,72	1,06	0,67	68,91	24,77	1,85	4,47
		at %	94,81	4,69	0,21	0,29	78,50	19,00	0,40	2,10
4	Al-10Ca-2Zn	wt%	91,90	7,06	-	1,04	67,51	25,49	-	7,00
		at%	94,66	4,90	-	0,44	77,10	19,60	-	3,30
5	Al-10Ca-2Ce	wt%	91,48	6,86	1,66	-	71,59	24,67	3,74	-
		at%	94,86	4,79	0,35	-	80,41	18,66	0,94	-

Для установления растворимости цинка и церия в первичных кристаллах системы Al-Ca-Ce-Zn помочью МРСА был исследован их состав (табл. 3.9). Согласно анализу, растворимость Zn и Ce в частицах Al₄Ca повышается с повышением концентрации Zn и Ce соответственно (рис.3.25). Согласно работе [173], цинк в кристаллах Al₄Ca может заменять атомы алюминия, образуя соединение (Al,Zn)₄Ca. Атомы церия могут таким же образом

заменять атомы кальция, образуя соединение $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{Ce})$. Поэтому в сплавах четверной системы Al-Ca-Ce-Zn в первичных кристаллах идёт замена атомов алюминия атомами цинка в кристаллах Al_4Ca и формируется соединение $(\text{Al},\text{Zn})_4\text{Ca}$, а атомы кальция заменяются на атомы церия и формируют соединение $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{Ce})$.

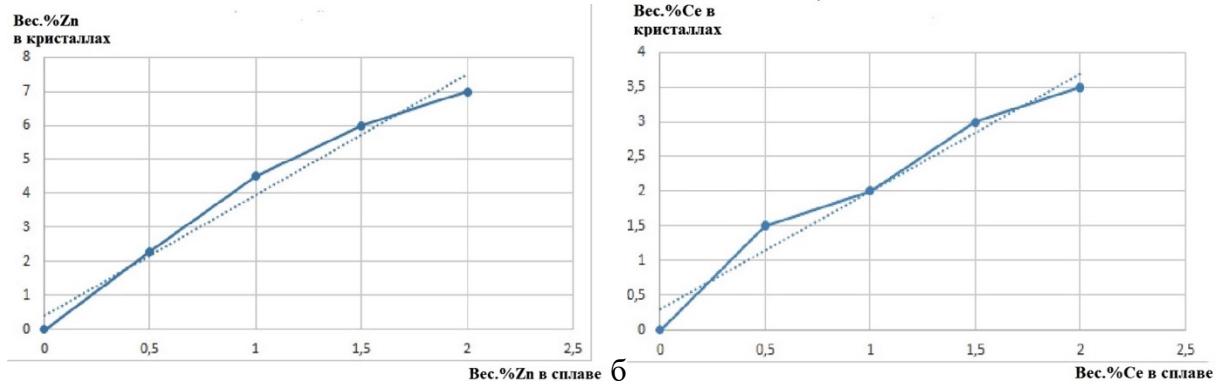


Рисунок 3.25 – Зависимость растворимости элементов в кристаллах Al_4Ca при различном содержании их в сплаве: а – Zn, вес.%; б – Ce, вес.%

Исходя из полученных данных, представляется перспективным состав сплава Al-4Ca-3Ce-4Zn (рис. 3.26). В нём, с одной стороны, достаточно высока доля эвтектики, которая может обеспечить на высоком уровне литейные свойства, и, с другой стороны, значительное количество алюминиевого твёрдого раствора, что может обеспечить высокую технологичность в процессе деформационной обработки. Его структура в литом состоянии доэвтектическая, размер дендритов алюминиевого твёрдого раствора не более 5–10 мкм в поперечном сечении, также присутствует высокодисперсная эвтектика. Согласно данным МРСА, в эвтектике содержится около 4,5 вес.% Ca, 5,5 вес.% Zn, 4,8 вес.% Ce, в (Al) – около 1,8–2 вес.% Zn.

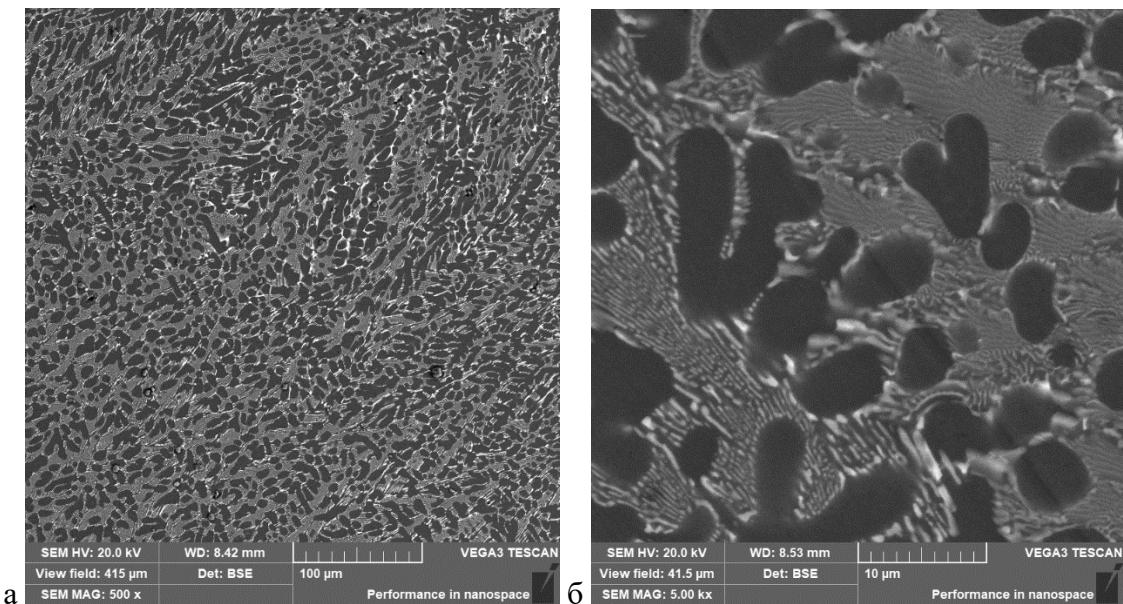


Рисунок 3.26 – Микроструктура в литом состоянии четверного сплава Al-4Ca-3Ce-4Zn, СЭМ: а – x500; б – x5000

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Основываясь на расчётных и экспериментальных методах, были проанализированы сплавы системы Al-Ca-Ce в области алюминиевого угла. С помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии исследована структура экспериментальных сплавов, с помощью микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) и рентгенофазного анализа (РФА) исследованы первичные кристаллы. Показано, что в фазе Al₄Ca растворяется некоторое количество церия, а в кристаллах Al₄Ce (Al₁₁Ce₃) растворяется кальций.
2. С помощью расчётов и экспериментов в системе Al-Ca-Ce установлена температура тройного эвтектического превращения L→Al+Al₄(Ca,Ce)+Al₁₁(Ce,Ca)₃, которая соответствует 610-611°C.
3. Установлено, что микротвёрдость первичных кристаллов и эвтектик растёт при растворении церия в кристаллах Al₄(Ca,Ce) и уменьшается при растворении кальция в кристаллах Al₁₁(Ce,Ca)₃. Было установлено, что твёрдость сплава зависит, в большей степени, от доли интерметаллидных соединений в его структуре, чем от твёрдости самих интерметаллидных соединений.
4. В результате расчётных и экспериментальных исследований предложены предположительные схемы элементов диаграммы Al-Ca-Ce-Ni в области

алюминиевого угла. Была определена взаимная растворимость элементов: в системе Al-Ca-Ce-Ni. Подтверждено наличие в системе Al-Ca-Ce-Ni тройного соединения Al_9Ni_2Ca , которое не учитывается при расчёте в системе Thermo-Calc.

5. Впервые исследована система Al-Ca-Ce-Zn и ее подсистема Al-Ce-Zn. Расчётные и экспериментальные методы позволили уточнить положение границ фазовых областей в системе Al-Ce-Zn, в системе Al-Ca-Ce-Zn установлено, что цинк растворяется в кристаллах Al_4Ca и $Al_{11}Ce_3$ с образованием соединений $(Al,Zn)_4Ca$ и $(Al,Zn)_{11}Ce_3$; церий растворяется в фазе Al_4Ca , а кальций в $Al_{11}Ce_3$, заменяя друг друга. Следовательно, в четверной системе Al-Ca-Ce-Zn находятся соединения с взаимной растворимостью компонентов: $(Al,Zn)_4(Ca,Ce)$ и $(Al,Zn)_{11}(Ce,Ca)_3$.
6. На основании проведённого анализа были установлена область перспективных составов для создания литейных сплавов: от 4–6,5% Ca и 1,5–4% Ce и выбраны сплавы Al-5Ca-3Ce, Al-3Ca-4Ce-2Ni, Al-6Ca-2Ce-3Ni и Al-4Ca-3Ce-4Zn, которые являются перспективными «естественными композитами».

4. УПРОЧНЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЫ В СПЛАВАХ СИСТЕМ Al-Ca-Ce, Al-Ca-Ce-Ni

В результате проведенных ранее исследований, в системах Al-Ca-Ce, Al-Ca-Ce-Zn и Al-Ca-Ce-Ni были выбраны концентрационные области существования перспективных литейных и деформируемых «естественных композитов». Выбранные сплавы имеют средний уровень прочностных свойств, но их можно повысить добавлением дополнительных легирующих элементов для упрочнения алюминиевого твёрдого раствора. Как известно, традиционными упрочнителями в алюминиевых сплавах являются Zn, Mg и Cu. Упрочнение может быть достигнуто после закалки и старения. [32]. Однако в исследованиях [1,2] было установлено, что алюминиевые сплавы с кальцием могут упрочняться такими элементами, как Mn, Zr и Sc без использования операции закалки в процессе непродолжительного отжига. Эти элементы формируют пересыщенные твёрдые растворы в процессе кристаллизации алюминиевого расплава, а затем выделяются при отжиге в виде наноразмерных дисперсионных фаз типа L₁2, заметно упрочняющих сплав. В данной работе рассматриваются именно такие легирующие элементы, поскольку упрочнение без закалки может быть более экономичным.

4.1. Сплавы системы Al-Ca-Ce + (Mn, Zr, Sc)

Выбранные экспериментальные композиции, критические точки и фазовый состав при комнатной температуре показаны в таблице 4.1.

Таблица 4.1. – Расчётные данные по критическим точкам и фазовому составу экспериментальных сплавов при температуре 20 °C

№	Сплав	t _L	t _S	Δt	Фазовый состав, % масс., при температуре 20 °C					
					(Al)	Al ₄ Ca	Al ₁₁ Ce ₃	Al ₁₂ Mn	Al ₃ Zr	Al ₃ Sc
1	Al-3Ca-3Ce-1Mn	634,2	592,4	41,8	76,90	11,08	5,12	6,89	-	-
2	Al-4Ca-4Ce-1Mn-0,2Zr	768,0	606,5	161,5	71,13	14,77	6,82	6,89	0,39	-
3	Al-4Ca-2Ce-0,3Zr	795,0	606,5	188,5	81,25	14,77	3,41	-	0,57	-
4	Al-4Ca-2Ce-0,3Mn-0,3Zr	795,0	606,5	188,5	79,37	14,77	3,41	2,07	0,38	-
5	Al-1,5Ca-0,2Zr (Al-2Ca-0,5Zr)	735,0	611,3	123,7	94,08	5,54	-	-	0,38	-
6	Al-0,5Ce-0,2Zr (Al-2Ce-0,5Zr)	723,0	640,5	82,5	98,77	-	0,85	-	0,38	-
7	Al-1Ca-1Ce-0,3Sc	653,6	597,4	56,2	93,76	3,69	1,71	-	-	0,84
8	Al-1Ca-1Ce-0,2Zr-0,1Sc	737,0	606,5	130,5	93,95	3,69	1,71	-	3,77	0,28

Литейные композиции

Для исследования были выбраны доэвтектические композиции, в которых количество церия и кальция подбирали на основе анализа расчётных кривых неравновесной кристаллизации так, чтобы в структуре было достаточное количество (Al) и не слишком увеличивался интервал кристаллизации. Таким условиям удовлетворяют сплавы, содержащие от 3 до 5%Са и от 3 до 5%Се. Сплавы дополнительно легировали марганцем, цирконием и скандием. Марганец является как эвтектикообразующим элементом, так и в значительном количестве растворяется в алюминии. Цирконий, скандий и хром находятся только в алюминиевом твёрдом растворе (Al).

Микроструктура четверного сплава Al-3Ca-3Ce-1Mn в литом состоянии показана на рис. 4.1. В ней присутствуют дендриты (Al) и эвтектическая составляющая, которая более дисперсна, чем у силуминов типа АК7пч. Если сравнить структуру этого четверного сплава с тройным доэвтектическим алюминиевым сплавом с добавками Са и Се, то новые структурные компоненты в нём не обнаружены. Сплав Al-3Ca-3Ce-1Mn в своей структуре содержит около 25 масс.% интерметаллидов.

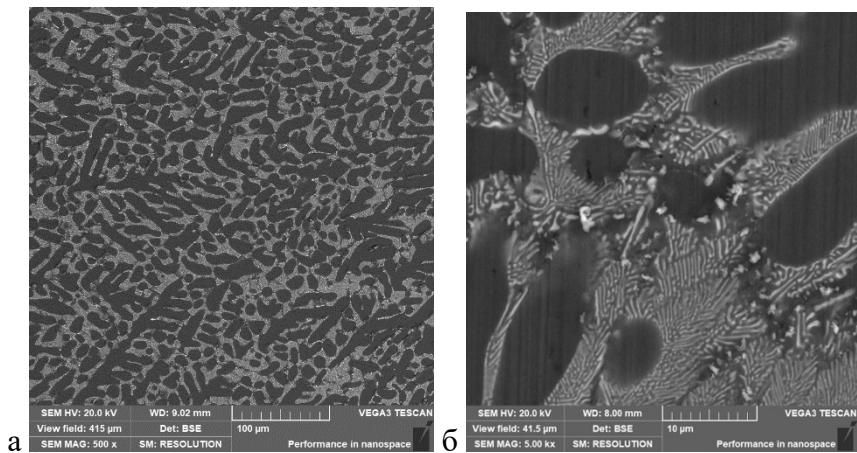


Рисунок 4.1 – Структура сплава Al-3Ca-3Ce-1Mn в литом состоянии, СЭМ:

а – увеличение x200, б – увеличение x5000

Марганец растворён и в алюминиевом твёрдом растворе, и в эвтектике (рис. 4.2). Легирование этим элементом может дополнительно упрочнить алюминиево-кальциевые сплавы. В таблице 4.2 даны значения твердости и УЭП исследованных сплавов, откуда видно, что марганец уже в литом состоянии обеспечивает твёрдорастворное упрочнение.

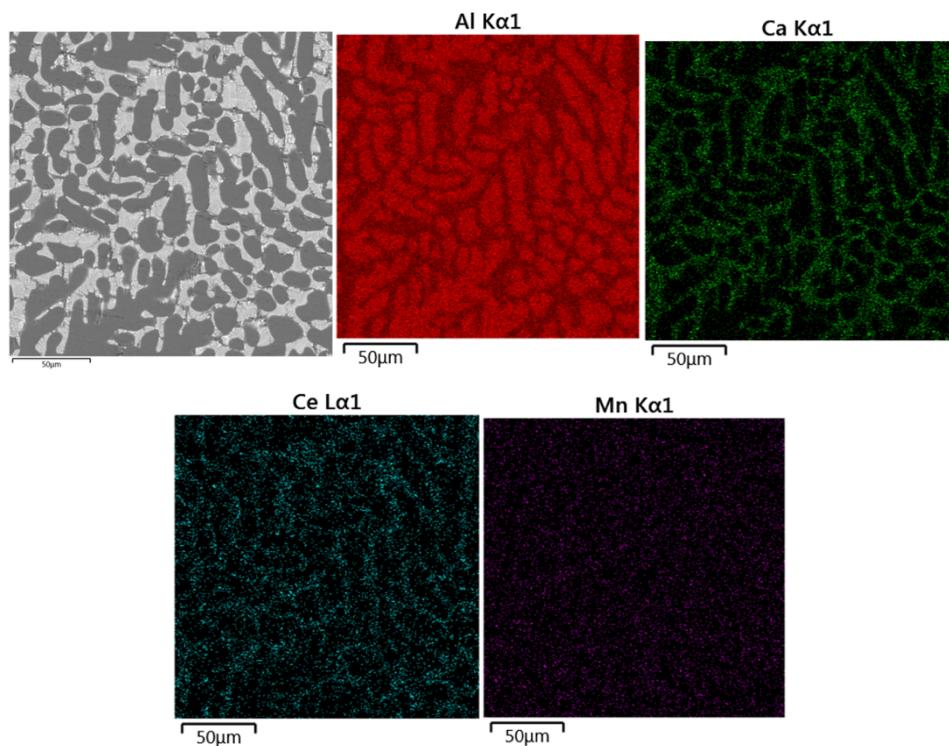


Рисунок 4.2 – Распределения элементов в сплаве Al-3Ca-3Ce-1Mn

Таблица 4.2 – Данные по твёрдости и УЭП сплавов системы Al-Ca-Ce (-Mn, -Zr) в литом состоянии

№	Сплав	Твёрдость, HV	УЭП, МСм/м
2	Al-3Ca-3Ce-1Mn	61,50	12,48
3	Al-4Ca-4Ce-1Mn-0,2Zr	68,20	10,56
4	Al-4Ca-2Ce-0,3Mn-0,3Zr	52,04	15,04
5	Al-4Ca-2Ce-0,3Zr	56,08	20,07

Исследование сплава с добавкой циркония Al-4Ca-4Ce-1Mn-0,2Zr в литом состоянии показало, что также, как и в четверном сплаве, его структура доэвтектическая, но с меньшей долей дендритов алюминиевого твёрдого раствора, и с большим – эвтектической составляющей (рис.4.3). Сплав Al-4Ca-4Ce-1Mn-0,2Zr в своей структуре содержит около 30 масс.% интерметаллидов.

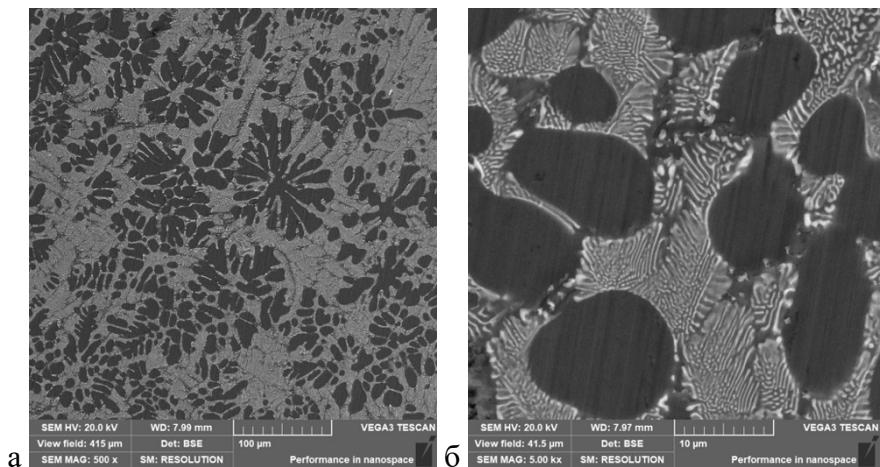


Рисунок 4.3 – Структура сплава Al-4Ca-4Ce-1Mn-0,2Zr в литом состоянии, СЭМ:
а – увеличение x200, б – увеличение x5000

Марганец и цирконий распределены равномерно по двум составляющим: алюминиевому твёрдому раствору и эвтектике (рис. 4.4), следовательно, в сплаве возможно упрочнение по сравнению с базовым тройным сплавом.

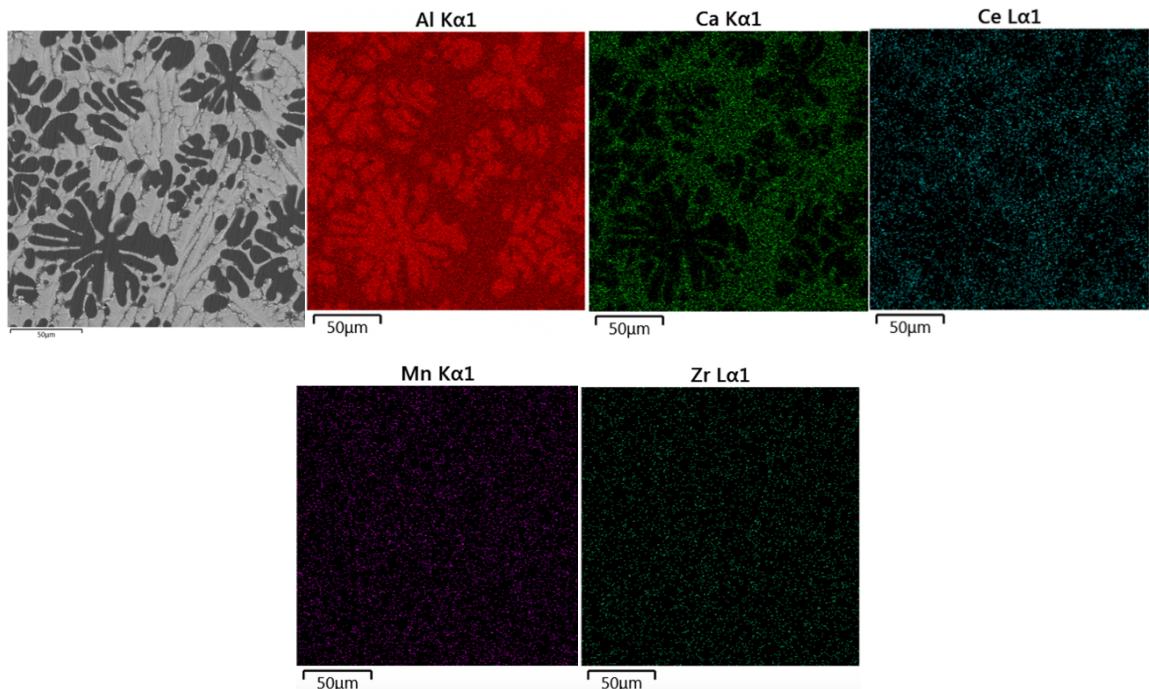


Рисунок 4.4 – Распределение элементов в сплаве Al-4Ca-4Ce-1Mn-0,2Zr

Сплавы Al-4Ca-2Ce-0,3Zr и Al-4Ca-2Ce-0,3Mn-0,3Zr с небольшими добавками марганца и циркония и соотношением кальция к церию 2:1 в литом состоянии имеют более тонкую структуру, чем сплавы с соотношением кальция и церия 1:1 (рис. 4.5). По-видимому, они попадают в область тройной эвтектики $[(Al)+Al_4Ca+Al_{11}Ce_3]$, а два

предыдущих сплава (рис. 4.2, 4.3) содержат значительную долю двойных эвтектик. Сплавы Al-4Ca-2Ce-0,3Zr и Al-4Ca-2Ce-0,3Mn-0,3Zr содержат около 20 масс.% интерметаллидов, что меньше приблизительно на 10 %, чем в сплаве Al-4Ca-4Ce-1Mn-0,2Zr. По данным МРСА в (Al) сплава Al-4Ca-2Ce-0,3Zr содержится около 0,5% Zr, что заметно превосходит расчётную концентрацию. Причем, в структуре сплава не обнаружены первичные кристаллы фазы Al_3Zr . В сплаве Al-4Ca-2Ce-0,3Mn-0,3Zr в (Al) МРСА выявил еще больше циркония – около 0,65%, весь марганец в количестве 0,3% входит в алюминиевый твёрдый раствор. Возможно, это связано с неравномерным распределением циркония в алюминиевых дендритах, поскольку известно, что его скорость диффузии в алюминии мала. Значения твёрдости и электропроводности сплавов даны выше в таблице 4.2.

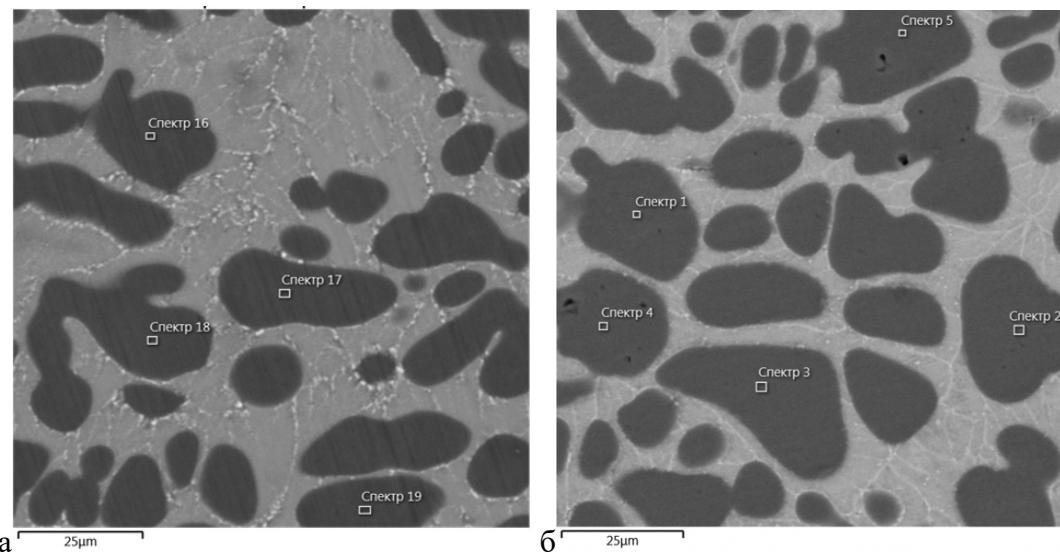


Рисунок 4.5 – Структура сплавов Al-4Ca-2Ce-0,3Zr (а) и Al-4Ca-2Ce-0,3Mn-0,3Zr (б) в литом состоянии, СЭМ

Все сплавы были подвержены отжигу при температурах 300°C-500°C с интервалом в 50 °C в течение 3 часов. Результаты в виде зависимостей твёрдости (HV) и УЭП от температуры отжига продемонстрированы на рисунках 4.6–4.7.

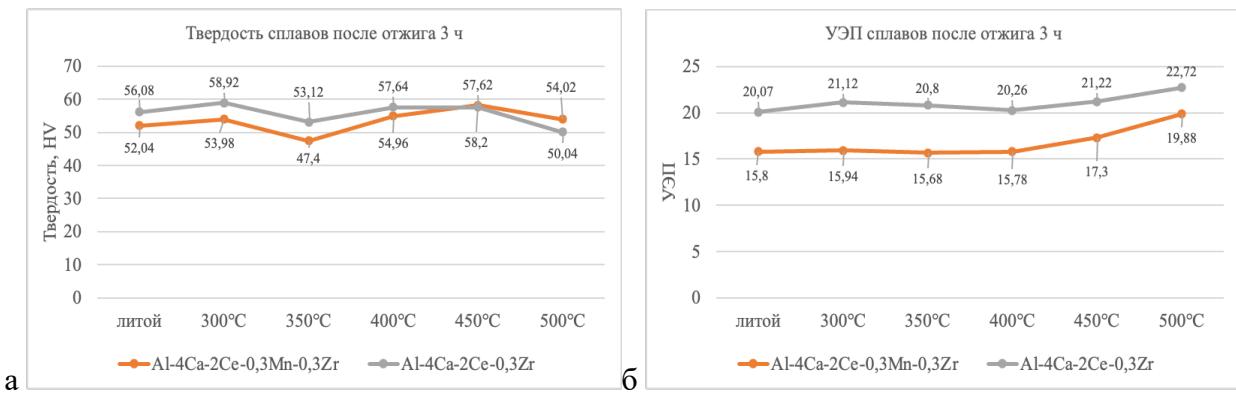


Рисунок 4.6 – Зависимости в сплавах Al-4Ca-2Ce-0,3Mn-0,3Zr и Al-4Ca-2Ce-0,3Zr от температуры отжига, выдержка 3 ч: а – твёрдость, б – удельная электропроводность

Результаты показали практически полное отсутствие упрочнения в сплавах с высокой долей эвтектики. Более того, вместо упрочнения при температуре 350°C, на графиках в этом месте наблюдается разупрочнение. Возможно, это связано со значительной неравномерностью распределения циркония, а значит, и неравномерностью выделения упрочняющих дисперсионных частиц Al_3Zr . В то же время выдвинуто предположение, что снижение упрочнения влияет добавка церия, поскольку в алюминиево-кальциевых сплавах легирование цирконием приводило к значительному упрочнению при отжиге [1, 2]. Поэтому были приготовлены дополнительные модельные сплавы Al-2Ca-0,5Zr и Al-2Ce-0,5Zr для изучения характера распада алюминиевого твёрдого раствора в структурах двойных эвтектик по отдельности.

Ниже на рисунке 4.7 приведено сравнение значений твёрдости сплавов с разной объемной долей эвтектики. С увеличением количества ЛЭ (сплав Al-4Ca-4Ce-1Mn-0,2Zr), твёрдость в литом состоянии закономерно становится выше, и практически не меняется вплоть до 450 °C. Влияние циркония, как упрочнителя, при этом минимально, что может происходить также из-за его неравномерного распределения в алюминиевой матрице. При увеличении количества церия от 2 до 4% и дополнительном легировании сплава 1% Mn, а также при снижении содержания Zr до 0,2 % уровень твёрдости повышается приблизительно на 20% и также практически не зависит от температуры отжига. Такая разница в твёрдости экспериментальных сплавов может быть обусловлена сочетанием добавки марганца и увеличением содержания церия, которые оба, в данном случае, могли увеличить твёрдость за счёт увеличения доли эвтектических интерметаллидов.

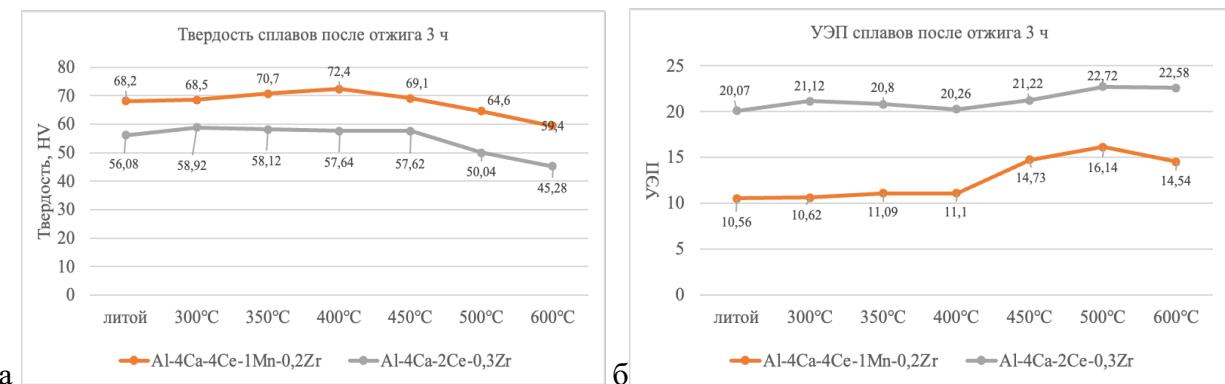


Рисунок 4.7 – Зависимости в сплавах Al-Ca-Ce-Zr (-Mn) от температуры отжига, выдержка 3 ч: а – твёрдость, б – удельная электропроводность

Модельные композиции

Микроструктура в литом состоянии модельных сплавов показана на рисунке 4.8 (в скобках приведены фактические составы сплавов по данным МРСА). Твёрдость и электропроводность сплавов даны в таблице 4.3. Как видно из карт распределения элементов (рис. 4.9, 4.10), в обоих сплавах цирконий равномерно распределяется в структуре, первичные кристаллы Al_3Zr отсутствуют, а значит, весь цирконий находится в алюминиевом твёрдом растворе. Согласно МРСА, кальция и церия в сплавах оказалось меньше, чем было рассчитано. Но это не должно было влиять на характер распада алюминиевого твёрдого раствора, поскольку эти компоненты содержатся только в эвтектике и практически не растворяются в алюминии [1, 2].

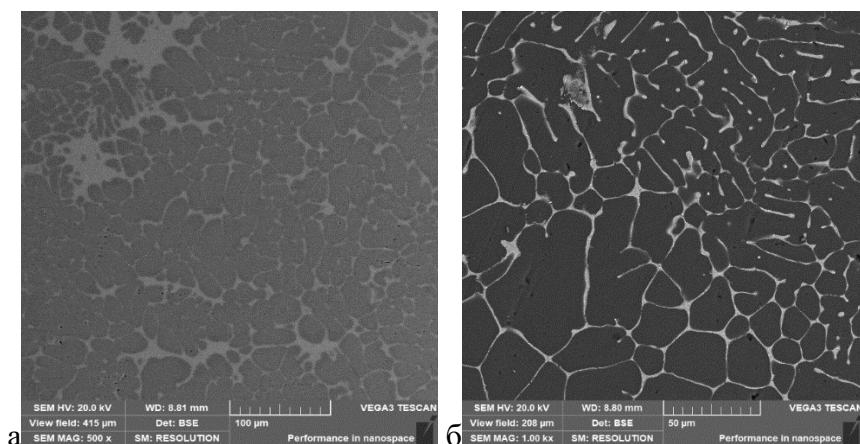


Рисунок 4.8 – Микроструктура сплава в литом состоянии, СЭМ: а – Al-2Ca-0,5Zr (Al-1,5Ca-0,2Zr); б – Al-2Ce-0,5Zr (Al-0,5Ce-0,2Zr)

Таблица 4.3 – Данные по твёрдости и УЭП сплавов системы Al-Ca-Zr и Al-Ce-Zr в литом состоянии

№	Сплав	Твёрдость, HV	УЭП, МСм/м
1	Al-2Ca-0,2Zr (1,5%Ca)	36,90	24,2
2	Al-2Ce-0,2Zr (0,5%Ce)	31,40	26,2

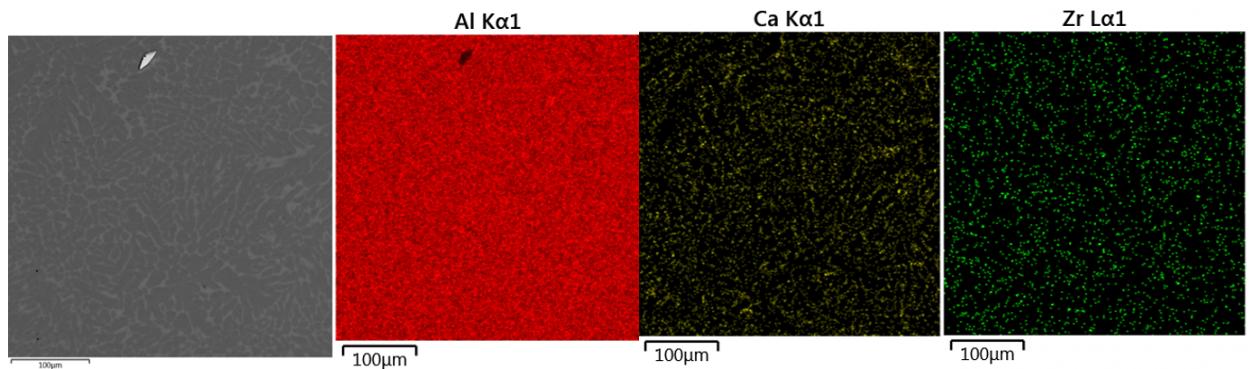


Рисунок 4.9 – Распределение элементов в сплаве Al-2Ca-0,5Zr (Al-1,5Ca-0,2Zr)

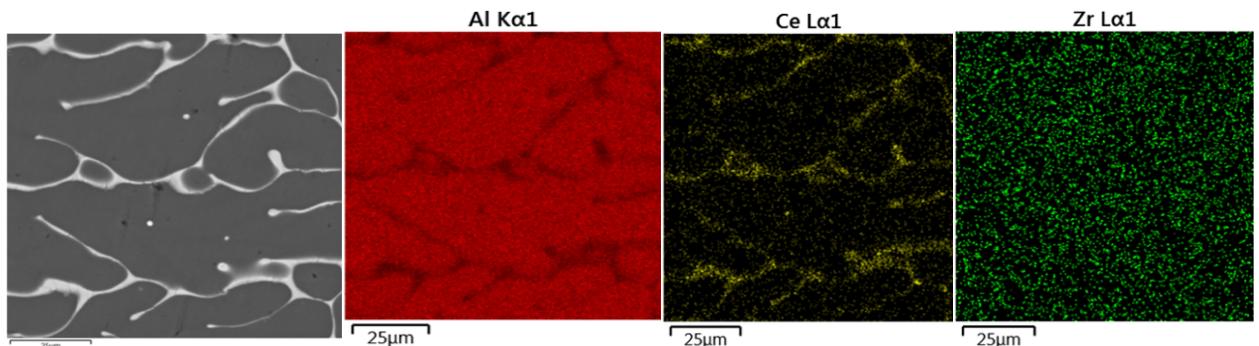


Рисунок 4.10 – Распределение элементов в сплаве Al-2Ce-0,5Zr (Al-0,5Ce-0,2Zr)

Отжиг сплавов проводился при температурах 300-600°C с интервалом 50°C и выдержками в течение трёх часов. В обоих модельных сплавах упрочнение достигается при температурах 400-450°C, причем ход кривых идентичен (рис. 4.11). Но сплав Al-2Ce-0,5Zr (Al-0,5Ce-0,2Zr) имеет более низкую твёрдость во всем интервале температур, поскольку на твёрдость влияют фазы эвтектического происхождения, а в этом сплаве доля Al₁₁Ce₃ значительно меньше, чем фазы Al₄Ca в сплаве Al-2Ca-0,5Zr (Al-1,5Ca-0,2Zr)

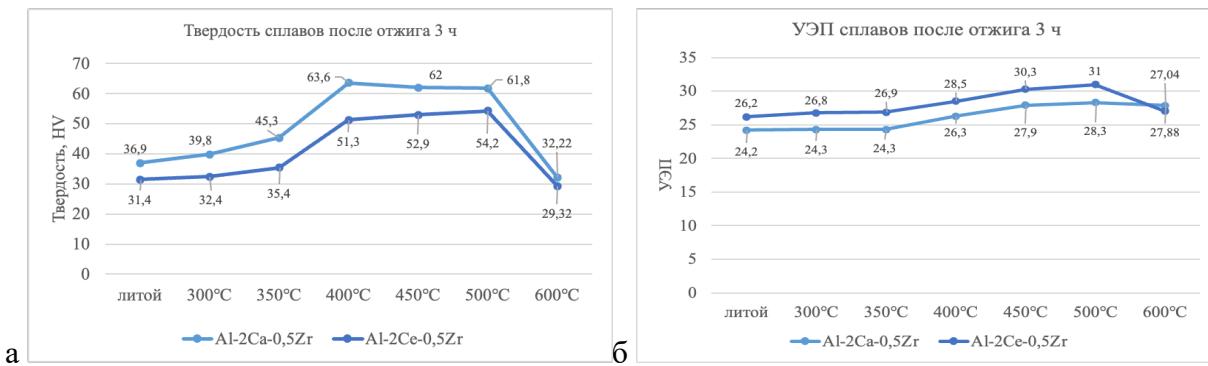


Рисунок 4.11 – Зависимости в сплавах Al-Ca-Zr и Al-Ce-Zr от температуры отжига, выдержка 3 ч: а – твёрдость, б – удельная электропроводность

Исследование тонкой структуры образцов модельных сплавов, отожженных при 400 °C, показало, что плотность и равномерность выделения частиц фазы $\text{Al}_3\text{Zr}(\text{L1}_2)$ в обоих сплавах примерно одинаковы (рис. 4.12). Что касается эвтектических фаз, то в алюминиево-кальциевом сплаве частицы фазы Al_4Ca уже заметно фрагментированы, а в алюминиево-цериевом сплаве частицы фазы $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ практически не фрагментированы и имеют пластинчатую форму. Это говорит о большей термической стабильности алюминиево-цериевой эвтектики. Поэтому в структуре теплостойких сплавах двойная алюминиево-цериевая эвтектика должна содержаться в значительном количестве.

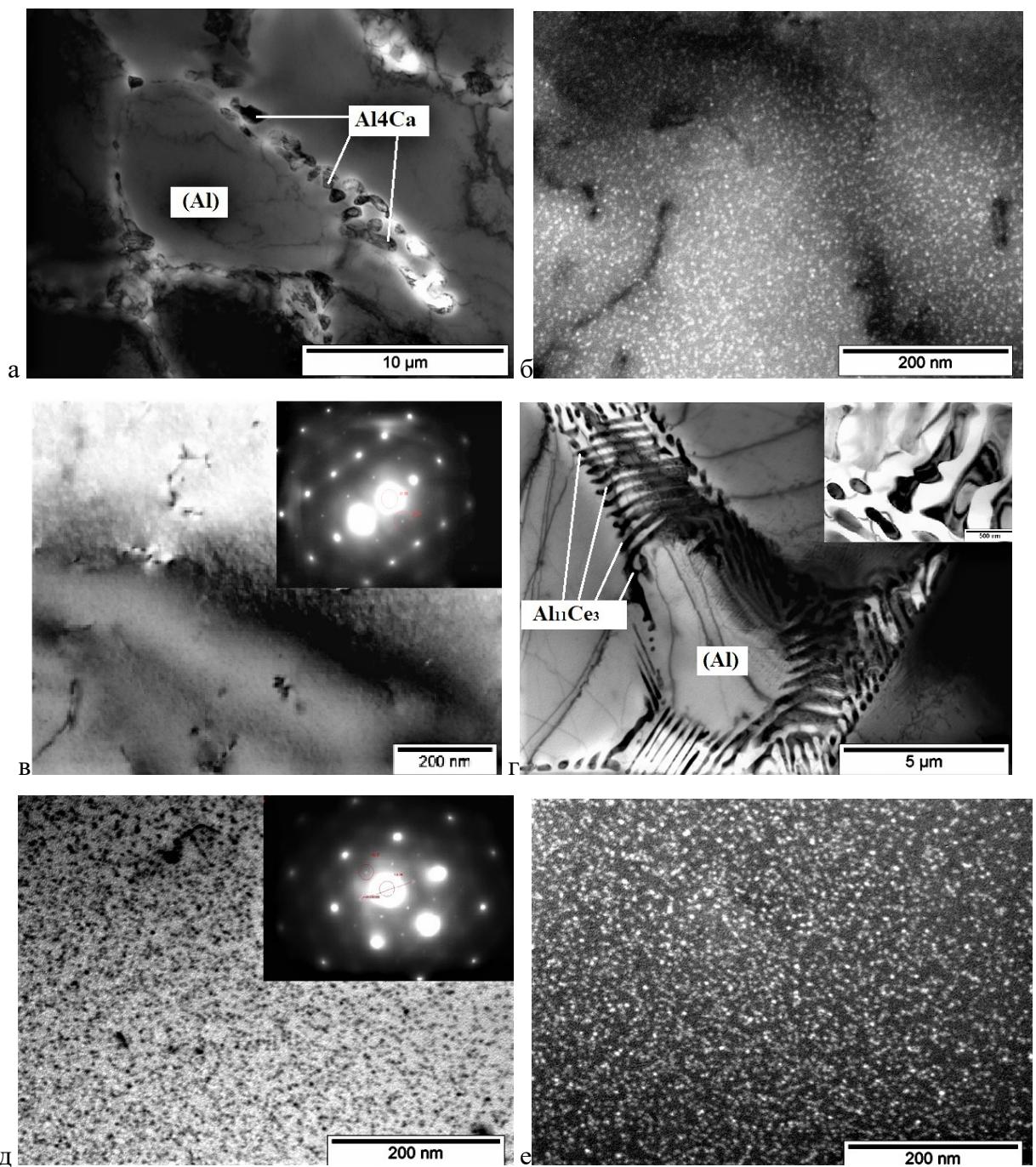


Рисунок 4.12 – Тонкая структура сплавов после отжига 400°C, 3 ч: а, б, в – Al-1,5Ca-0,2Zr; г, д, е – Al-0,5Ce-0,2Zr. б, д – светлое поле + картина электронной дифракции; г, е – темнопольное изображение

Деформируемые композиции

Деформируемые сплавы тройной алюминиевой системы с добавками Са и Се содержат меньшее количество эвтектикообразующих элементов по сравнению с литьевыми. Их легировали марганцем, цирконием, скандием и хромом. Составы сплавов, твёрдость и электропроводность даны в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Данные по твёрдости и УЭП сплавов системы Al-Ca-Ce-Sc (-Zr) в литом состоянии

№	Сплав	Твёрдость, HV	УЭП, МСм/м
1	Al-1Ca-1Ce-0,3Sc	34,64	25,70
2	Al-1Ca-1Ce-0,2Zr-0,1Sc	32,88	26,02

По данным из литературных источников (глава 1), выделение частиц Al_3Sc ($L1_2$) в двойных сплавах начинается между 200 и 250 °C и достигает своего максимума при 325 °C, так как скандий диффундирует гораздо быстрее, чем цирконий при таких же температурах [36, 41-42, 96, 106]. Это подтверждается экспериментом и для сплавов с кальцием: Al-1Ca-1Ce-0,3Sc и Al-1Ca-1Ce-0,1Sc-0,2Zr (рис. 4.13). Максимальный упрочняющий эффект в алюмо-кальциевом сплаве с добавкой только одного скандия (Al-1Ca-1Ce-0,3Sc) наблюдается при 300 °C, и он превосходит на 46% по твёрдости сплав с добавкой и циркония, и скандия Al-1Ca-1Ce-0,1Sc-0,2Zr. Далее твёрдость четверного сплава плавно снижается, и при 600 °C практически равна твёрдости в литом состоянии. Из эксперимента видно, что при одинаковом содержании кальция и церия в алюминиевых сплавах добавка 0,3 % скандия даёт больший упрочняющий эффект, чем совместная добавка 0,1 % Sc и 0,2 % Zr. Вероятно, это происходит потому, что в расчёте на атом скандий является значительно более сильным упрочнителем, чем цирконий, что может происходить из-за неравномерного распределения частиц $Al_3(Sc,Zr)$ (рис. 4.22), что подтверждает проведённые ранее исследования [36, 41-42, 96, 106]. Стоит отметить, что в сплаве с добавками и циркония, и скандия пик по твёрдости приходится на 350 °C, начиная с 400 °C идёт снижение и при 600 °C твёрдость соответствует показателям в литом состоянии. Удельная электропроводность обоих сплавов закономерно повышается при повышении температуры и достигает своего пика при 450 °C для сплава со скандием, при 500 °C – для сплава с цирконием и скандием, а уже при 600 °C идёт на спад (рис.4.13).

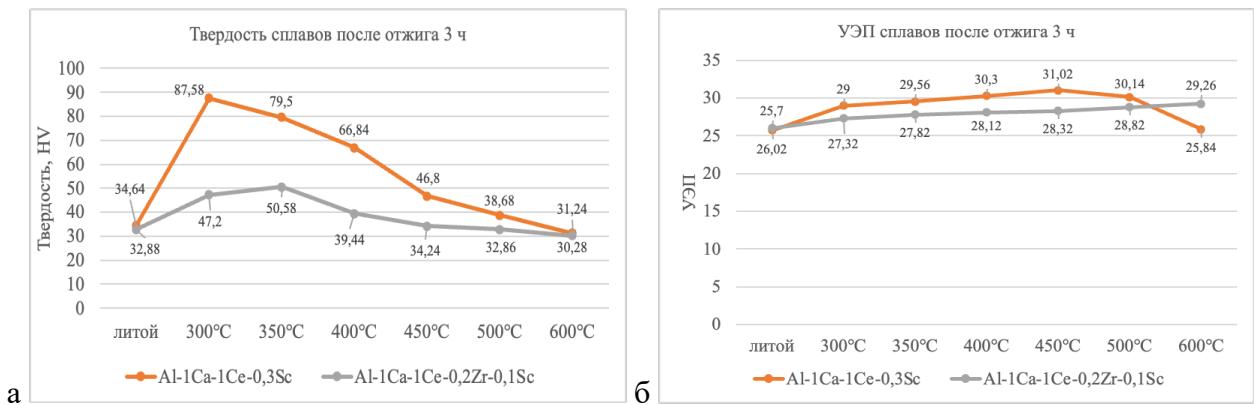


Рисунок 4.13 – Зависимости в сплавах Al-Ca-Ce-Sc (-Zr) от температуры отжига, выдержка 3 ч: а – твёрдость, б – удельная электропроводность

Исследование тонкой структуры сплавов показывает, что плотность выделения частиц Al_3Sc в сплаве Al-1Ca-1Ce-0,3Sc значительно превосходит плотность выделения соединения $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Sc})$ в сплаве Al-1Ca-1Ce-0,2Zr-0,1Sc (рис.4.14, 4.15). Поскольку последний является экономно легированным, представляет интерес разработка более эффективного режима отжига для получения максимально возможного упрочнения алюминиевого твёрдого раствора в этом сплаве.

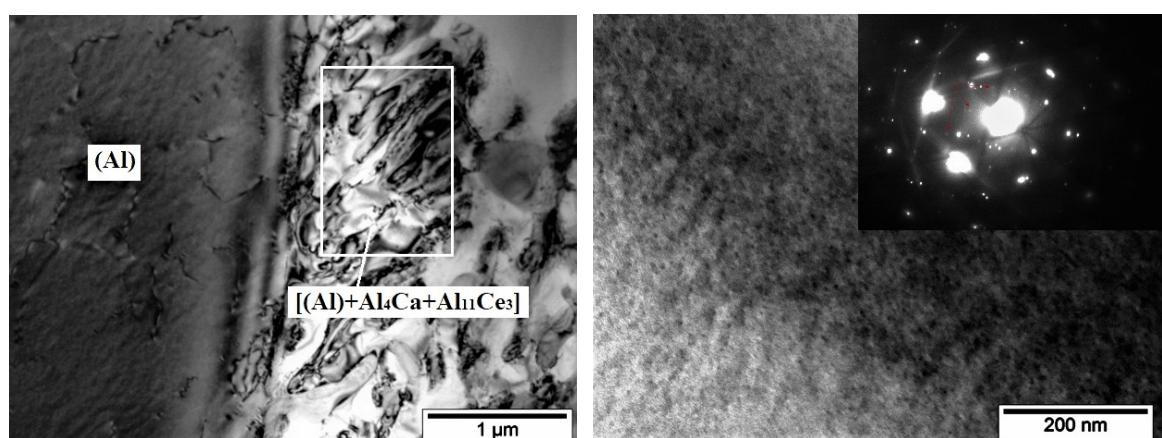


Рисунок 4.14 – Тонкая структура сплава Al-1Ca-1Ce-0,3Sc после отжига при 300 °C, выдержка 3 ч, ПЭМ

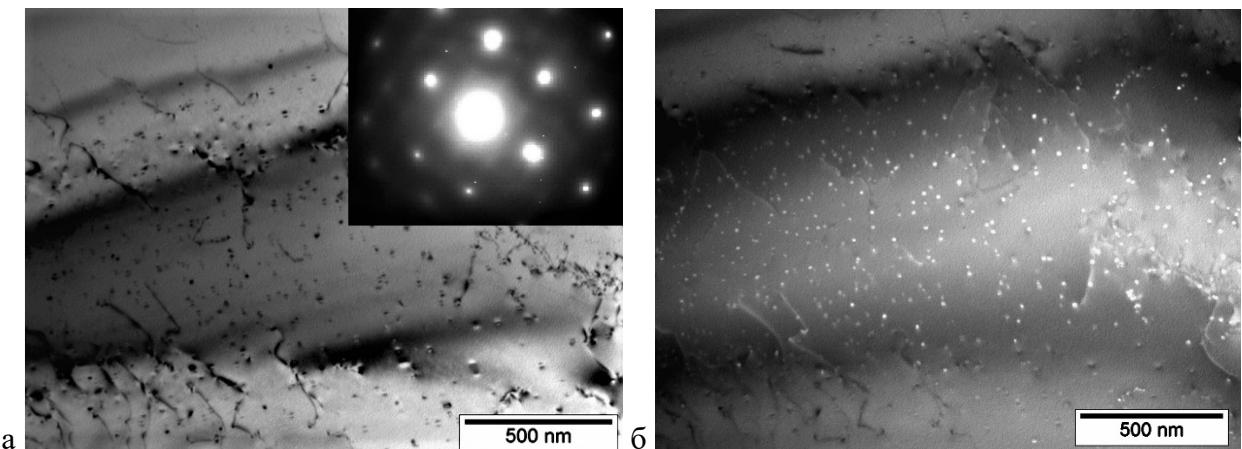


Рисунок 4.15 – Тонкая структура сплава Al-1Ca-1Ce-0,1Sc-0,2Zr после отжига при 350 °C, выдержка 3 ч, ПЭМ: а – светлое поле; б- тёмное поле

В работах [98-100] показана возможность упрочнения алюминиевых сплавов с кальцием добавками скандия, причем, упрочнение достигается без закалки. В данной работе была показана возможность увеличения прочности (Al) добавками циркония и скандия без использования операции закалки, в процессе непродолжительного отжига. Это может заметно сократить технологические процессы получения деформированных полуфабрикатов их сплавов на основе тройной эвтектики $[(Al)+Al_4Ca+Al_{11}Ce_3]$.

Было показано, что уменьшение прочности алюминиевых сплавов с кальцием и церием начинается при легировании их скандием, при температурах выше 300°C, при легировании совместно цирконием и скандием – выше 350°C, а при легировании цирконием – выше 400-450°C. Добавка марганца обеспечивает некоторое дополнительное твёрдорастворное упрочнение во всем интервале температур. Таким образом, добавки скандия, циркония и марганца могут увеличить термическую стабильность алюминиевых сплавов с кальцием и церием, которая может стать основой для теплостойких сплавов. Исходя из анализа микроструктуры в литом и термобработанном состоянии, а также значений твёрдости и УЭП сплавов, для дальнейшего испытания на механические свойства были выбраны следующие композиции: Al-3Ca-3Ce-1Mn и Al-1Ca-1Ce-0,2Zr-0,1Sc. Последний сплав после дальнейшей горячей прокатки может быть дополнительно упрочнен за счёт получения нерекристаллизованной структуры в листовых полуфабрикатах.

Определение температуры гомогенизационного отжига

Для установления оптимальных температур гомогенизационного / сфероидизирующего отжига для повышения пластичности алюминиево-кальциевых сплавах с добавками Се проведены исследования на модельном сплаве (Al-5Ca-3Ce).

Образцы сплава Al-5Ca-3Ce отжигали в интервале температур с 400 до 600 °C с шагом 50 °C и выдержкой 3 часа на каждой ступени. Получившаяся структура сплавов показана на рис. 4.16. Фрагментация эвтектических интерметаллидов в сплаве начинается при 450–500 °C, с 550 °C они округляются, а при 600 °C укрупняются до размеров 4-9 мкм (рис.4.16д). Согласно исследованиям [1, 2], распад эвтектических фаз при отжиге большинства алюминиевых сплавов с добавкой Ca начинается при 450 °C. Продемонстрировано, что алюминиево-кальциевые сплавы с добавками Ce являются наиболее термически стабильными, так как фрагментация в них начинается при 500 °C [166-168].

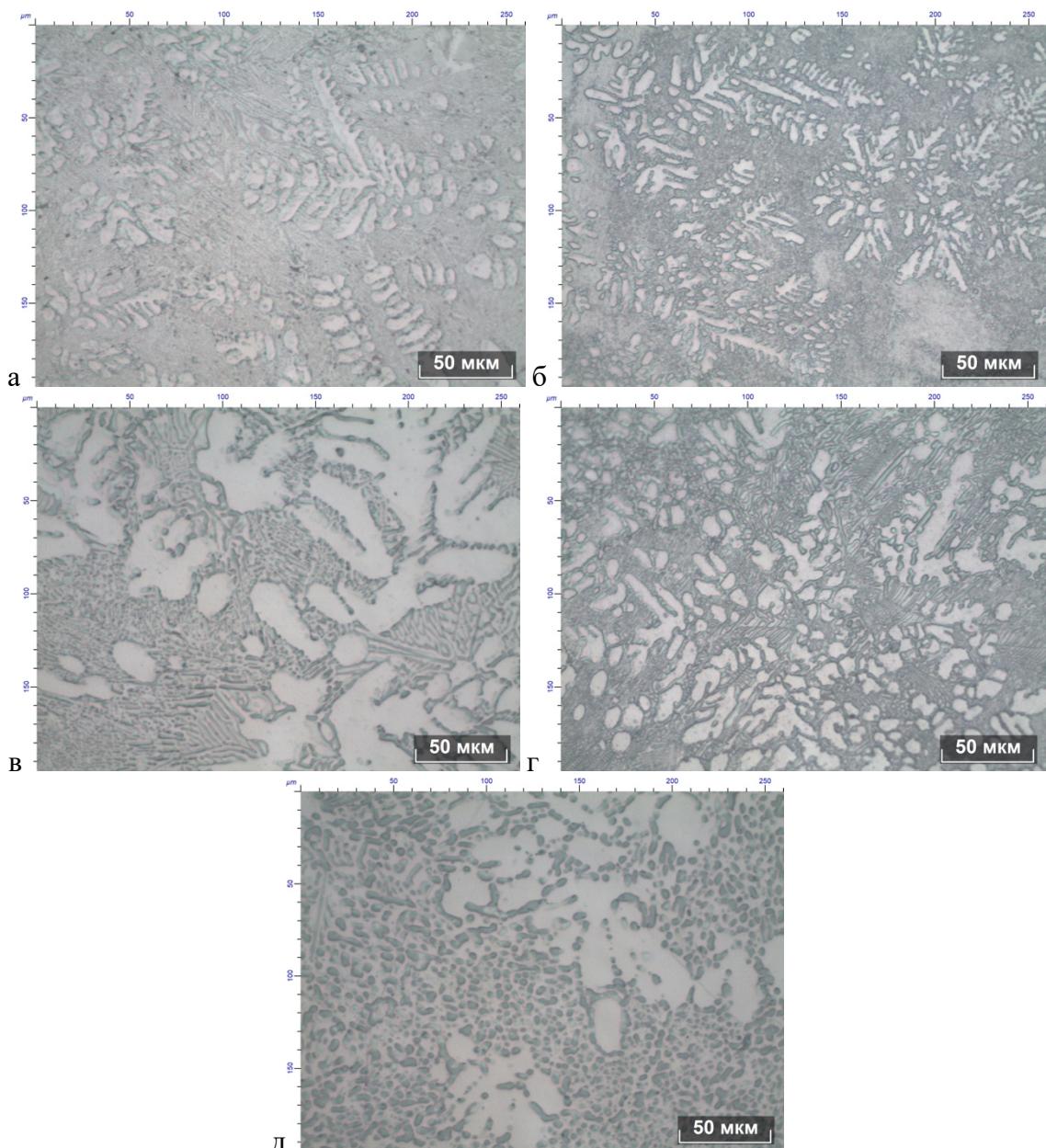


Рисунок 4.16 – Микроструктура сплава Al-Ca-Ce, содержащая 5%Ca и 3% Ce, после отжига, выдержка 3 ч: а – 400 °C; б – 450 °C; в – 500 °C; г – 550 °C; д – 600 °C

4.2. Сплавы системы Al-Ca-Ce-Ni + (Sc, Cr)

Составы экспериментальных сплавов, их критические точки и фазовый состав при комнатной температуре (расчёт) даны в таблице 4.5. Для легирования сплава на базе четверной эвтектики выбрали скандий, как наиболее эффективный упрочнитель, и хром, обеспечивающий твёрдорастворное упрочнение и повышающий теплостойкость.

Поскольку хром ранее не использовался для легирования алюминиево-кальциевых сплавов, было выплавлено два модельных сплава с кальцием и хромом, их составы которых также даны в таблице 4.5.

Таблица 4.5. – Расчётные данные по критическим точкам и фазовому составу экспериментальных сплавов при температуре 20 °C

№	Сплав	t _L	t _S	Δt	Фазовый состав, % масс., при температуре 20 °C					
					Al ₁₁ Ce ₃	Al ₃ Ni	Al ₄ Ca	(Al)	Al ₁₃ Cr ₂	Al ₃ Sc
1	Al-3Ca-4Ce-2Ni	622,0	603,2	18,8	6,82	4,76	11,08	77,34	-	-
2	Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr	622,2	603,4	18,8	5,12	2,38	11,08	80,15	0,43	0,84
3	Al-4Ca-0,3Cr	673,5	611,3	62,2	-	-	14,77	83,93	1,30	-
4	Al-7Ca-1Cr	738,0	611,4	126,6	-	-	25,85	69,81	4,34	-

Микроструктура сплавов Al-3Ca-4Ce-2Ni и Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr доэвтектическая, содержит дендриты алюминиевого твёрдого раствора диаметром не более 20-30 мкм и длиной не более 100 мкм, а также высокодисперсную четверную эвтектику с небольшими участками двойных и тройных эвтектик (рис. 4.17). По твёрдости в литом состоянии первый сплав превосходит сплав с хромом и скандием, поскольку эти элементы входят в алюминиевый твёрдый раствор, а доля эвтектических интерметаллидов в первом сплаве больше (табл. 4.6). Она и определяет твёрдость в литом состоянии. Одиночные первичные кристаллы в сплаве Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr имеют компактную форму, размер не более 20–25 мкм и состав (по данным МРСА) около 72%Al, 12%Cr и 14%Ce. Также в кристаллах содержится около 1%Ca и 0,5%Ni (все указано в весовых процентах). Состав кристаллов в атомных процентах: около 88%Al, 7%Cr и 3,5%Ce с небольшим количеством кальция и никеля. Общий состав сплава по данным МРСА отличается от расчётного и может быть записан, как Al-4Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr.

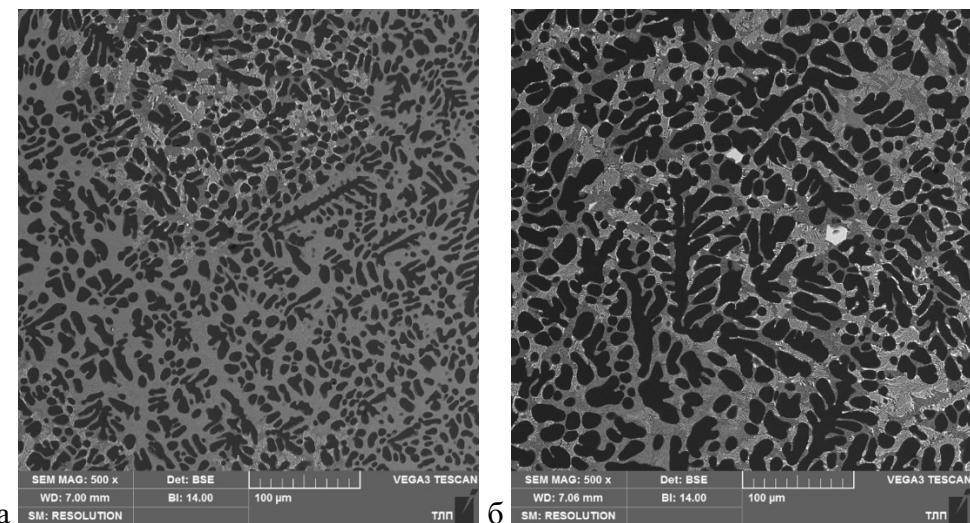


Рисунок 4.17 – Микроструктура сплавов в литом состоянии, СЭМ: а – Al-3Ca-4Ce-2Ni; б – Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr (Al-4Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr)

Таблица 4.6 – Данные по твёрдости и УЭП сплавов системы Al-Ca-Ce-Ni (-Sc, -Cr) в литом состоянии

№	Сплав	Твёрдость, HV	УЭП, МСм/м
1	Al-3Ca-4Ce-2Ni	73,64	20,66
2	Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr	66,86	16,04

Моделирование в программе Thermo-Calc показывает, что кристаллизация сплавов проходит в последовательности: (Al)->[(Al) + Al₃Ni]->[(Al) + Al₃Ni + Al₁₁Ce₃]->[(Al) + Al₃Ni + Al₄Ca + Al₁₁Ce₃] (рис. 4.18).

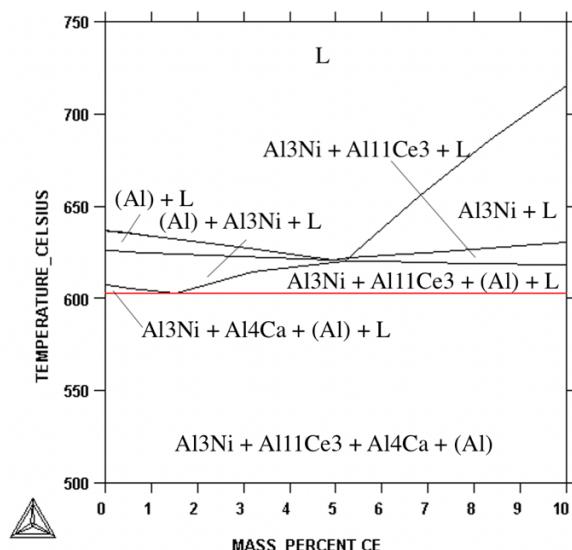


Рисунок 4.18 – Политермическое сечение сплава Al-3Ca-4Ce-2Ni

Для оценки влияния хрома на структуру экспериментальных сплавов было проведено исследование тройных алюминиевых сплавов с добавками Ca и Cr. Микроструктура таких сплавов в литом состоянии показана на рис. 4.19. Для сплава Al-7Ca-1Cr она является заэвтектической, в ней присутствуют первичные кристаллы и эвтектика. Согласно МРСА, хром, по большей части, содержится в первичных кристаллах, а кальций равномерно распределён в эвтектике и первичных кристаллах (рис. 4.20). Состав первичных кристаллов, согласно данным МРСА, указывает на соединение $Al_{11}CaCr_2$ (рис. 4.21). Высокодисперсная эвтектика содержит около 7,4 вес.%Ca и 0,1%Cr.

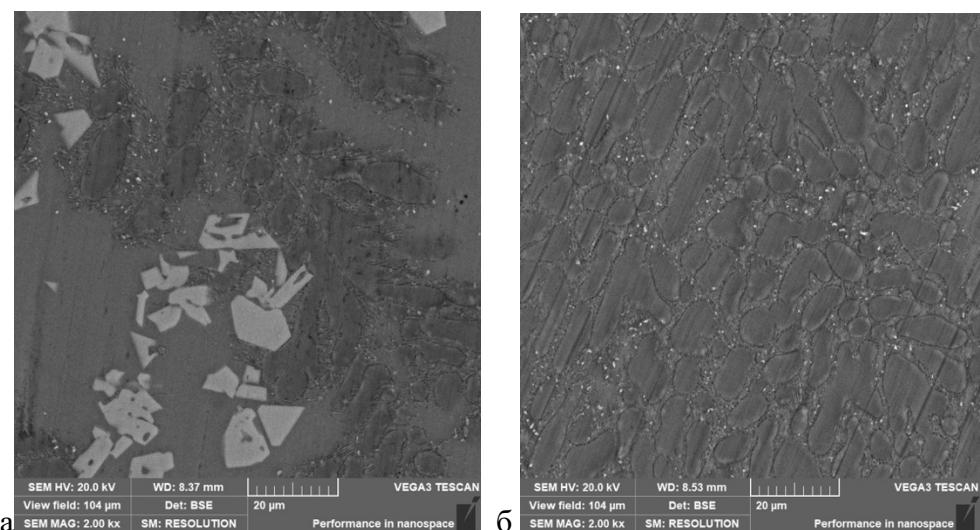


Рисунок 4.19 – Микроструктура сплавов системы Al-Ca-Cr в литом состоянии, СЭМ: а – Al-7Ca-1Cr, б – Al-4Ca-0,3Cr

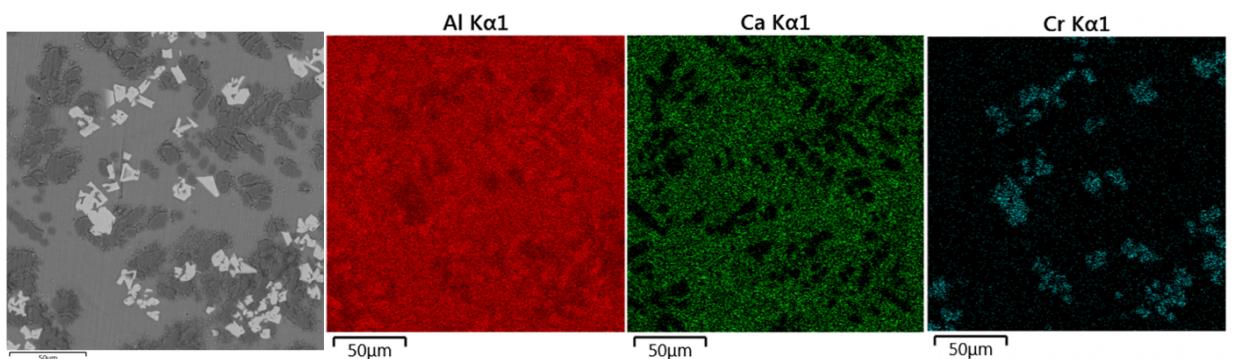


Рисунок 4.20 – Распределение элементов в сплаве Al-7Ca-1Cr

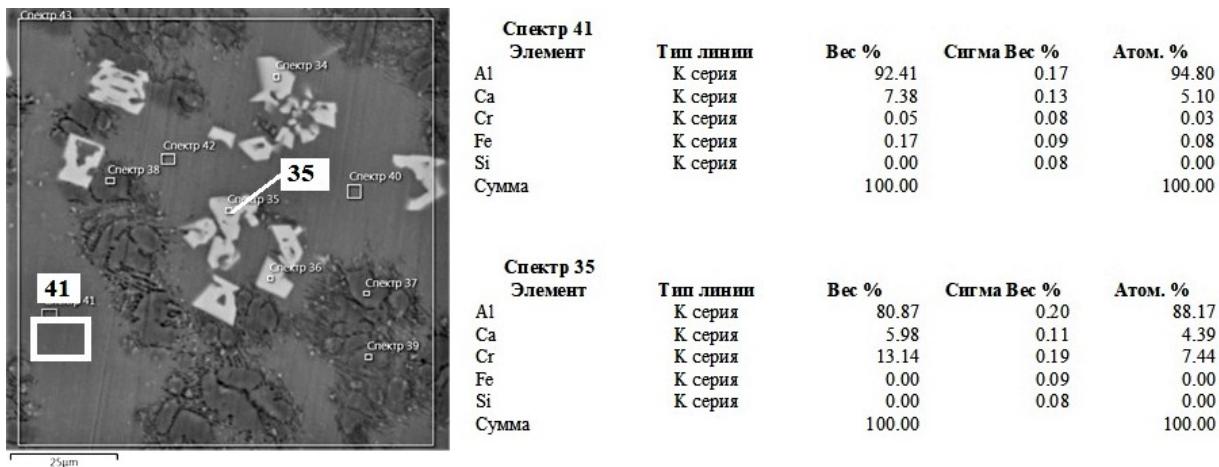


Рисунок 4.21 – Состав кристаллов в сплаве Al-7Ca-1Cr

Сплав Al-4Ca-0,3Cr является доэвтектическим, состоящим из большого количества дендритов алюминиевого твёрдого раствора и эвтектики, которая по структуре является высокодисперсной. Как видно по результатам МРСА (рис. 4.22), кальций, в основном, растворён в эвтектике, а хром – равномерно по всему объёму.

Значения твёрдости и УЭП сплавов с хромом приведены в таблице 4.7.

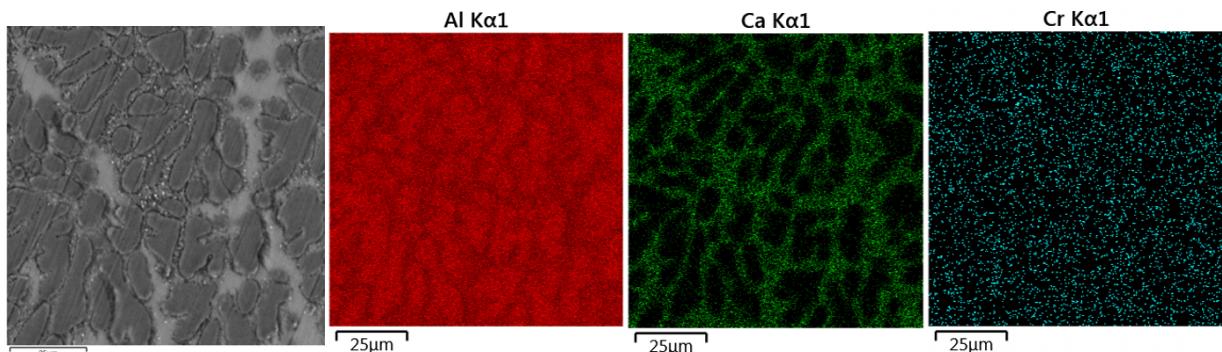


Рисунок 4.22 – Распределения элементов в сплаве Al-4Ca-0,3Cr

Таблица 4.7 – Данные по твёрдости и УЭП сплавов системы Al-Ca-Cr) в литом состоянии

№	Сплав	Твёрдость, HV	УЭП, МСм/м
1	Al-4Ca-0,3Cr	48,40	18,70
2	Al-7Ca-1Cr	82,00	16,20

Для оценки влияния хрома и скандия на алюминиевый твёрдый раствор были проведены отжиги в интервале температур от 300 °C до 500 °C с шагом в 50 °C и измерена твёрдость сплавов и удельная электропроводность. Добавка хрома во всем интервале температур эффекта упрочнения не обеспечила. Твёрдость сплавов оставалась на уровне литого состояния. В сплаве Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr при температуре 350 °C твёрдость составила 92HV, а после 450°C снизилась до 54HV поскольку на её снижение действовали

два фактора – укрупнение упрочняющих частиц Al_3Sc и фрагментация эвтектических интерметаллидов. Скандий обеспечил упрочнение на 25HV, что говорит о принципиальной возможности упрочнения сплавов системы Al-Ca-Ce-Ni дисперсными частицами фазы L1₂, не применяя закалку.

Определение температуры гомогенизационного отжига

Для установления оптимальных температур гомогенизационного / сфероидизирующего отжига для повышения пластичности алюминиево-кальциевых сплавах с добавками Ce и Ni были также проведены исследования на модельных сплавах (Al-3Ca-4Ce-2Ni и Al-6Ca-3Ni-2Ce). Эти сплавы были подвергены отжигу при 500 °C в течение 2 и 3 часов. Микроструктура сплава Al-3Ca-4Ce-2Ni при различном увеличении, подверженного температурному воздействию при 500 °C в течение 2 часов, показана на рис. 4.23. Как видно, при таком времени воздействия фрагментация прошла неполностью. Поэтому для сплава Al-6Ca-2Ce-3Ni был выбран режим отжига отжига 500 °C, 3 часа, который был признан оптимальным авторами работы [1]. Можно заметить, что при таком режиме проходит полная фрагментация интерметаллидов (рис. 4.24), что подтверждает, что этот режим систем с кальцием и церием является оптимальным.

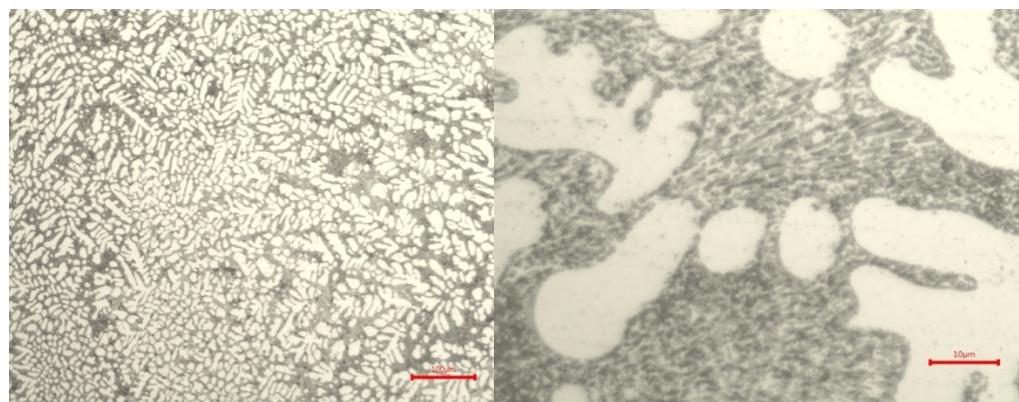


Рисунок 4.23 – Микроструктура сплава Al-Ca-Ce-Ni, содержащая 3% Ca, 4% Ce и 2% Ni, после отжига при 500 °C, выдержка 2 ч

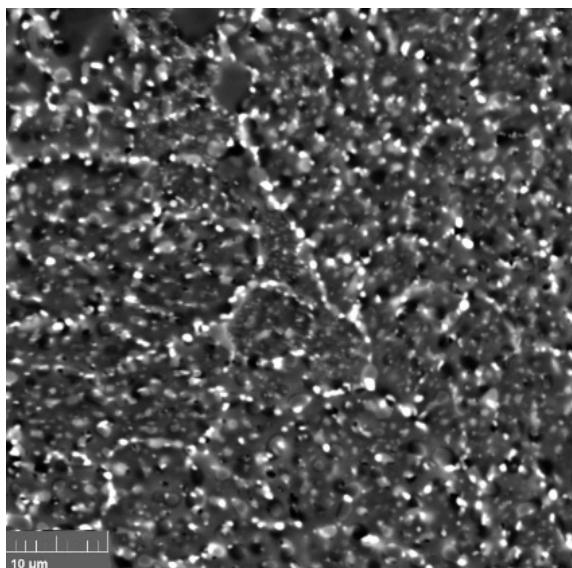


Рисунок 4.24 – Микроструктура сплава Al-Ca-Ce-Ni, содержащая 6% Ca, 2% Ce и 3% Ni, после отжига 500 °C, выдержка 3 ч, СЭМ, x5000

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Показано, что потенциальные литейные композиции на базе системы Al-Ca-Ce, содержащие в сумме от 6 до 8% (Ca+Ce), дополнительно легированные марганцем и цирконием во всем интервале температур отжига не демонстрируют какого-либо эффекта дисперсионного упрочнения. Хотя показано, что добавка марганца обеспечивает некоторый эффект твёрдорастворного упрочнения.
2. Показано, что максимальное упрочнение при отжиге тройных модельных сплавов Al-2%Ca-0,5%Zr и Al-2%Ce-0,5%Zr достигается при температурах 400-450°C и составляет от 20 до 30HV. Эти результаты были подтверждены исследованиями тонкой структуры сплавов.
3. Установлено, что потенциальные деформируемые алюминиевые сплавы, содержащие в качестве основных легирующих элементов (Ca+Ce) до 2% и дополнительно легированные скандием и цирконием, заметно упрочняются при отжиге, что говорит о возможности упрочнения малолегированных сплавов этой системы частицами L1₂ без применения закалки.
4. Исследованы модельные алюминиевые сплавы, легированные Ca и Cr, и обнаружены первичные кристаллы тройного соединения, которые, согласно данным МРСА, могут быть описаны формулой Al₁₁CaCr₂.
5. Показана способность к упрочнению при отжиге алюминиевого сплава четверной системы Al-Ca-Ce-Ni, дополнительно легированного скандием и

хромом. Это говорит о возможности упрочнения сплавов этой системы частицами $L1_2$ без применения закалки, что делает их перспективными «естественнymi композитами».

5. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМ Al-Ca-Ce, Al-Ca-Ce-Ni

Исходя из результатов расчётно-экспериментальных данных по алюминиево-кальциевым сплавам с добавками Ce, Ce и Ni, Ce и Zn (глава 3) и упрочнения алюминиевого твёрдого раствора в базовых композициях (глава 4), для дальнейшего испытания на литейные и механические свойства были выбраны несколько сплавов: Al-5Ca-3Ce, Al-3Ca-3Ce-1Mn, Al-1Ca-1Ce-0,2Zr-0,1Sc, Al-4Ca-3Ce-4Zn, Al-3Ca-4Ce-2Ni, Al-6Ca-2Ce-3Ni, Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr.

5.1. Литейные свойства сплавов

Литейные свойства сплавов систем Al-Ca (-Ce, -Ni) были оценены с помощью карандашной и U-проб по сравнению с марочным сплавом АК7пч. Данные экспериментов показаны рис. 5.1, 5.2 и в таблице 5.1.



Рисунок 5.1 – Результаты испытания на жидкотекучесть (общий вид образцов): а – АК7пч, б – Al-5Ca-3Ce, в – Al-3Ca-3Ce-1Mn, г – Al-3Ca-4Ce-2Ni, д – Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr

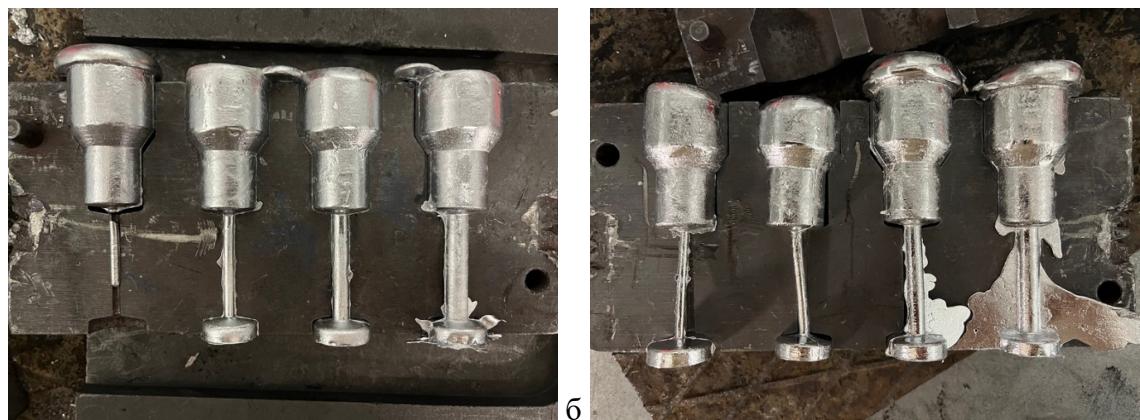


Рисунок 5.2 – Результаты испытания на горячеломкость (общий вид некоторых образцов):
а – АК7пч, б – Al-5Ca-3Сe

Таблица 5.1 – Литейные свойства экспериментальных сплавов

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

Тройной экспериментальный сплав Al-5Ca-3Сe показал одни из наилучший литейные свойства по сравнению с другими экспериментальными сплавами, что может быть обусловлено несколькими факторами: наименьшим интервалом кристаллизации, близостью к эвтектической точке, дисперсной микроструктурой, а также небольшим количеством легирующих элементов в составе. Сплав с добавкой марганца несмотря на то, что пролился до конца в U-форме, треснул в двух местах, но по параметру горячеломкости он сравним с марочным силумином. Четверной экспериментальный сплав Al-3Ca-4Сe-2Ni показал литейные свойства, сопоставимые с марочным силумином, что также, как и в сплаве Al-5Ca-3Сe, может быть обусловлено несколькими факторами: небольшим интервалом кристаллизации, близостью к эвтектической точке, тонкой микроструктурой. Сплав с добавками скандия и хрома имеет наибольший интервал кристаллизации и поэтому немного уступает марочному силумину и четверному сплаву.

Соответственно, подтверждено, что система легирования сплавов, структура сплавов, близость к эвтектической точке, интервал кристаллизации и количество легирующих элементов в них оказывает прямое влияние на литейные свойства.

5.2. Механические свойства сплавов

5.2.1. Механические свойства сплавов после продольной прокатки

Режимы термодеформационной обработки выбранных литьевых сплавов перед горячей прокаткой показаны в таблице 5.2. Остальные сплавы были подвержены горячей прокатке без предварительного отжига. Внешний вид некоторых прокатанных образцов сплавов показан на рис. 5.3. Данные по испытаниям всех выбранных сплавов на одноосное растяжение приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.2 – Режимы термодеформационной обработки литьевых композиций

№	Сплав	Режим
1	Al-5Ca-3Ce	500 °C, 2 ч + ГП
2	Al-3Ca-4Ce-2Ni	500 °C, 2 ч + ГП



Рисунок 5.3 – Внешний вид некоторых прокатанных образцов: а – 1) Al-3Ca-4Ce-2Ni, 2) Al-5Ca-3Ce, 3) Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr, 4) Al-3Ca-3Ce-1Mn, 5) Al-1Ca-1Ce-0,2Zr-0,1Sc, б – Al-4Ca-3Ce-4Zn

Таблица 5.3 – Механические свойства сплавов после горячей прокатки и испытаний на одноосное растяжение

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

В многофазных сплавах алюминия в процессе деформации вокруг дисперсоидов образуются деформированные зоны, плотность которых выше композитах с металлической матрицей из-за большей объёмной доли. Такая субструктура может обеспечить большее упрочнение в процессе деформации. А, согласно проведённому анализу (глава 4), все экспериментальные сплавы могут быть отнесены к, так называемым, естественным композитам.

Четверные алюминиевые сплавы с добавками Ca, Ce и Ni демонстрируют средние показатели прочности. Образцы после прокатки с ровными краями, без заусенцев. Предел текучести литьевого сплава Al-3Ca-4Ce-2Ni, прокатанного с 15 мм до 1,85 мм, ниже на 18%, чем у сплава Al-5Ca-3Ce, а предел прочности при растяжении меньше на 16%. Пластичность этого сплава почти в 2 раза меньше, чем у сплава Al-5Ca-3Ce и составляет 6%. Добавки хрома и скандия увеличивают Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr предел текучести на 7% по сравнению со сплавом Al-3Ca-4Ce-2Ni, а предел прочности на 8%. Сплав Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr был прокатан с 15 мм до 1,8 мм. При этом его пластичность на половину больше, чем у сплава Al-3Ca-4Ce-2Ni и составляет 9%. Микроструктура сплавов после проката показана на рис. 5.4, 5.5.

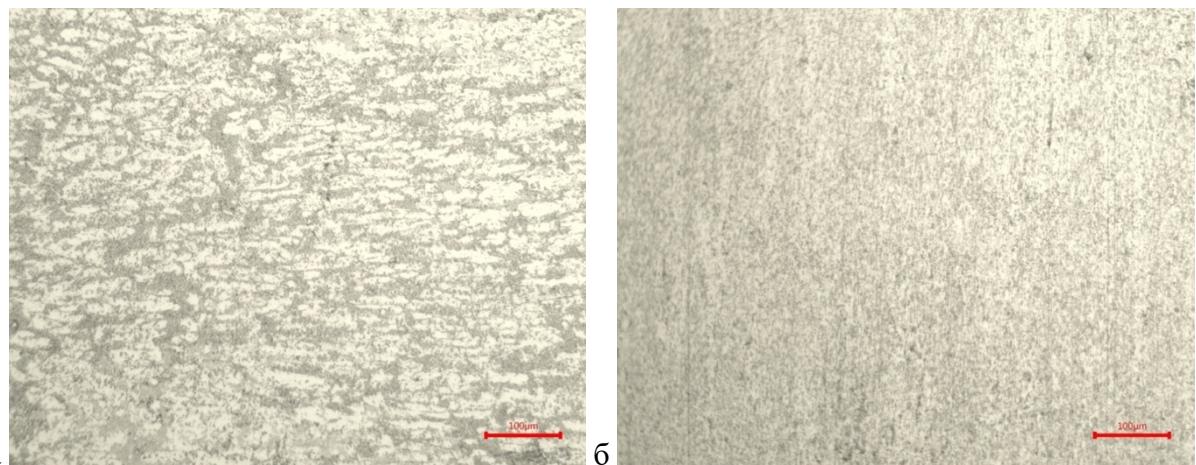


Рисунок 5.4 – Микроструктура горячего проката сплава Al-3Ca-4Ce-2Ni: а – в продольном направлении, б – в поперечном направлении

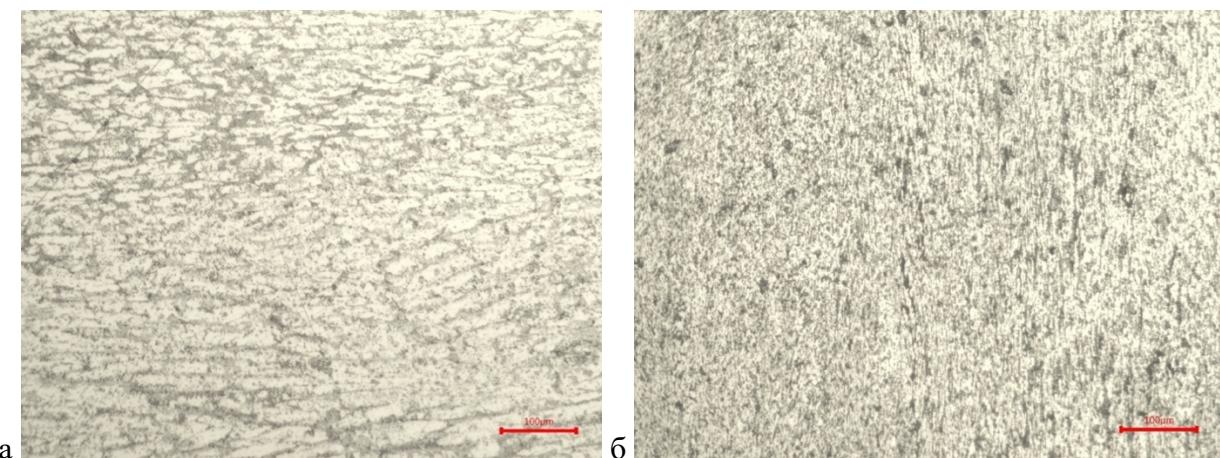


Рисунок 5.5 – Микроструктура горячего проката сплава Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr: а – в продольном направлении, б – в поперечном направлении

Наилучшие прочностные свойства продемонстрировал сплав Al-3Ca-3Ce-1Mn. Он был прокатан с 15 мм до 4,24 мм. Прокат ровный, но с небольшими трещинами по краям. Такой же внешний вид проката и у сплава с добавкой марганца. Предел текучести тройного литейного сплава Al-5Ca-3Ce меньше на 6 %, чем у четверного Al-3Ca-3Ce-1Mn, а предел прочности при растяжении соответственно меньше на 4%. Это обосновано тем, что данные, в большей степени, определяются пределом текучести и прочности дополнительно не упрочнённого алюминиевого твёрдого раствора, и упрочнение в четверном сплаве достигается за счёт добавления 1 масс. % Mn. Пластичность обоих сплавов значительна, и составляет 11% для Al-5Ca-3Ce и 8% Al-3Ca-3Ce-1Mn. Тройной литейный сплав Al-5Ca-3Ce был прокатан с 15 мм до 2,27 мм. Микроструктура сплавов после проката показана на рис. 5.6 и 5.7.

Предел текучести сплава на основе тройной алюминиевой системы с кальцием и церием, а также добавками циркония и скандия Al-1Ca-1Ce-0,2Zr-0,1Sc, прокатанного с 10 мм до 1,79 мм, сопоставим с тройным сплавом Al-5Ca-3Ce, а предел прочности при растяжении меньше на 11%. Это обосновано тем, что сплав Al-1Ca-1Ce-0,2Zr-0,1Sc содержит небольшое количество легирующих элементов, его можно назвать экономнолегированным, поэтому объёмная доля интерметаллидов в нём невелика, что и сказывается на пределе прочности. Пластиичность этого экономнолегированного сплава на 5% больше тройного сплава Al-5Ca-3Ce и составляет 16%. Микроструктура сплава после проката показана на рис. 5.8.

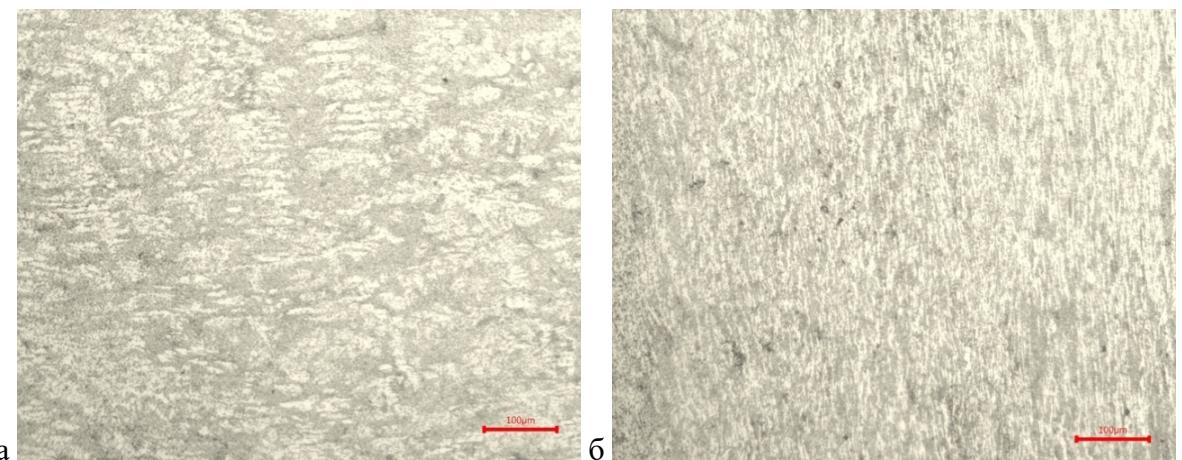


Рисунок 5.6 – Микроструктура горячего проката сплава Al-5Ca-3Ce: а – в продольном направлении, б – в поперечном направлении

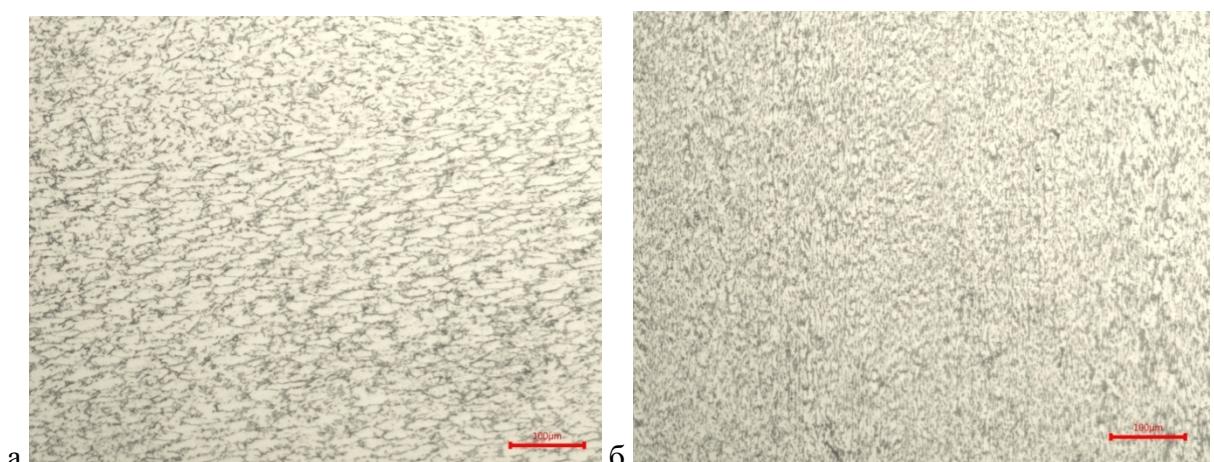


Рисунок 5.7 – Микроструктура горячего проката сплава Al-3Ca-3Ce-1Mn: а – в продольном направлении, б – в поперечном направлении

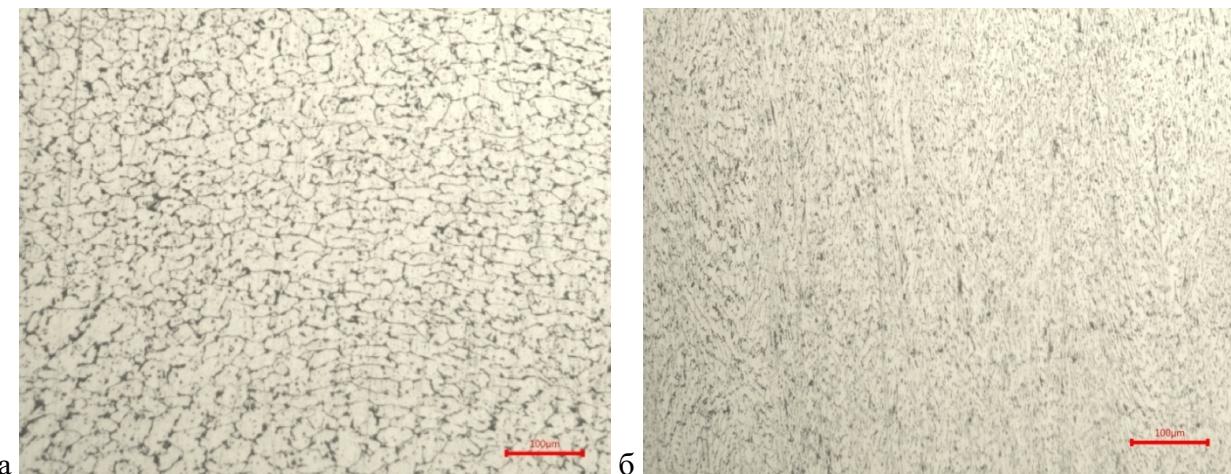


Рисунок 5.8 – Микроструктура горячего проката сплава Al-1Ca-1Ce-0,2Zr-0,1Sc: а – в продольном направлении, б – в поперечном направлении

Сплав Al-4Ca-3Ce-4Zn был прокатан с 10 мм до 2,15 мм. Прокат ровный, без разрывов по краям, что говорит об очень высокой деформационной пластичности сплава. Предел текучести сплава Al-4Ca-3Ce-4Zn меньше почти в 2 раза, чем у почти эвтектического Al-5Ca-3Ce, а предел прочности при растяжении соответственно меньше на 35%. Эти свойства получены в сплаве с неупрочнённым алюминиевым твёрдым раствором. Пластичность сплава Al-4Ca-3Ce-4Zn достаточно высокая, и составляет 9,5%, что ниже на 14%, чем для сплава Al-5Ca-3Ce. Микроструктура сплава после проката показана на рис. 5.9.

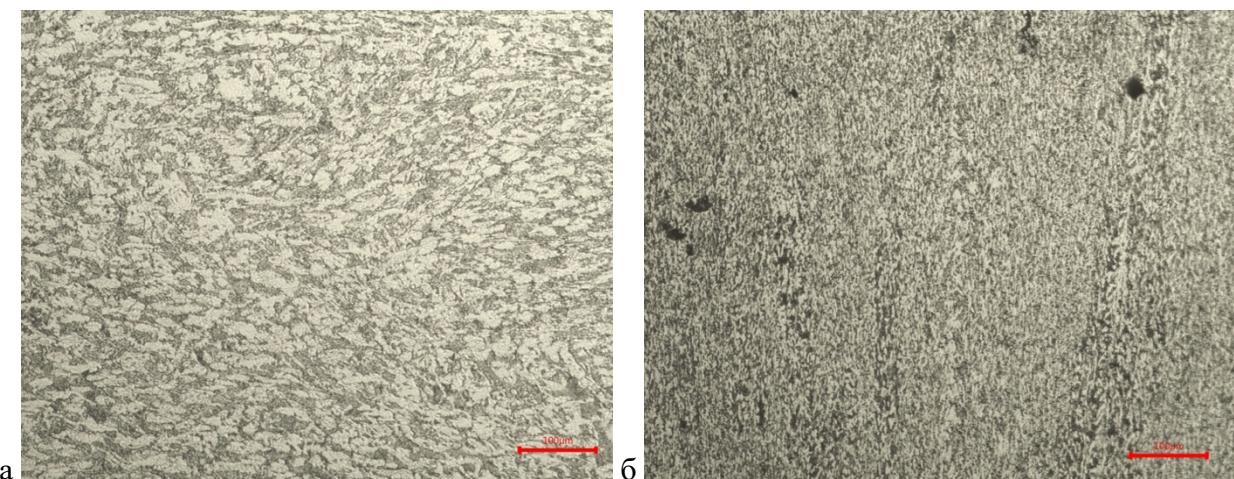


Рисунок 5.9 – Микроструктура горячего проката сплава Al-4Ca-3Ce-4Zn: а – в продольном направлении, б – в поперечном направлении

Для сплава Al-6Ca-3Ni-2Ce были выбраны 2 режима горячей прокатки: при 500 °C и 550 °C. Наилучшие показатели у образца сплава, прокатанного при 550 °C. Предел

текучести сплава Al-6Ca-3Ni-2Ce выше на 17%, чем у сплава Al-3Ca-4Ce-2Ni, а предел прочности при растяжении выше на 10%. Пластичность сплава на половину меньше, чем у сплава Al-3Ca-4Ce-2Ni и составляет 3%. Как видно, после горячей прокатки при более высокой температуре все прочностные свойства сплава выше, что можно объяснить более равномерным распределением интерметаллидов в объёме и их большей степени дисперсности [78, 171-172]. Микроструктура сплавов после проката при 550 °C показана на рис. 5.10.

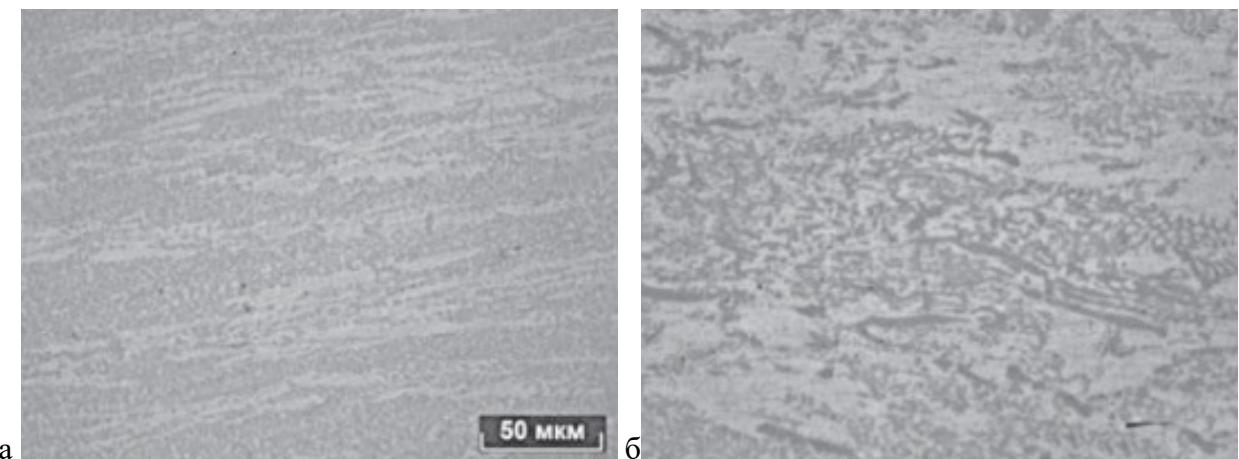


Рисунок 5.10 – Микроструктура горячего проката сплава Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr: а – в продольном направлении, б – в поперечном направлении [78, 171-172]

Таким образом, все выбранные сплавы, в том числе, литьевые, могут быть подвержены горячей прокатке и не требуют дополнительного упрочнения с помощью закалки и старения.

5.2.2. Механические свойства сплавов после испытаний при повышенной температуре

Режимы отжига выбранных сплавов перед испытанием на сжатие при повышенной температуре (300 °C) показаны в таблице 5.4. Данные по испытаниям всех выбранных сплавов на одноосное растяжение приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.4 – Режимы отжига перед испытанием выбранных композиций

№	Сплав	Режим отжига перед испытанием
1	Al-3Ca-4Ce-2Ni	500 °C, 3 ч
2	Al-6,5Ca-3,5Ce	
3	Al-4Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr	
4	Al-3Ca-3Ce-1Mn	
5	Al-3Ca-2Ce-6Zn-0,4Zr	
6	AK12M2	450°C, 3 ч

Таблица 5.5 – Механические свойства сплавов после испытаний на сжатие при температуре 300 °C

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

В результате испытаний на сжатие при температуре 300 °C и степени деформации 50% наиболее высокие значения предела текучести обнаружены у сплавов Al-3Ca-3Ce-1Mn и Al-4Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr: они превосходят марочный сплав AK12M2 в 2 и 2,3 раза соответственно. Стоит отметить, что все выбранные экспериментальные сплавы демонстрируют повышенные механические свойства относительно сплава AK12M2: по пределу текучести сплавы Al-3Ca-2Ce-6Zn-0,4Zr и Al-6,5Ca-3,5Ce превосходят марочный силумин в 1,3 раза, а сплав Al-3Ca-4Ce-2Ni в 1,8 раз. Можно сказать, что выбранная система Al-Ca-Ce может стать основой для создания новых теплостойких сплавов, а добавки Mn, Cr, Ni, Sc придают сплавам дополнительное упрочнение.

5.3. Сравнительная оценка плотности сплавов

Результаты измерения плотности некоторых сплавов при помощи гидростатического взвешивания приведены в таблице 5.6. По результатам видно, что плотность алюминиевых сплавов, содержащих кальций, церий, хром, скандий, марганец и цирконий сопоставима с плотностью промышленных силуминов.

Таблица 5.6 – Плотность экспериментальных сплавов

№	Сплав	ρ , г/см ³
1	Al-4Ca-0,3Cr-0,2Zr	2,62
2	Al-1Ca-1Ce-0,3Sc	2,67
3	Al-4Ca-4Ce-1Mn-0,2Zr	2,64
4	AK7	2,63
5	AK12M2	2,69

5.4. Сравнительная оценка коррозионных свойств сплавов

Коррозионная стойкость сплавов оценивалась с помощью оценки внешнего вида и измерения массы образцов в литом состоянии до и после выдержки 100 часов в камере соляного тумана, имитирующей коррозионную среду. По результатам эксперимента (рис. 5.11, табл. 5.7), у алюминиевых сплавов, легированных Ca и Ce, поверхность остается светлой, без видимых изменений, а поверхность сплава с добавкой никеля Al-4Ca-2Ce-2Ni потемнела. Эти сплавы не продемонстрировали изменение массы в процессе эксперимента, что может говорить о том, что такие сплавы могут быть использованы в агрессивной среде. Для сравнения были выбраны сплавы Al-3,5% Ca-3% Mg-10% Zn и Al-3,5% Ca-3% Mg-10% Zn-0,4% Zr. Добавление магния и цинка снижает коррозионную стойкость сплавов.



Рисунок 5.11 – Общий вид образцов после испытаний на коррозионостойкость: 1 – Al-4Ca-2Ce-2Ni, 2 – Al-3,5Ca-3Mg-10Zn, 3 – Al-3,5Ca-3Mg-10Zn-0,4Zr, 4 – Al-2Ca-8Ce, 5 – Al-6,5Ca-3,5Ce, 6 – Al-5Ca-3Ce

Таблица 5.7 – Коррозионная стойкость экспериментальных сплавов

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

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

- Показано, что алюминиевые сплавы с основными добавками кальция и церия, а также дополнительно легированные марганцем и никелем, демонстрируют литейные свойства (жидкотекучесть и горячеломкость), не уступающие промышленным силуминам, что делает их перспективными сплавами для литейного применения.
- Продемонстрированы прочностные характеристики перспективных термостойких сплавов после горячей прокатки: Al-5Ca-3Ce, Al-3Ca-3Ce-1Mn, Al-1Ca-1Ce-0,2Zr-0,1Sc, Al-4Ca-3Ce-4Zn, Al-3Ca-4Ce-2Ni, Al-6Ca-2Ce-3Ni, Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr. Показана высокая деформационная пластичность всех выбранных экспериментальных композиций: методами горячей прокатки из них получены листовые образцы с общими степенями обжатия более 70%.
- Теплостойкость алюминиевых сплавов с основными добавками кальция и церия выше, чем у марочного силумина АК12М2, а дополнительное легирование Ni, Mn, Cr, Sc дополнительно повышает показатели прочности и теплостойкость. Поэтому рассмотренные композиции могут стать основой для новых теплостойких высокотехнологичных сплавов.
- Плотность алюминиевых сплавов, содержащих кальций, церий, хром, скандий, марганец и цирконий сопоставима с плотностью промышленных силуминов.
- Изучена коррозионная стойкость алюминиевых сплавов с основными добавками кальция и церия, а также легированных Ni, в сравнении с некоторыми промышленными сплавами. Показано, что тройные алюминиевые сплавы с Ca и Ce не теряют массу и их поверхность остается светлой. Образец четверного алюминиевого сплава с Ca, Ce и Ni тоже не теряет массу, но его поверхность

темнее. Добавление в сплавы магния и цинка снижает коррозионную стойкость сплавов.

6. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛАЗЕРНОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭВТЕКТИЧЕСКИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

6.1. Микроструктура сплавов

Сплавы бинарных систем Al-Ca, Al-Ce, Al-La и Al-Ni эвтектического состава обладают достаточно хорошими литейными свойствами и потенциально могут быть применены в сфере 3Д печати. Однако из анализа литературы (глава 1) видно, что на данный момент исчерпывающей информации об исследовании их структуры и свойств при лазерном излучении нет. Поэтому было проведено исследование влияние лазерного излучения на поведение сплавов эвтектического состава Al-8 %Ca, Al-10 %La, Al-10 %Ce и Al-6 %Ni с помощью сплошной лазерной модификации поверхностей экспериментальных образцов.

Поверхность модифицированных образцов алюминиевых сплавов, на которой видны параллельные лазерные проплавы одинаковой ширины около 100 мкм, показана на рис. 6.1. Поперечное сечение экспериментальных образцов показано на рисунке 6.2. Средняя толщина наплавленного слоя (сверху) для сплавов Al-8 %Ca; Al-10 %Ce; Al-10 %La и Al-6 %Ni составила 62 ± 8 ; 90 ± 9 ; 70 ± 10 и 148 ± 9 мкм соответственно. Видно, что структура наплавленного слоя (сверху) и структуры основного металла (снизу) различаются: в структуре основного металла можно заметить дендриты алюминия и эвтектику разной дисперсности. Наиболее крупные дендриты видны в сплаве Al-8 %Ca (рис. 6.2а); более мелкие – в сплаве Al-10 %Ce (рис. 6.2б). Структуру сплавов Al-10 %La и Al-6 %Ni сложно рассмотреть с помощью оптической микроскопии (рис. 6.2в, г), поэтому были сделаны фото структуры всех сплавов с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (рис. 6.3).

Структура модифицированной поверхности образцов (на всех рисунках слева) экспериментальных сплавов выглядит достаточно однородной, в ней хорошо видны отдельные зоны плавления с типичной эллиптической формой (кроме образца сплава Al-6 %Ni, структура модифицированной поверхности которого выглядит полностью однородной). Структура основного металла всех четырёх сплавов неоднородна и содержит в себе дендриты алюминия и эвтектику. Тонкодисперсное строение эвтектики в сплавах Al-10% La и Al-6% Ni можно рассмотреть на рис. 6.3 в, г. [174]

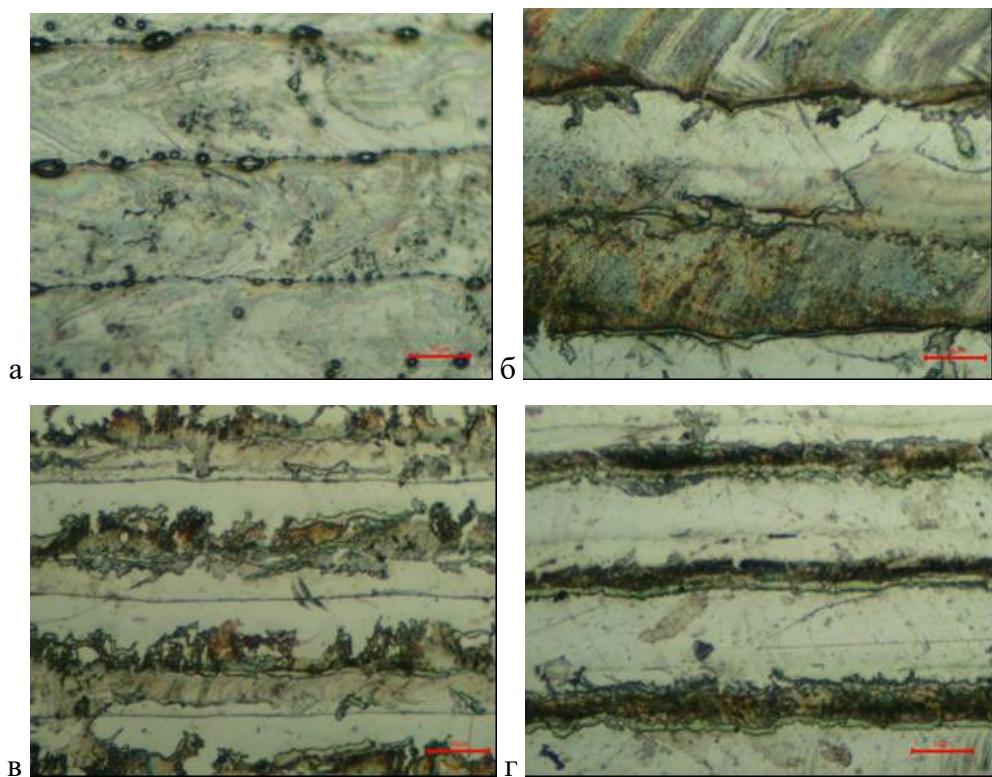


Рисунок 6.1 – Поверхность модифицированных образцов алюминиевых сплавов с модифицированной поверхностью, ОМ: а – Al-8 %Ca, б – Al-10 %Ce, в – Al-10 %La, г – Al-6 %Ni

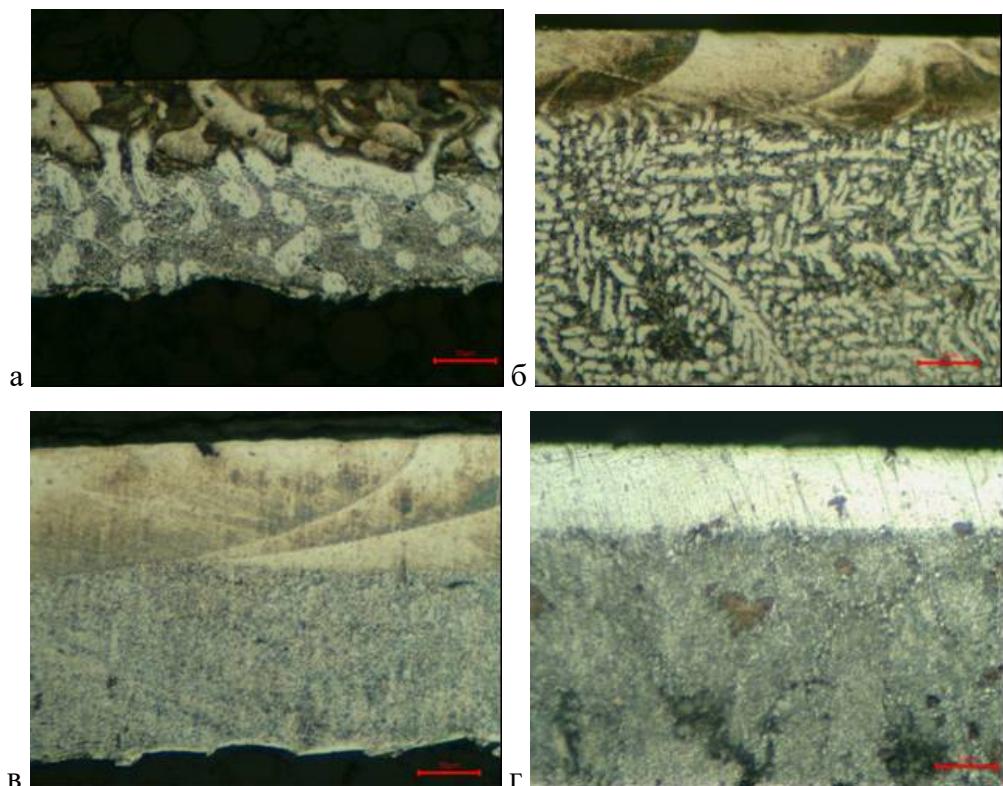


Рисунок 6.2 – Поперечное сечение образцов алюминиевых сплавов с модифицированной поверхностью, ОМ: а – Al-8 %Ca, б – Al-10 %Ce, в – Al-10 %La, г – Al-6 %Ni

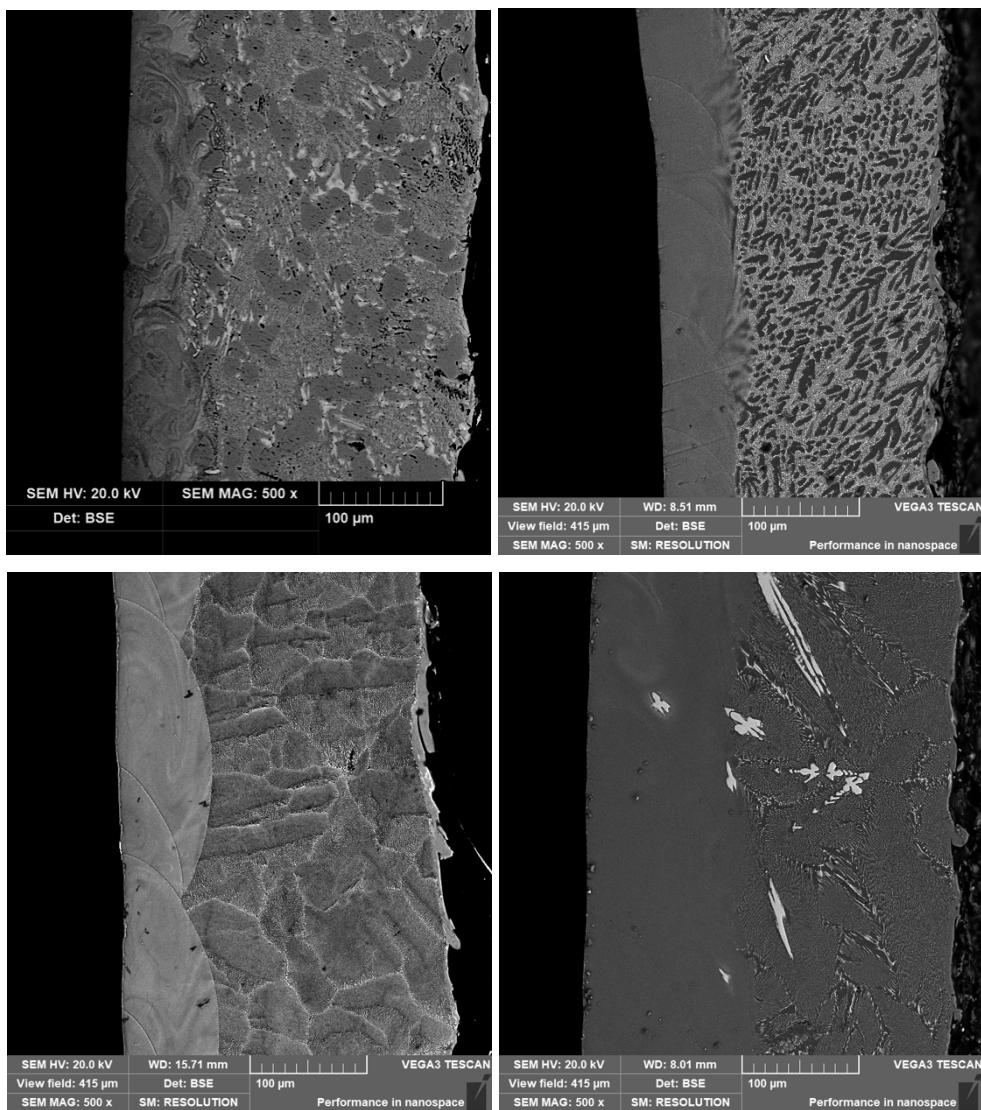


Рисунок 6.3 – Поперечное сечение образцов алюминиевых сплавов с модифицированной поверхностью, СЭМ: а – Al-8 %Ca, б – Al-10 %Ce, в – Al-10 %La, г – Al-6 %Ni

По результатам МРСА видно, что во всех сплавах, кроме Al-10 %La, распределение второго компонента в структуре основного металла неравномерно, а в сплаве Al-10 %La распределение лантана однородно из-за очень дисперсной эвтектики (рис. 6.4). Также можно отметить, что в структуре сплава Al-6 %Ni помимо дисперсной эвтектики находятся очень крупные (до 50 мкм) первичные кристаллы Al_3Ni характерной четырехугольной формы. В то же время в структуре модифицированной поверхности образцов всех четырёх сплавов распределение второго компонента становится преимущественно однородным [174].

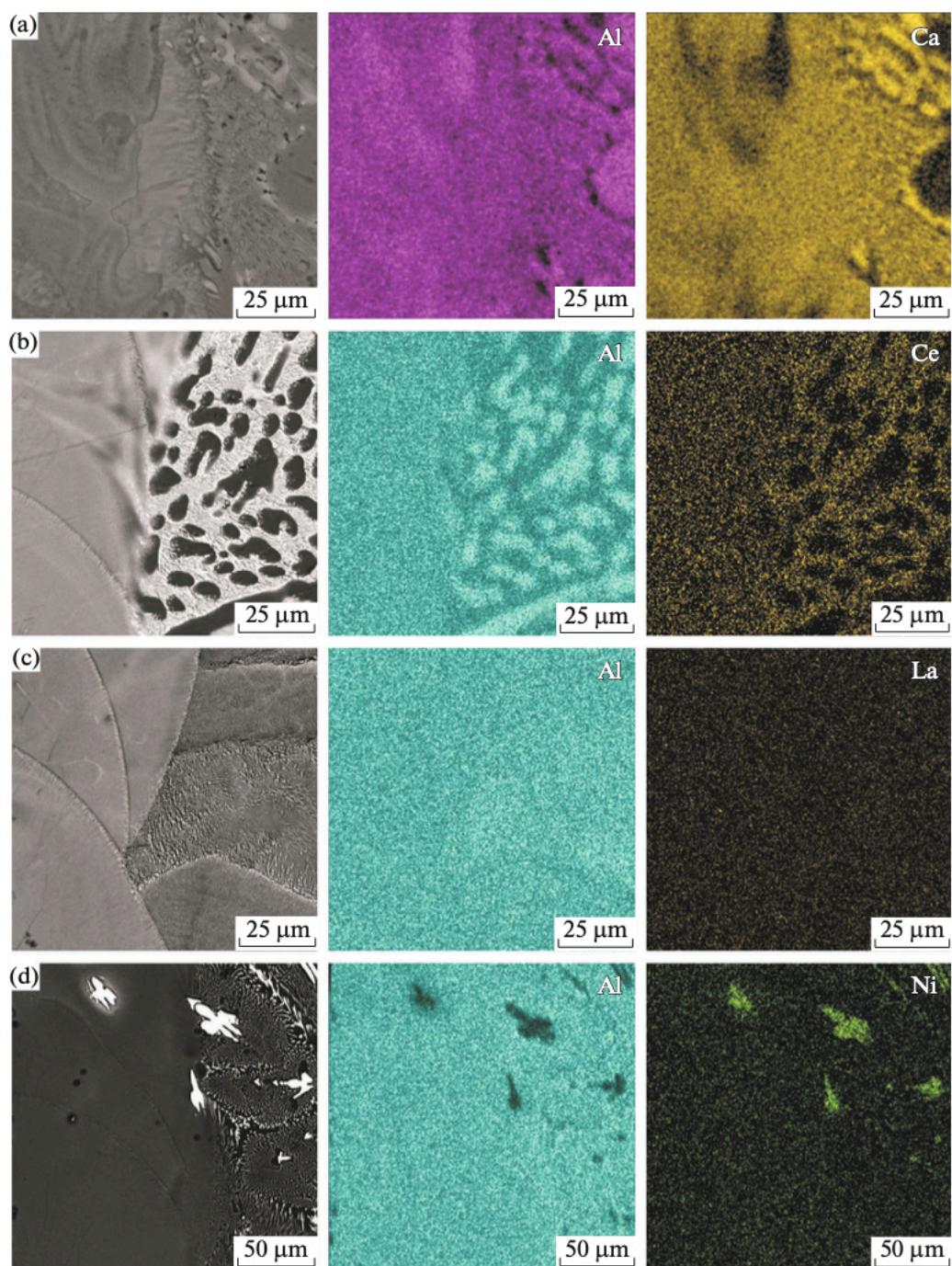


Рисунок 6.4 – Карты распределения химических элементов в поперечном сечении образцов алюминиевых сплавов с модифицированной поверхностью, СЭМ: а – Al-8% Ca, б – Al-10% Ce, в – Al-10% La, г – Al-6% Ni

6.2. Механические свойства сплавов

6.2.1. Микротвёрдость

Значения микротвёрдости всех четырёх сплавов показаны в таблице 6.1.

Микротвёрдость модифицированной поверхности всех экспериментальных образцов выше микротвёрдости основного металла. Более высокая микротвёрдость сплава Al-8 %Са связана с большей объёмной долей эвтектики в его структуре. Для более подробного изучения механизма упрочнения в сплаве Al-8 %Са было сделано дополнительное исследование.

Таблица 6.1 – Значения микротвёрдости экспериментальных сплавов

Сплав	Микротвёрдость основного металла, HV	Микротвёрдость модифицированной поверхности, HV	Упрочняющий эффект (относительный прирост твёрдости)
Al-8 %Са	86±3	228±27	2,6
Al-10 %Ce	48±3	80±9	1,7
Al-10 %La	61±3	94±3	1,5
Al-6 %Ni	59±3	133±12	2,2

Структура сформированного лазерным воздействием трека сплава Al-8%Са поперечном направлении показана на рисунке 6.5. Средние размеры зоны проплавления (ширина и глубина) приведены в таблице 6.2.

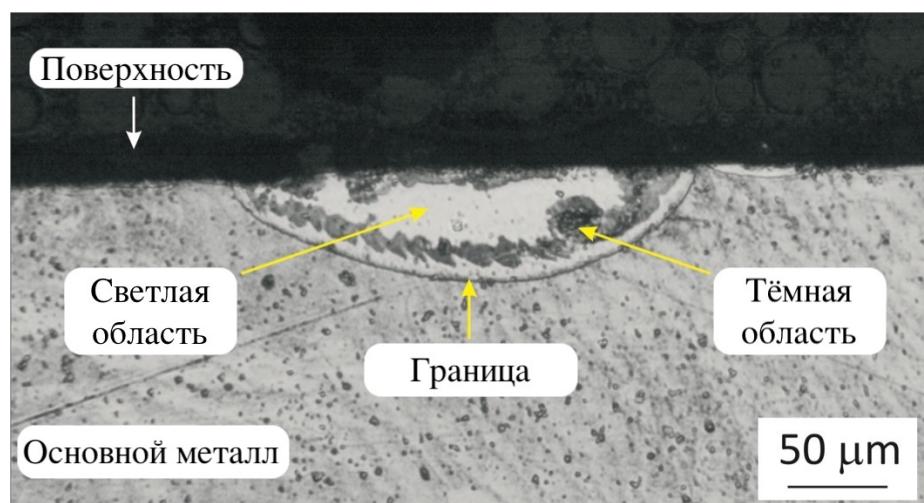


Рисунок 6.5 – Структура трека сплава Al-8%Са в поперечном направлении, ОМ

Таблица 6.2. – Характеристики сплава Al-8%Са после лазерной обработки

Размер трека, мкм		Микротвёрдость, ГПа		
Ширина	Глубина	Зона плавления	Граница	Основной металл
232	55	2,82 - 3,57	1,19 - 1,23	0,91 - 0,96

Внутренняя структура трека (зоны плавления) Al-8%Са неоднородна и на оптическом изображении видны отличия по контрасту: присутствуют светлые и тёмные области. Микровёрдость зоны плавления в несколько раз выше (2,82–3,57 ГПа), чем

микротвёрдость исходного литого сплава (0,9–1,0 ГПа). Светлые области имеют более высокую микротвёрдость – 3,29–3,57 ГПа, а тёмные области – более низкую – 2,82–2,90 ГПа. Отжиг при температуре 300 °С обработанных лазером пластин привел к снижению микротвёрдости тёмных областей зоны плавления до 1,4–1,9 ГПа и не изменил микротвёрдость светлых областей зоны плавления. Повышение температуры отжига до 400 °С привело к снижению микротвёрдости тёмных областей зоны плавления до 0,9–1,0 ГПа, что соответствует микротвёрдости основного металла, и светлых областей зоны плавления до 1,2–1,6 ГПа. [175, 176]

Учитывая, что самой твёрдой фазой в системе алюминий-кальций является интерметаллическое соединение Al_4Ca , имеющее микротвёрдость 2,0–2,6 ГПа [177], то для объяснение аномально высокой микротвёрдости зоны плавления требуются структурно-фазовые исследования методом ПЭМ. Образец (ламеллу размером ~ 15 мкм \times 8 мкм) для ПЭМ-исследований вырезали методом ФИП из светлой области зоны плавления, как имеющую наибольшую микротвёрдость и, следовательно, представляющую наибольший интерес.

Согласно данным ПЭМ, структура зоны плавления Al-8%Ca при малых увеличениях выглядит светлой и преимущественно однородной (рис. 6.6а), однако при больших увеличениях наблюдается специфическая дислокационная структура, состоящая из сплошной ориентированной сетки дислокаций (рис. 6.6b-d). Дислокации формируют своеобразные петли с преимущественной длиной и шириной 25–60 нм и 20–50 нм соответственно. Согласно прямому подсчёту петель на ПЭМ-изображении, их плотность составила $(0,8\text{--}0,9) \times 10^{11}$ см⁻². Тип электронограммы соответствует монокристаллу, при этом присутствуют только рефлексы от (Al)-фазы (рисунок 6.6с). Согласно данным EDS по 5 произвольно выбранным участкам структуры, в химическом составе присутствует только алюминий и кальций, причем массовая доля кальция варьируется от 7,0 до 8,9%. [175, 176]

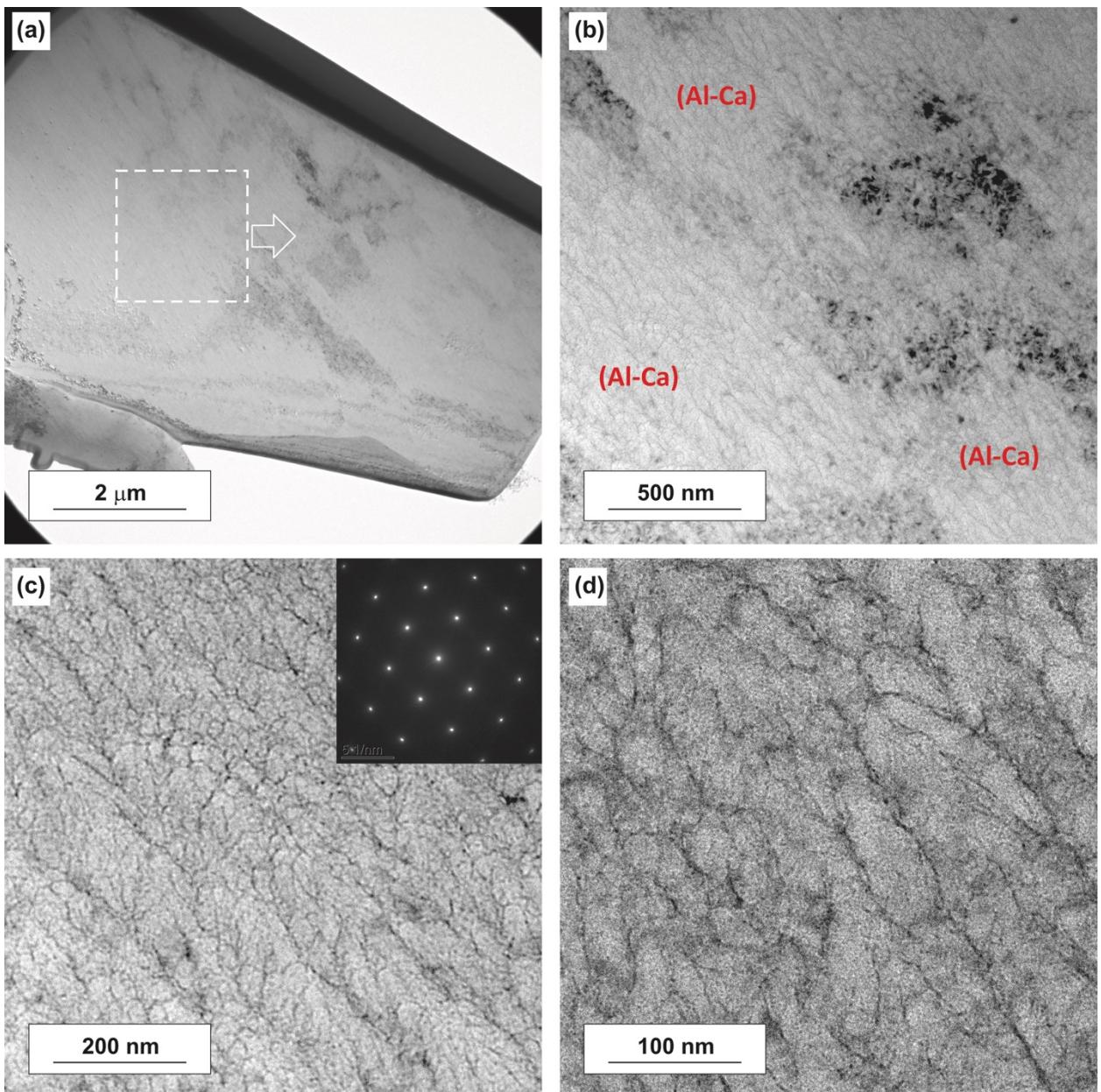


Рисунок 6.6 – Микроструктура трека Al-8%Са, ПЭМ

После отжига при 400 °С в структуре зоны плавления Al-8%Са наблюдается резкое уменьшение плотности дислокаций и выделение многочисленных нано- и субмикронных частиц Al₄Ca преимущественно круглой формы размером 50–130 нм (рис. 6.7). Присутствует небольшое количество более крупных частиц вытянутой или неправильной формы размером 170–340 мкм. Анализ кольцевых электронограмм и тёмных полей свидетельствует о малой разориентировке частиц. Согласно данным EDS матрица содержит 100% алюминия. [175, 176]

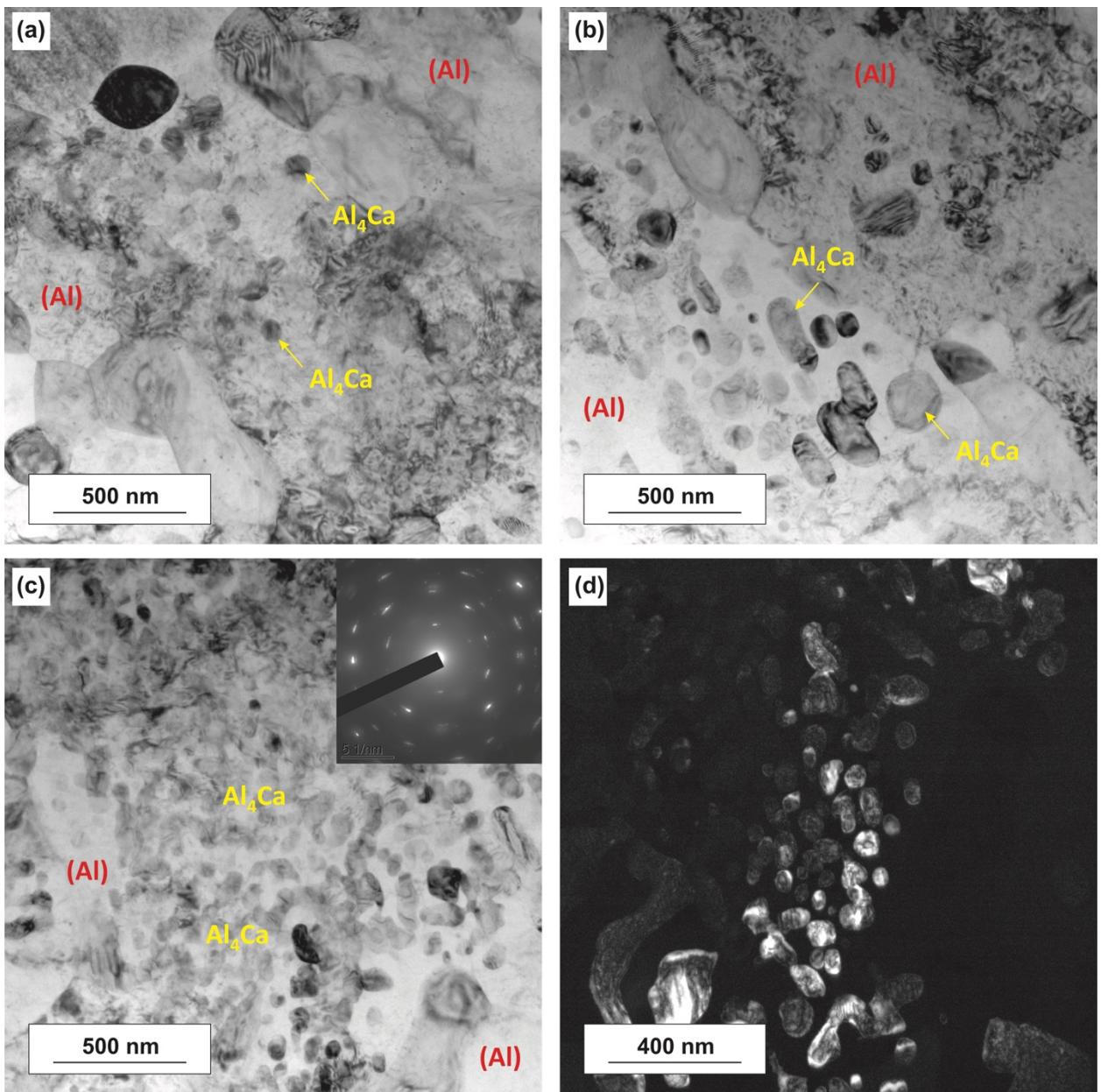


Рисунок 6.7 – Микроструктура трека Al-8%Ca после отжига при 400 °C, 1 ч, ПЭМ

Полученные результаты свидетельствуют о формировании пересыщенного твёрдого раствора кальция в алюминии. Так, согласно данным EDS, химический состав области плавления однороден, и массовая доля кальция в нем соответствует массовой доли кальция в самом сплаве. При этом никаких эвтектических частиц в структуре не наблюдается, равно как и дополнительных рефлексов на электронограмме. Кроме этого, параметр решётки алюминия в области плавления, рассчитанный из электронограммы, составил 0,242 нм, что на 3% больше, чем параметр решётки чистого алюминия – 0,235 нм (следует учитывать, что расчёт параметра решётки из электронограммы связан с большой ошибкой, поэтому измеренное значение параметра решётки может быть завышено). Эти данные свидетельствуют о присутствии всего кальция или его большей части в растворе алюминия;

часть кальция может сегрегировать. Ранее растворение частиц Al_4Ca в (Al) и сегрегирование кальция наблюдали при переходе Al-Ca-сплава в неравновесное состояние в условиях кручения под высоким давлением [178]. Кроме этого, о наличии пересыщенного твёрдого раствора (Al), безусловно, указывает выделение многочисленных частиц Al_4Ca в структуре зоны проплавления после отжига. [175, 176]

Таким образом, можно предложить следующее объяснение аномально высокой микротвёрдости сплава Al-8%Ca после лазерного воздействия: в условиях сверхбыстрой кристаллизации атомы кальция формируют пересыщенный твёрдый раствор (Al). Значительное несоответствие атомных размеров кальция (197 пм) и алюминия (143 пм) приводит к большим искажениям кристаллической решётки алюминия и увеличению её параметра, вызывая множественные микросдвиги, тем самым повышая на несколько порядков плотность дислокаций. Примесные атомы кальция (или сегрегации) закрепляют линии дислокации, формируя дислокационные петли. На наличие в структуре дислокационных петель указывает, во-первых, их размер, который на порядок меньше дислокационных ячеек, во-вторых, очень тонкие границы. Поэтому измеренная плотность петель должна быть близка к плотности дислокаций в структуре. Видно, что она всего на порядок меньше предельно возможной плотности дислокаций в кристалле. В результате атомы растворенного вещества (кальция) в алюминиевой матрице, равно как высокая плотность дислокаций, эффективно упрочняют твёрдый раствор (Al), что приводит к аномально высокой микротвёрдости. [175, 176]

6.2.2. Механические свойства

Механические свойства всех четырёх экспериментальных образцов до модификации поверхности и после показаны в таблице 6.3. Можно заметить, что лазерная обработка поверхности оказала различное влияние на изменение механических свойств образцов алюминиевых сплавов (стоит отметить, что количественная оценка изменения механических свойств связана с погрешностью из-за несколько различной толщины разрывных образцов). Для сплава Al-8 %Ca модификация поверхности не оказала сильного влияния на изменение прочности как продольных, так и поперечных образцов. Для сплава Al-10 %La лазерная обработка поверхности привела к увеличению предела текучести (на 30 %) и предела прочности (на 25 %) продольного образца и не изменила эти параметры у поперечного образца. Наоборот, для сплавов Al-10 %Ce и Al-6 %Ni модификация поверхности привела к сильно выраженному (в 1,4–1,7 раза и в 1,8–2,2 раза соответственно) увеличению предела текучести как продольного, так и поперечного образца. В то же время

для сплава Al-10 %Ce модификация поверхности повысила предел прочности продольного образца (в 1,4 раза) и не изменила его у поперечного образца; а для сплава Al-6 %Ni – к увеличению предела прочности (в 1,6 раза) как продольного, так и поперечного образца. Для всех четырёх модифицированных сплавов предел текучести продольного образца выше предела текучести поперечного образца; а предел прочности продольного образца выше или сопоставим с пределом прочности поперечного образца (табл. 6.4) [174].

Лазерная модификация поверхности или не оказала влияния на относительное удлинение (для сплава Al-8% Ca), или же снизила относительное удлинение (для сплавов Al-10 %Ce, Al-10 %La и Al-6 %Ni). Для модифицированных сплавов относительное удлинение продольного образца сопоставимо (для сплава Al-8 %Ca) или ниже относительного удлинения поперечного образца (для сплавов Al-10 % Ce, Al-10 %La и Al-6 %Ni) [174].

Таблица 6.3 – Механические свойства алюминиевых сплавов до и после модификации поверхности [174]

Сплав	Ориентация	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	σ_s^* , МПа
Al-8 %Ca	Литой	157	159	1,3	-
	продольный	171	180	1,2	206
	поперечный	154	171	1,2	143
Al-10 %Ce	Литой	80	120	6,9	-
	продольный	137	171	4,4	245
	поперечный	112	114	3,1	175
Al-10 %La	Литой	142	159	3,9	-
	продольный	182	197	3,4	287
	поперечный	149	158	1,5	166
Al-6 %Ni	Литой	83	134	3,3	-
	продольный	180	221	1,9	281
	поперечный	147	225	1,3	213

* теоретически рассчитанный предел текучести поверхности после лазерной модификации

Таблица 6.4 – Результаты сравнения механических свойства алюминиевых сплавов после модификации поверхности в продольном и поперечном направлениях, % [174]

Сплав	Отношение механических свойств продольных образцов к поперечным			
	$\sigma_{0.2}$	σ_b	δ	σ_s
Al-8 %Ca	1,11	1,05	1,00	1,16
Al-10 % Ce	1,22	1,5	1,42	1,39
Al-10 %La	1,22	1,25	2,27	1,37
Al-6 %Ni	1,22	0,98	1,46	1,35

Образец с модифицированной поверхностью можно представить в виде двухслойного композита. Тогда его предел текучести (σ) можно рассчитать по правилу

аддитивности в соответствии с уравнением:

$$\sigma = \sigma_s \times h_s + \sigma_m \times h_m \quad (1)$$

где σ_s – предел текучести модифицированного слоя; h_s – толщина модифицированного слоя; σ_m – предел текучести основного металла; h_m – толщина основного металла.

Тогда предел текучести модифицированного слоя (σ_s) можно представить, как:

$$\sigma_s = (\sigma - \sigma_m \times h_m) / h_s \quad (2)$$

Рассчитанный с учетом уравнения (2) предел текучести модифицированной поверхности для четырех сплавов приведены в таблице 6.2. Видно, что для сплава Al-8 %Ca предел текучести модифицированной поверхности продольного образца чуть больше (на 30 %) предела текучести основного металла, а поперечного образца даже чуть меньше предела текучести основного металла. Для сплава Al-10 %La предел текучести модифицированной поверхности продольного образца выше в 2 раза предела текучести основного металла, а предел текучести поперечного образца сопоставим с пределом текучести основного металла. Напротив, для сплавов Al-10 %Ce и Al-6 %Ni предел текучести модифицированной поверхности как продольного, так и поперечного образца в несколько раз (в 2,2–3,1 раза и в 2,6–3,4 раз соответственно) больше предела текучести основного металла. При этом предел текучести модифицированной поверхности продольных образцов всех четырёх экспериментальных сплавов выше предела текучести модифицированной поверхности поперечных образцов [174].

С помощью СЭМ были получены изображения поверхностей изломов разрывных образцов четырёх алюминиевых сплавов с модифицированной поверхностью (рис. 6.8–6.11). Разрушение модифицированного слоя образца сплава Al-8 %Ca происходит хрупко по механизму скола (рис. 6.8), что указывает на сильную охрупченность слоя. Предположительно при растяжении образца в модифицированном слое происходит раннее трещинообразование, что объясняет его низкую прочность и отсутствие вклада в упрочнение образца. Поверхность разрушения образца сплава Al-10 %Ce в области модифицированного слоя имеет довольно развитый рельеф, что свидетельствует о наличии пластической деформации (рис. 6.9). Поверхность разрушения образца сплава Al-10 %La в области модифицированного слоя, в основном, плоская, однако микромеханизм разрушения вязкий мелкоямочный (рис. 6.10). В области основного металла сплава Al-10 %La наблюдается значительная утяжка и однородный вязкий ямочный излом. Поверхность разрушения образца сплава Al-6 %Ni в области модифицированного слоя смешанная: в ней встречаются как области хрупкого разрушения по механизму скола, так и области вязкого ямочного разрушения (рис. 6.11). [174]

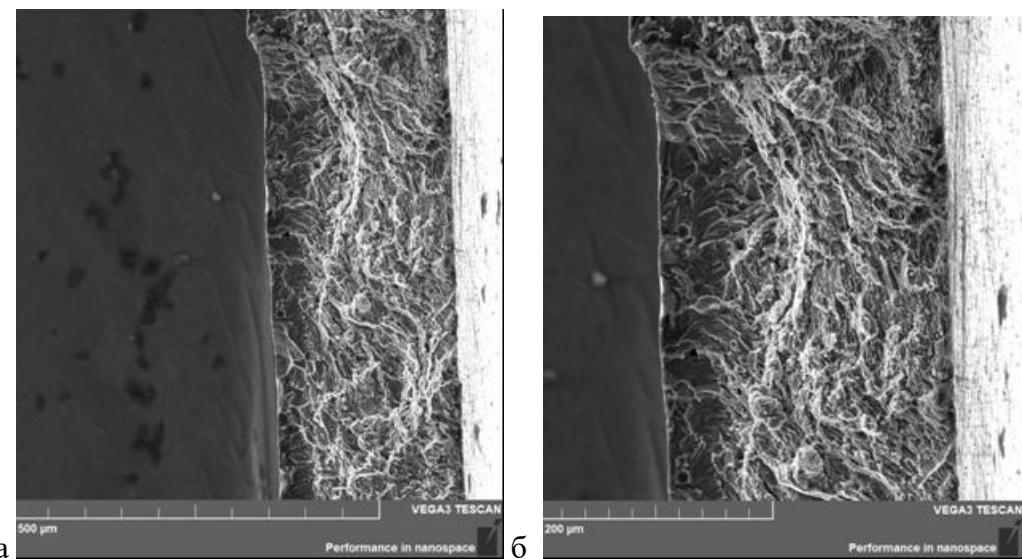


Рисунок 6.8 – Поверхности изломов разрывных образцов сплава Al-8 %Са после модификации поверхности, СЭМ

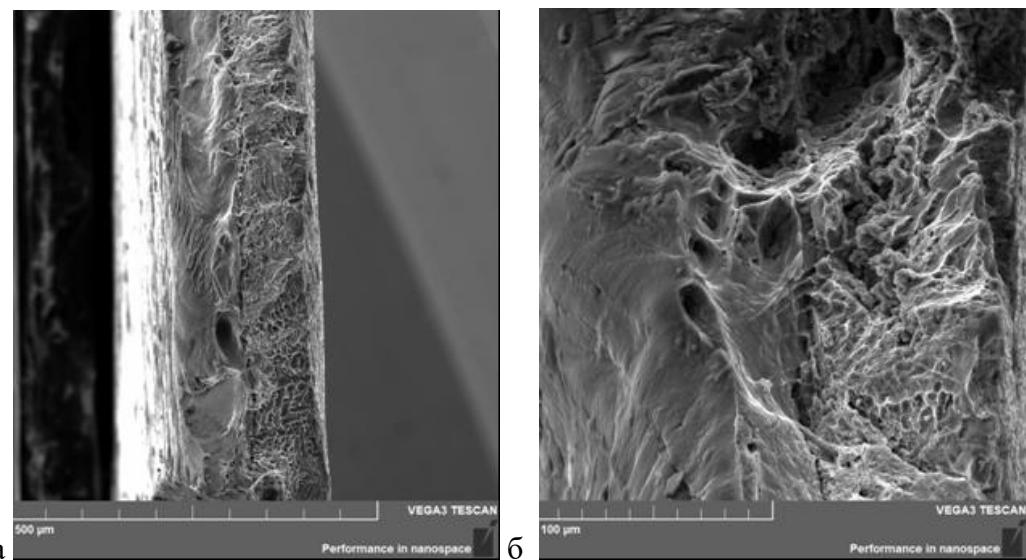


Рисунок 6.9 – Поверхности изломов разрывных образцов сплава Al-10 %Се после модификации поверхности, СЭМ

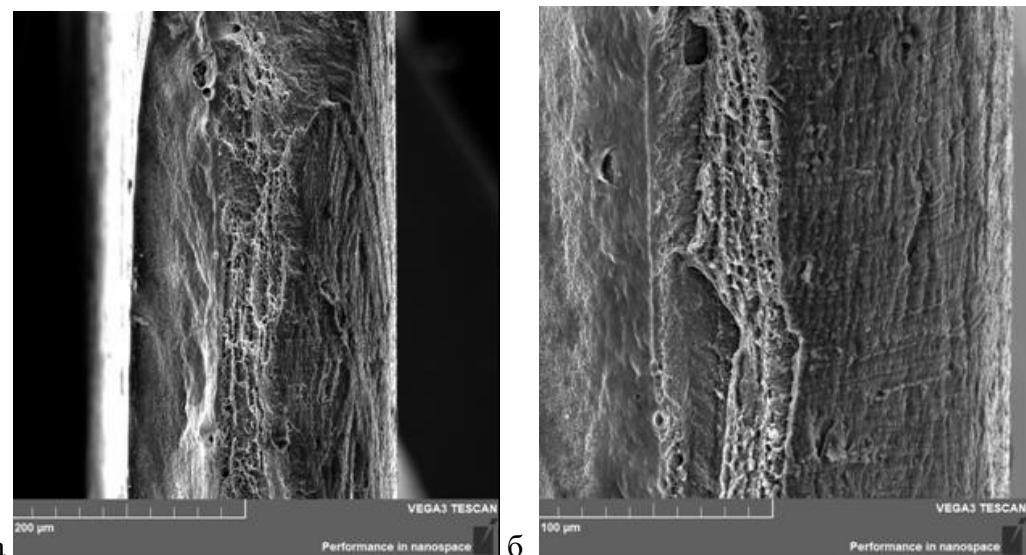


Рисунок 6.10 – Поверхности изломов разрывных образцов сплава Al-10 %La после модификации поверхности, СЭМ

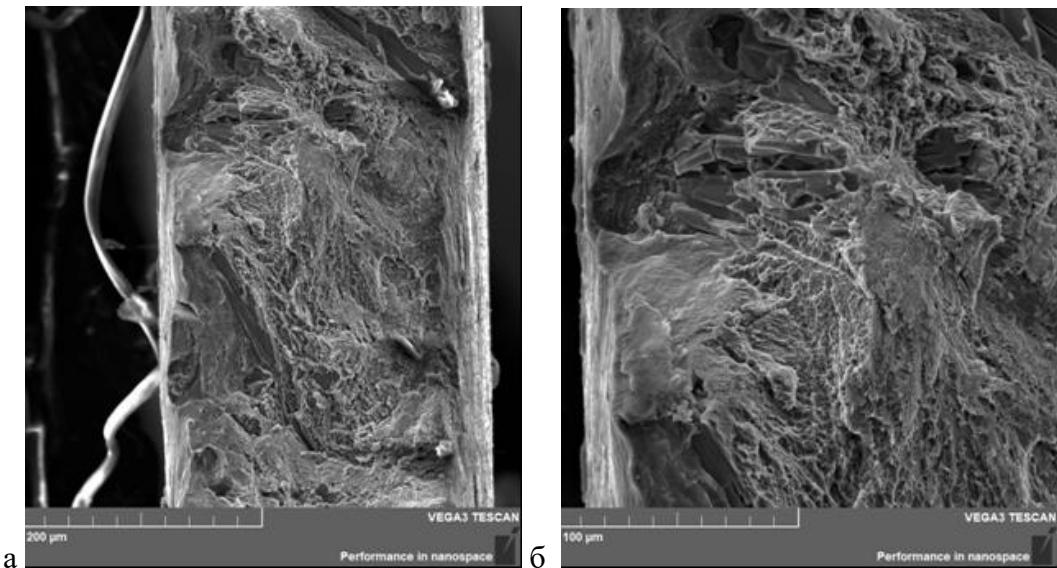


Рисунок 6.11 – Поверхности изломов разрывных образцов сплава Al-6 %Ni после модификации поверхности, СЭМ

Упрочняющий эффект воздействия лазером может быть связан с формированием пересыщенного твёрдого раствора, а также уменьшением эвтектических частиц в структуре модифицированной поверхности [179]. Согласно полученным результатам, обработка поверхности лазером экспериментальных сплавов оказалась разнородный упрочняющий эффект в зависимости от типа эвтектики. Так, для сплава Al-8 %Сa получен наибольший упрочняющий эффект и наибольшая микротвёрдость модифицированной поверхности, что в итоге способствовало к охрупчиванию и раннему трещинообразованию образца при растяжении. Напротив, упрочняющий эффект и микротвёрдость модифицированной

поверхности в меньшей степени в образцах остальных сплавов Al-10 %Ce, Al-10 %La и Al-6 %Ni привели к увеличению их прочности при растяжении. При этом механизм разрушения модифицированных образцов различен. В изломах сплава Al-10 %La с наименьшим упрочнением присутствовала, в основном, вязкая ямочная составляющая, а в сплаве Al-6 %Ni с наибольшим упрочнением в изломах большая доля хрупкой составляющей. Полученные результаты говорят о том, что сплошная модификация поверхности лазером является перспективной для упрочнения эвтектических алюминиевых сплавов данных двойных систем с Ca, Ce, La и Ni. Однако на практике применение такого упрочнения различно. Сплав Al-8 %Ca с модификацией поверхности лазером по данному режиму, по-видимому, может представлять интерес с точки зрения повышенной износостойкости. В то же время модификация лазером двойных алюминиевых сплавов с Ce, La и Ni может увеличить их ресурс как конструкционных материалов, работающих в условиях нагружения. Необходимо еще раз отметить, что при воздействии на поверхность сплавов лазером возникают условия, близкие к условиям лазерной 3Д-печати, что делает все четыре сплава потенциально применимыми в аддитивных технологиях [174]

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6

1. Средняя толщина наплавленного слоя для сплавов Al-8 %Ca, Al-10 %Ce, Al-10 %La и Al-6 %Ni составила 62 ± 8 ; 90 ± 9 ; 70 ± 10 и 148 ± 9 мкм соответственно. В структуре модифицированной поверхности образцов всех четырёх сплавов распределение второго компонента, в основном, однородно по сравнению со структурой основного металла.
2. По результатам исследования влияния воздействия лазером на литой алюминиевый сплав эвтектического состава Al-8%Ca обнаружено, что оно приводит к увеличению микротвёрдости сплава в 4 раза (до 3,5 ГПа) за счёт создания пересыщенного твёрдого раствора кальция в алюминии и формирования множества дислокационных петель в условиях быстрой кристаллизации.
3. В сплаве Al-8 %Ca наблюдается наибольший упрочняющий эффект (в 2,6 раз), который, однако, способствует охрупчиванию при растяжении. Тем не менее, модифицированный сплав Al-8 %Ca может представлять интерес с точки зрения повышенной износостойкости. Напротив, модификация поверхностей образцов сплавов Al-10 %Ce, Al-10 %La и Al-6 %Ni лазером демонстрирует меньший

упрочняющий эффект (в 1,5–2,2 раза), но повышает их прочность при растяжении и формирует вязкий или смешанный вязко-хрупкий излом.

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

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. С использованием методов моделирования и расчёта, а также экспериментальных методик были выполнены исследования алюминиевых сплавов с добавками кальция и церия в качестве основных легирующих элементов, а также алюминиевых сплавов с добавками кальция, церия, никеля и кальция, церия, цинка в области алюминиевого угла: построены политеrmические и изотермические разрезы, участки проекций поверхностей ликвидус и др. Установлена взаимная растворимость компонентов с образованием следующих соединений: $(Al,Zn)_4Ca$, $(Al,Zn)_{11}Ce_3$, $Al_4(Ca,Ce)$, $Al_{11}(Ce,Ca)_3$, $(Al,Zn)_4(Ca,Ce)$, $(Al,Zn)_{11}(Ce,Ca)_3$.
2. В каждой из систем выбраны наиболее перспективные композиции для применения в качестве литейных и/или деформируемых сплавов: $Al-5Ca-3Ce$, $Al-3Ca-3Ce-1Mn$, $Al-3Ca-4Ce-2Ni$ и $Al-1Ca-1Ce-0,2Zr-0,1Sc$, $Al-4Ca-3Ce-4Zn$, $Al-6Ca-2Ce-3Ni$, $Al-3Ca-3Ce-1Ni-0,3Sc-0,1Cr$.
3. Исследована возможность упрочнения сплавов добавками марганца, циркония, скандия и хрома. Установлено, что литейные композиции с высокой долей эвтектических интерметаллидных фаз слабо упрочняются добавками циркония и скандия, а деформируемые композиции, в которых доля эвтектических интерметаллидов мала, возможно упрочнять этими элементами без использования закалки. Марганец обеспечивает твёрдорастворное упрочнение, а также способствует упрочнению за счёт диспергирования структуры сплавов.
4. Установлено, что хром образует тройное соединение $Al_{11}CaCr_2$, что приводит к обеднению алюминиевого твёрдого раствора этим компонентом. Поэтому упрочнение алюминиево-кальциевых сплавов хромом не целесообразно.
5. Показано, что литейные свойства (жидкотекучесть и горячеломкость) выбранных экспериментальных композиций не уступают известным промышленным силуминам.
6. Показана высокая деформационная пластичность всех выбранных экспериментальных композиций: методами горячей прокатки из них получены листовые образцы с общими степенями обжатия более 70%.
7. Показана теплостойкость алюминиевых сплавов с добавками кальция и церия в качестве основных легирующих элементов: она выше, чем у марочного силумина АК12М2, а дополнительное легирование Ni, Mn, Cr, Sc дополнительно повышает

показатели прочности и теплостойкости. Поэтому рассмотренные композиции могут стать основой для новых теплостойких высокотехнологичных сплавов.

8. Установлено, что плотность алюминиевых сплавов, содержащих кальций, церий, хром, скандий, марганец и цирконий сопоставима с плотностью промышленных силуминов.
9. Исследована коррозионная стойкость алюминиевых сплавов с добавками кальция и церия, а также кальция, церия и никеля в качестве основных легирующих элементов, в сравнении с некоторыми промышленными сплавами. Показано, что сплавы тройной системы Al-Ca-Ce не теряют массу и их поверхность остается светлой. Образец сплава четверной системы с Ni тоже не теряет массу, но его поверхность заметно потемнела. Добавление в сплавы магния и цинка снижает коррозионную стойкость сплавов.
10. Подтверждена перспективность использования бинарных алюминиевых сплавов эвтектического состава с Ca, Ce, La и Ni в аддитивном производстве. По результатам исследования влияния воздействия лазером на литой алюминиевый сплав Al-8 %Ca наблюдается наибольший упрочняющий эффект (в 2,6 раз), который способствует охрупчиванию при растяжении, но этот сплав может представлять интерес с точки зрения повышенной износостойкости. Модификация поверхностей образцов сплавов Al-10 %Ce, Al-10 %La и Al-6 %Ni лазером демонстрирует меньший упрочняющий эффект (в 1,5–2,2 раза), но повышает их прочность при растяжении и может увеличить их ресурс как конструкционных материалов, работающих в условиях нагружения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Белов Н.А., Наумова Е.А., Акопян Т.К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. – М.: Руда и металлы, 2016. – 256 с.
2. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов – М.: Издательский Дом МИСиС, 2010. – 511 с.
3. Poplawsky J.D., Milligan B.K., Allard L.F., Shin D., Shower P., Chisholm M.F., Shyam A. The synergistic role of Mn and Zr/Ti in producing θ' /L12 co-precipitates in Al-Cu alloys // Acta Mater. – 2020. – P.194 (pre-publish)
4. Shin D., Shyam A., Lee S., Yamamoto Y., Haynes J. A. Solute segregation at the Al/ θ' -Al2Cu interface in Al-Cu alloys. // Acta Materialia. – 2017. – P. 141.
5. Yang C., Zhang P., Shao D., Wang R.H., Cao L. F., Zhang J.Y., Liu G., Chen B.A., Sun J. The influence of Sc solute partitioning on the microalloying effect and mechanical properties of Al-Cu alloys with minor Sc addition. // Acta Mater. – 2016. – V. 119. – P. 68-79.
6. Ding J., Cui C., Sun Y., Zhao L., Cui S. Effect of Mo, Zr, and Y on the high-temperature properties of Al–Cu–Mn alloy. // J. Mater. Res. – 2019. – V. 34 (22). – P. 3853-3861.
7. Gao Y.H., Cao L.F., Yang C., Zhang J.Y., Liu G., Sun J. Co-stabilization of θ' -Al2Cu and Al3Sc precipitates in Sc-microalloyed Al-Cu alloy with enhanced creep-resistance. // Materials Today Nano. – 2019. – Article 100035.
8. Shower P., Morris J., Shin D., Radhakrishnan B., Poplawsky J., Shyam A. Mechanisms for stabilizing θ' (Al2Cu) precipitates at elevated temperatures investigated with phase-field modeling. // Materialia. – 2019. – V.6. – Article 100335.
9. Gao Y.H., Cao L.F., Kuang, J. Zhang J.Y., Liu G., Sun J. Assembling dual precipitates to improve high-temperature resistance of multi-microalloyed Al–Cu alloys. // J. Alloy. Compd. – 2020. – Article 153629.
10. Tiwary C.S., Kashyap S., Chattopadhyay K. Development of alloys with high strength at elevated temperatures by tuning the bimodal microstructure in the Al-Cu-Ni eutectic system. // Scr. Mater. – 2014. – P. 93.
11. Shyam A., Roy S., Shin D., Poplawsky J.D., Allard L.F., Yamamoto Y., Morris J.R., Mazumder B., Idrobo J.C., Rodriguez A., Watkins T.R., Haynes J.A. Elevated temperature microstructural stability in cast AlCuMnZr alloys through solute segregation. // Mater. Sci. Eng., A. – 2019. – P.765.
12. Dai H., Wang L., Dong B., Miao J., Lin S., Chen H. Microstructure and high-temperature mechanical properties of new-type heat-resisting aluminum alloy Al6.5Cu2Ni0.5Zr0.3Ti0.25V under the T7 condition. // Materials Letters. – 2023. – V. 332. – Article 133503.

13. Wang E.R., Hui X.D., Chen G.L. Eutectic Al–Si–Cu–Fe–Mn alloys with enhanced mechanical properties at room and elevated temperature. // Materials & Design. – 2011. – V.32 (8–9). – P. 4333-4340.
14. 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 & Design. – 2011. V. 32 (3). – P. 1159-1166.
15. Choi H.-S., Sung S.-Y., Choi H.-J., Sohn Y.-H., Han B.-S., Lee K.-A. High Temperature Tensile Deformation Behavior of New Heat Resistant Aluminum Alloy. // Procedia Engineering. – 2011. – V. 10. – P. 159-164.
16. Li G., Liao H., Suo X., Tang |Y., Dixit U. S., Petrov P. Cr-induced morphology change of primary Mn-rich phase in Al-Si-Cu-Mn heat resistant aluminum alloys and its contribution to high temperature strength. // Materials Science and Engineering: A. – 2018. – V. 709. – P. 90-96.
17. Белов Н.А. Экономнолегированные жаропрочные алюминиевые сплавы: принципы оптимизации фазового состава // Авиационные материалы и технологии. – 2011. – №2. С. 6–11.
18. Белов Н.А., Золоторевский В.С. Литейные сплавы на основе алюминиевоникелевой эвтектики (никиалины) как возможная альтернатива силуминам. // Цветные металлы. – 2003. – №2. – С. 99-105.
19. Белов Н.А., Алабин А.Н. Перспективные алюминиевые сплавы с добавками циркония и скандия //Цветные металлы. – 2007. – №2. – С. 99-106.
20. Белов Н.А., Алабин А.Н. Перспективные алюминиевые сплавы с повышенной жаропрочностью для арматуростроения как возможная альтернатива сталим и чугунам //Арматуростроение. – 2010. – №2. – С. 50-54.
21. Belov N.A. Principles of Optimising the Structure of Creep Resisting Casting Aluminium Alloys Using Transition Metals //Journal of Advanced Materials. – 1994. – V.1 (4). – P. 321-329.
22. Белов Н.А. Использование многокомпонентных диаграмм состояния для оптимизации структуры и состава высокопрочных литейных алюминиевых сплавов //Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1995. – №1. – С. 48-57.
23. Belov N.A., Alabin A.N., Eskin D.G., Istomin-Kastrovskiy V.V. Optimization of Hardening of Al-Zr-Sc Casting Alloys //Journal of Material Science. – 2006. – V. 41. – P. 5890-5899.

24. Патент РФ 2478131 Российская Федерация «Термостойкий литейный алюминиевый сплав АН2ЖМц»/ Белов Н.А., Белов В.Д., Алабин А.Н., Мишурев С.С; опубл. 27.03.2013, бюл.№9.
25. Belov N.A., Naumova E.A., Eskin D.G. Casting alloys of the Al-Ce-Ni System: microstructural approach to alloy design // Materials Science and Engineering A. – 1999. – V. 271. – P. 134-142.
26. Wu T., Plotkowski A., Shyam A., Dunand D.C. Microstructure and creep properties of cast near-eutectic Al–Ce–Ni alloys. // Mater. Sci. Eng., A. – 2022. – V. 833. – Article 142551.
27. Robson J.D., Engler O., Sigli C., Deschamps A., Poole W.J. Advances in microstructural understanding of wrought aluminum alloys. // Metall. Mater. Trans.: Physical Metallurgy and Material Science. – 2020. – V. 51. – P. 4377-4389.
28. Qian F., Mørtsell, E.A., Marioara C.D., Andersen S.J., Li Y. Improving ageing kinetics and precipitation hardening in an Al-Mg-Si alloy by minor Cd addition. // Materialia. - 2018. – V. 4. – P. 33-37.
29. Pan S., Chen X., Zhou X., Wang Z., Chen K., Cao Y., Lu F., Li S. Micro-alloying effect of Er and Zr on microstructural evolution and yield strength of Al-3Cu (wt.%) binary alloys. // Mater. Sci. Eng. – 2020. – P.790.
30. Li Z., Zhang Z., Chen X.G. Improvement in the mechanical properties and creep resistance of Al-Mn-Mg 3004 alloy with Sc and Zr addition. // Mater. Sci. Eng. – 2018. – V. 729. – P.196-207.
31. Farkoosh A.R., Grant Chen X., Pekguleryuz M. Interaction between molybdenum and manganese to form effective dispersoids in an Al-Si-Cu-Mg alloy and their influence on creep resistance. // Mater. Sci. Eng. – 2015. – V. 627. – P.127-138.
32. Гуляев А. П. Металловедение. Учебник для вузов. 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
33. ГОСТ 4784-2019. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. – М.: Стандартинформ, 2005.
34. Robson J.D., Prangnell P.B. Dispersoid precipitation and process modelling in zirconium containing commercial aluminum alloys. // Acta Mater. – 2001. – V. 49. – P. 599-613.
35. Karnesky R.A., Dunand D.C., Seidman D.N. Evolution of nanoscale precipitates in Al microalloyed with Sc and Er. // Acta Mater. – 2009. – V.57. – P. 4022-4031.
36. Knipling K. E., Dunand D. C., Seidman D. N. Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum- based alloys—A review // Z. Metallkd. – 2006. – V.97. – P. 246–265

37. Belov N.A., Korotkova N.O., Akopyan T.K., Pesin A.M. Phase composition and mechanical properties of Al–1.5%Cu–1.5%Mn–0.35%Zr(Fe,Si) wire alloy. // *J. Alloys Compd.* – 2019. – V.782. – P. 735-746.
38. Dorin T., Ramajayam M., Lamb J., Langan T. Effect of Sc and Zr additions on the microstructure/strength of Al-Cu binary alloys. // *Mater. Sci. Eng.* – 2017. – V. 707. – P.58-64.
39. Mondol S., Makineni S.K., Kumar S., Chattopadhyay K. Enhancement of high temperature strength of 2219 alloys through small additions of Nb and Zr and a novel heat treatment. // *Metall. Mater. Trans.: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2018. – V. 49. – P. 3047-3057
40. Wen S.P., Gao K.Y., Li Y., Huang H., Nie Z.R. Synergetic effect of Er and Zr on the precipitation hardening of Al-Er-Zr alloy // *Scripta Mater.* – 2011 – V. 65. – P.592-595.
41. Knipling K. E., Dunand D. C., Seidman D. N. Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during aging at 450 °C–600 °C // *Acta Mater.* – 2008. – V.56. P. 1182–1195.
42. Knipling K. E., Dunand D. C., Seidman D. N. Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during isothermal aging at 375 °C–425 °C // *Acta Mater.* – 2008. – V.56. P. 114–127
43. Pan S., Qian F., Li C., Wang Z., Li Y. Synergistic strengthening by nano-sized α -Al(Mn,Fe)Si and Al₃Zr dispersoids in a heat-resistant Al–Mn–Fe–Si–Zr alloy. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2021. – V. 819. – Article 141460.
44. Fuller C.B., Murray J.L., Seidman D.N. Temporal evolution of the nanostructure of Al(Sc,Zr) alloys: Part i - chemical compositions of Al₃(Sc_{1-x}Zr_x) precipitates. // *Acta Mater.* – 2005. – V. 53. – P.5401-5413.
45. Li H., Bin J., Liu J., Gao Z., Lu X. Precipitation evolution and coarsening resistance at 400°C of Al microalloyed with Zr and Er. // *Scripta Mater.* – 2012. – V. 67. – P. 73-76.
46. Wen S.P., Gao K.Y., Huang H., Wang W., Nie Z.R. Role of Yb and Si on the precipitation hardening and recrystallization of dilute Al-Zr alloys. // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 599. – P. 65-70.
47. Booth-Morrison C., Mao Z., Diaz M., Dunand D.C., Wolverton C., Seidman D.N. Role of silicon in accelerating the nucleation of Al₃(Sc,Zr) precipitates in dilute Al-Sc-Zr alloys. // *Acta Mater.* -2012. – V. 60. – P.4740-4752.
48. Gao H., Wang Y., Wang J., Sun B., Apelian D. Aging and recrystallization behavior of quaternary Al-0.25Zr-0.03Y-0.10Si alloy. // *Mater. Sci. Eng., A* – 2019. – V. 763. – Article 138160.

49. Liu L., Jiang J.-T., Zhang B., Shao W.-Z., Zhen L. Enhancement of strength and electrical conductivity for a dilute Al-Sc-Zr alloy via heat treatments and cold drawing. // Journal of Materials Science & Technology. – 2019. – V. 35 (6). – P. 962-971.
50. Belov N.A., Alabin A.N., Matveeva I.A. Optimization of phase composition of Al–Cu–Mn–Zr–Sc alloys for rolled products without requirement for solution treatment and quenching // J. Alloys Compd. – 2014. – V. 583. – P.206-213.
51. Belov N.A., Akopyan T.K., Mishurov S.S., Korotkova N.O. Effect of Fe and Si on the microstructure and phase composition of the aluminium–calcium eutectic alloys.// Non-ferrous Metals. – 2017. – V.2. – P. 32-37.
52. Polmear I.J. Light Alloys - From Traditional Alloys to Nanocrystals. Fourth Edition. - Australia, Melbourne: Monash University, 2006. – 421 p.
53. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3т.: Т.1/ Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
54. Добаткин В.И., Елагин В.И., Федоров В.М. БыстроакриSTALLизованные алюминиевые сплавы. – М.: ВИЛС, 1995. – 341 с.
55. Yan W., Wang P., Huang X. Thermodynamic analysis of the Al–Ni system // Intermetallics. – 2022. – V. 149, 107647
56. Бешенков П. С., Васина М. А. Влияние термической обработки на структуру и свойства литьевых сплавов на основе систем Al-Ca, Al-Ce и Al-La // Всероссийская научно-техническая конференция «Студенческая научная весна: Машиностроительные технологии»: материалы конференции, 7 – 10 апреля, 2015, Москва, МГТУ им. Н.Э.Баумана / М.: ООО «КванторФорм», 2015 – URL: <http://studvesna.ru?go=articles&id=1239> (дата обращения: 29.05.2019).
57. Smartt H.B., Tu L.K., Courtney T.H. Elevated temperature stability of the Al – Al₃Ni eutectic composite // Metall. Mater. Trans. Process. Sci. – 1971. – V. 2. – P. 2717–2727,
58. Jones D.R.H., May G.J. The thermal stability of the Al-Al₃Ni eutectic in a temperature gradient // Acta Metall. – V. 23. – 1975. – P. 29-34
59. Czerwinski F. Cerium in aluminum alloys. // Journal of Materials Science. – 2020. – V. 55. – P. 24–72.
60. Okamoto H. Al–Ce (Aluminum–Cerium). // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2011. – V. 32(4). – P. 92-393
61. Mondolfo L.F. Aluminum alloys: structure and properties. – London/Boston: Butterworths, 1976.

62. Cao Z., Kong G., Che C., Wang Y., Peng H. Experimental investigation of eutectic point in Al-rich Al-La, Al-Ce, Al-Pr and Al-Nd systems // Journal of rare earths. - 2017. - V. 35. - P. 1022-1028.
63. Cacciamani G., Ferro R. Thermodynamic Modeling of Some Aluminium-Rare Earth Binary Systems: Al-La, Al-Ce and Al-Nd // Calphad. – 2001. – V.25 (4). – P. 583-597.
64. Zhang Zh., Wang Y., Bian X. Microstructure selection map for rapidly solidified Al-rich Al-Ce alloys // Journal of Crystal Growth. – 2004. – №260. – P. 557–565.
65. Inoue A., Ohtera K., Kita K. and Masumoto T. New Amorphous Alloys with Good Ductility in Al-Ce-M (M=Nb, Fe, Co, Ni or Cu) Systems // Jpn. J. Appl. Phys. – 1988. – V. 27. – L1796
66. Waterloo G., Jones H. Microstructure and thermal stability of melt-spun Al-Nd and Al-Ce alloy ribbons. // Journal of Materials Science. – 1996. – V. 31. – P. 2301-2310.
67. Lingying Y., Gang G., Jun L., Haichun J., Xinming Zh. Influence of Ce addition on impact properties and microstructures of 2519A aluminum alloy. // Materials Science and Engineering: A. – V. 582. – 2013. – P. 84-90.
68. Hawksworth A., Rainforth W.M., Jones H. Solidification microstructure selection in the Al-rich Al-La, Al-Ce and Al-Nd systems // Journal of Crystal Growth. – 1999. – V.197. – P. 286-296.
69. Plotkowski A., Rios O., Sridharan N. Evaluation of an Al-Ce alloy for laser additive manufacturing // Acta Materialia. – 2017. – V.126. – P. 507-519.
70. Ding W.-J., Yi J.-X., Chen P. Elastic properties and electronic structures of typical Al-Ce structures from first-principles calculations. // Solid State Sciences. – 2012. – V.14. – P. 555-561.
71. Sims Z., Weiss D., Rios O., Henderson H., Kesler M., McCall S., Thompson M., Perron A., Moore E. The Efficacy of Replacing Metallic Cerium in Aluminum–Cerium Alloys with LREE Mischmetal. // Light Metals. – 2020. – P.216-221
72. Hirano K., Agarwala R.P., Cohen M. Diffusion of iron, nickel and cobalt in aluminum // Acta Metall. – 1962. – V.10. – P. 857–863.
73. Hawksworth A., Rainforth W.M., Jones H. Thermal stability of Al/Al 11 Ce 3 and Al/Al 11 La 3/Al 3 Ni eutectics obtained by Bridgman growth // Mater. Sci. Technol. – 1999. – V.15. – P. 616–620.
74. Smartt H.B., Tu L.K., Courtney T.H. Elevated temperature stability of the Al-Al₃Ni eutectic composite // Metall. Trans. A. – 1971. – V. 2. – P. 2717–2727.
75. Aaron H.B., Weinberg F. Preferential diffusion along interphase boundaries // Acta Metall – 1972. – V.20. – P. 339–344.

76. Wang H., Li Z., Chen Z., Yang B. Thermodynamic optimization of the Ni-Al-Ce ternary system // *J. Phase Equilibria Diffus.* – 2016. – V. 37. – P. 222–228.
77. Arzt E., Rosler J. The kinetics of dislocation climb over hard particles—II. Effects of an attractive particle-dislocation interaction // *Acta Metall.* – 1988. – V. 36. – P. 1053–1060.
78. Czerwinski F. Critical Assessment 40: a search for the eutectic system of high-temperature cast aluminium alloys // *Mater. Sci. Technol.* – 2021. – V. 37. – P. 683–692.
79. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т.1, 2 – М.: Металлургиздат, 1962.
80. Jiang Yu., Shi X., Bao X., He Y., Huang Sh., Wu D., Bai W., Liu L., Zhang L. Experimental investigation and thermodynamic assessment of Al–Ca–Ni ternary system // *J. Mater. Sci.* – 2017. – V. 52. – P. 12409–12426.
81. Ternary alloys: a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagram. Vol.3 / ed. G. Petzow, G. Effenberg. – Stuttgart: Wiley-VCH, 1990. – P. 647
82. Akopyan T.K., Letyagin N.V., Belov N.A., Shurkin P.K. New eutectic type Al alloys based on the Al-Ca-La (-Zr, Sc) system // *Materials Today: Proceedings.* – 2019. – V.19. P. 2009-2012
83. Akopyan T.K., Belov N.A., Naumova E.A., Letyagin N.V., Sviridova T.A. Al-matrix composite based on Al–Ca–Ni–La system additionally reinforced by L12 type nanoparticles. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2020. – V. 30. – P. 850–862.
84. Akopyan T.K., Belov N.A., Naumova E.A., Letyagin N. New in-situ Al matrix composites based on Al-Ni-La eutectic. // *Mater. Lett.* – 2019. – V. 245 – P. 110–113.
85. Belov N.A., Batyshev K.A., Doroshenko V.V. Microstructure and phase composition of the eutectic Al-Ca alloy, additionally alloyed with small additives of zirconium, scandium and manganese // *Non-ferrous Metals.* – 2017. – №. 2. – P. 49-54.
86. Акопян Т.К., Летягин Н.В., Дорошенко В.В. Алюроматричные композиционные сплавы на основе системы Al - Ca - Ni - Ce, упрочняемые наночастицами фазы L12 без использования закалки // Цветные металлы. - 2018. - №. 12. - С. 56-61.
87. Naumova E.A., Akopyan T.K., Letyagin N.V., Vasina M. A. Investigation of the structure and properties of eutectic alloys of the Al – Ca – Ni system containing REM // *Non-ferrous Metals.* – 2018. – №. 2. – P. 25-30.
88. Арзамасов Б.Н. и др. Материаловедение: Учебник для вузов / Под общ. ред. Арзамасова Б.Н., Мухина Г.Г. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2007. – 516 с.
89. Van Horn K.R. (Ed.), *Aluminum, Vol 1, Properties, Physical Metallurgy and Phase Diagrams.* – Oghio, American Society for Metals, 1967. – P. 425

90. Toropova L.S., Eskin D.G., Kharakterova M.L., Dobatkina T.V. Advanced Aluminum Alloys Containing Scandium. Structure and Properties. – London: Routledge, 1998. – P. 175
91. Røyset J., Ryum N. Scandium in aluminum alloys. // International Materials Reviews. – 2005. – V.50 (1). – P. 19-44.
92. Marquis E.A., Seidman D.N. Nanoscale structural evolution of Al₃Sc precipitates in Al (Sc) alloys. // Acta mater. – 2001. – V. 49 – P.1909–1919.
93. Seidman D.N., Marquis E.A., Dunand D.C. Precipitation strengthening at ambient and elevated temperatures of heat-treatable Al(Sc) alloys. //Acta materialia. – 2002. – V. 50. – P. 4021–4035.
94. Filatov Yu., Yelagin V.I. , Zakharrov V.V. New Al–Mg–Sc alloys // Mater. Sci. Eng., A. – 2000. – V. 280. – P. 97-101.
95. Fuller C.B., Seidman D.N. Temporal evolution of the nanostructure of Al(Sc,Zr) alloys. Part II-coarsening of Al₃(Sc_{1-x}Zr_x) precipitates //Acta Mater. – 2005. – V.53. – P. 5415-5428.
96. Knipling K.E., Karnesky R.A., Lee C.P., Durand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution In Al-0,1Sc, Al-0,1Zr and Al-0,1Sc-0,1Zr(at. %) alloys during isochronal aging // Acta Mater. – 2010. – V. 58. – P. 5184-5195.
97. Costa S., Puga H., Barbosa J., Pinto A.M.P. The effect of Sc additions on the microstructure and age hardening behaviour of as cast Al–Sc alloys. // Materials and Design. – 2012. – V. 42 – P. 347–352.
98. Belov N. A., Naumova E. A., Alabin A. N., Matveeva I. A. Effect of scandium on structure and hardening of Al–Ca eutectic alloys. // Journal of Alloys and Compounds. –2015. – V. 646. – P. 741–747.
99. Наумова Е. А., Белов Н.А. «Влияние термообработки на структуру и упрочнение эвтектических сплавов на основе системы Al-Ca с добавкой скандия» // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2016. – V. 1 (19). – C. 3.
100. Belov N. A., Naumova E. A., Akopyan T. K. Effect of 0.3% Sc on microstructure, phase composition and hardening of Al–Ca–Si eutectic alloys // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2017. – V. 27. – P. 741–746.
101. Elliott R. P., Shunk F. A. The Al-Sc (Aluminum-Scandium) System. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1982. – V. 2. – P. 222–223.
102. Akopyan T.K., Belov N.A., Lukyanchuk A.A., Letyagin N.V., Sviridova T.A., Petrova A.N., Fortuna A.S., Musin A.F. Effect of high pressure torsion on the precipitation

hardening in Al–Ca–La based eutectic alloy. // Materials Science and Engineering: A. – 2021. – V. 802. – 140633.

103. Maciag T. Enthalpy of formation of intermetallic phases from Al–Zr system determined by calorimetric solution method // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – 134. P. 423–431

104. Алюминий. Свойства и физическое металловедение: справочник / изд. У.У. Энтони, Ф.Р. Элиот, М. Д. Болл / под ред. Дж. Е. Хэтча; пер. с англ. – М.: Металлургия, 1989. – 324 с.

105. Murray J.L., Peruzzi A., Abriata J.P. The Al-Zr (aluminum-zirconium) system // J. Phase Equil. – 1992. – V. 13. – P. 277–291.

106. Knipling K. E., Dunand D.C. Creep resistance of cast and aged Al–0.1Zr and Al–0.1Zr–0.1Ti (at.%) alloys at 300–400 °C // Scripta Materialia. – 2008. V. 59. – P. 387–390

107. Anijdan S.M., Kang D., Singh N., Gallerneault M. Precipitation behavior of strip cast Al–Mg–0.4 Sc–0.15 Zr alloy under single and multiple-stage aging processes // Mater. Sci. Eng. A. – 2015. – V. 640. – P. 275–279.

108. Riddle Y.W., Sanders T.H. Jr. A Study of Coarsening, Recrystallization, and Morphology of Microstructure in Al-Sc-(Zr)-(Mg) Alloys // Met. Mater. Trans. A. – 2004. – V. 35A. – P. 341

109. Davydov V.G., Elagin V.I., Zakharov V.V., Rostova T.D. Alloying aluminum alloys with scandium and zirconium additives // Met. Sci. Heat Treat. – 1996. – V. 8. – P. 347–352.

110. Algendy A., Liu K., Rometsch P., Parson N., Chen X. G. Evolution of discontinuous/continuous Al₃(Sc,Zr) precipitation in Al-Mg-Mn 5083 alloy during thermomechanical process and its impact on tensile properties // Materials Characterization. – 2022. – V. 192. – 112241.

111. Ikeshita S., Strodahs A., Saghi Z., Yamada K., Burdet P., Hata S., Ikeda K.-I., Midgley P. A., Kaneko K. Hardness and microstructural variation of Al – Mg – Mn – Sc – Zr alloy // Micron. – 2016. – V. 82. – P. 1–8.

112. Jiang J., Jiang F., Zhang M., Tang Z., Tong M. Recrystallization behavior of Al–Mg–Mn–Sc–Zr alloy based on two different deformation ways // Mater. Lett. – 2020. – V. 265. – 127455.

113. Peng Y., Li S., Deng Y., Zhou H., Xu G., Yin Z. Synergetic effects of Sc and Zr microalloying and heat treatment on mechanical properties and exfoliation corrosion behavior of Al-Mg-Mn alloys // Mater. Sci. Eng. A. – 2016. – V. 666. – P. 61–71,

114. Fuller C.B., Seidman D.N., Dunand D.C. Mechanical properties of Al (Sc, Zr) alloys at ambient and elevated temperatures // *Acta Mater.* – 2003. – V. 51. – P. 4803–4814.
115. Ye J., Dai K., Wang Zh., Chen J., Gao M., Guan R. Beneficial effects of Sc/Zr addition on hypereutectic Al–Ce alloys: Modification of primary phases and precipitation hardening // *Materials Science and Engineering: A.* – 2011. – V. 835. – 142611
116. Liu Y., Michi R., Dunand D.C. Cast near-eutectic Al–12.5 wt.% Ce alloy with high coarsening and creep resistance, *Mater. Sci. Eng., A.* – 2019. – V. 767. – 138440
117. Guo Y.L., Hu J.L., Han Q.F., Sun B.H., Wang J.S., Liu C.M. Microstructure diversity dominated by the interplay between primary intermetallics and eutectics for Al–Ce heat-resistant alloys // *J. Alloys Compd.* – 2021. – 16291
118. Белецкий В.М., Кривов Г.А. Алюминиевые сплавы. Состав, свойства, технология, применение. Справочник / Под общей редакцией академика РАН И. Н. Фридляндера - К.: "КОМИНТЕХ", 2005. - 365 с.
119. Liu X.J., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K. Thermodynamic assessment of the Aluminum-Manganese (Al-Mn) binary phase diagram // *Journal of Phase Equilibria.* – Vol. 20 (1). – 1999. – P.45-56
120. Audier M., Durand-Charre M., Laclau E., Klein H. Phase equilibria in the Al-Cr system // *Journal of Alloys and Compounds.* – 1995. – V. 220. – P.225-230.
121. Predel F. Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of - Group IV Physical Chemistry 5A (Ac-Au – Au-Zr) // *Springer Materials.* – 2016. – P. 254
122. Jurci P., Domankova M., Sustarsic B., Balog M. Structure and properties of PM Al-7Cr alloy prepared by rapid solidification // *Powder Metall.* – 2008. – V. 8(1). – P.217–229.
123. Muthusamy G., Wagstaff S., Allanore A. Effect of Cooling Rate During Solidification of Aluminum–Chromium Alloy. // *Light Metals.* – 2020. – P.204-209
124. Skoko Ž., Popović S., Štefanić G. Microstructure of Al-Zn and Zn-Al Alloys // *Croat. Chem. Acta.* – 2009. – V. 82. – P. 405-420.
125. Ganiev I.N., Shukroev M.S., Nazarov Kh.M. Effect of phase composition on the electrochemical behavior of aluminum–zinc–calcium alloys. // *Zhurnal Prikladnoi Khimii.* – 1995. – V. 68 (10). – P.1646-1649.
126. Perez-Prado M.T., Cristina M.C., Ruano O.A., Gonza G. Microstructural evolution of annealed Al-5%Ca-5% Zn sheet alloy, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 1313-1318.
127. Kono N., Tsuchida Y., Muromachi S., Watanabe H. Study of the Al-Ca-Zn ternary phase diagram. // *Journal of Japan Institute of Light Metals.* – 1985. – V. 35 (10). – P. 574-580.

128. Дорошенко В. В., Барыкин И. А., . Короткова Н. О., Васина М. А. Влияние кальция и цинка на структуру и фазовый состав литьевых магналиев // Физика металлов и металловедение. – 2022. – Т. 123 (8). – С. 872-880.
129. Дорошенко В. В., Барыкин И. А., Васина М. А., Аксенов А. А. Совместное влияние кальция и цинка на горячеломкость сплавов системы Al – Mg // Цветные металлы. – 2022. – №. 12. – С.53-59.
130. Gibson I., Rosen D.W., Stucker B. Additive Manufacturing Technologies. – Springer, New York, 2010.
131. Sims Z., Weiss D., McCall S., McGuire M., Ott R., Geer T., Rios O., Tuchi P. Cerium-based, intermetallic-strengthened aluminum casting alloy: high-volume co-product development // JOM. – 2016. – V. 68. – P. 1940-1947.
132. Sims Z., Rios O., McCall S., Van Buuren T., Ott R. Characterization of near net-shape castable rare earth modified aluminum alloys for high temperature application // Light Met. – 2016. – P. 111-114.
133. Michi R., Plotkowski A., Shyam A., Dehoff R.R., Babu S.S. Towards high-temperature applications of aluminium alloys enabled by additive manufacturing // Int. Mater. Rev. – 2021. – P. 1-48.
134. Zhou L., Huynh T., Park S., Hyer H., Mehta A., Song S., Bai Y.L., McWilliams B., Cho K., Sohn Y. Laser powder bed fusion of Al–10 wt% Ce alloys: microstructure and tensile property. // J. Mater. Sci. – 2020. – V. 55. – P. 14611–14625.
135. Xiao X., Guo Y., Zhang R., Bayoumy D., Shen H., Li J., Gan K., Zhang K., Zhu Y., Huang A. Achieving uniform plasticity in a high strength Al-Mn-Sc based alloy through laser-directed energy deposition // Additive Manufacturing. – 2022. – V. 60 (A). – Article 103273
136. Sisco K., Plotkowski A., Yang Y., Allard L., Fancher C., Rawn C., Poplawsky J., Dehoff R., Babu S.S. Heterogeneous phase transformation pathways in additively manufactured Al-Ce-Mn alloys. // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – V. 938. – Article 168490.
137. Michi R., Sisco K., Bahl S., Yang Y., Poplawsky J., Allard L., Dehoff R., Plotkowski A., Shyam A. A creep-resistant additively manufactured Al-Ce-Ni-Mn alloy // Acta Materialia. – 2022. – V. 227. – Article 117699.
138. Opprecht M., Garandet J.-P., Roux G., Flament C., Soulier M. A solution to the hot cracking problem for aluminium alloys manufactured by laser beam melting // Acta Materialia. – 2020. – V. 197. – P. 40-53.
139. Walbruhl M., Linder D., Ågren J., A. Borgestam J. Modelling of solid solution strengthening in multicomponent alloys. // Mater. Sci. Eng. – 2017. – V.700. – P. 301–311

140. Uesugi T., Higashi K. First-principles studies on lattice constants and local lattice distortions in solid solution aluminum alloys. // *Comput. Mater. Sci.* – 2013. – V. 67. – P. 1–10
141. Mehta B., L. Nyborg, K. Frisk, Hryha E. Al–Mn–Cr–Zr-based alloys tailored for powder bed fusion-laser beam process: alloy design, printability, resulting microstructure and alloy properties // *J. Mater. Res.* – 2022. – V. 3. – P. 1-13
142. Mehta B., Frisk K., Nyborg L. Effect of precipitation kinetics on microstructure and properties of novel Al–Mn–Cr–Zr based alloys developed for powder bed fusion – laser beam process // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 920. – 165870
143. Martucci A., Mehta, B., Lombardi, M., Nyborg, L. The Influence of Processing Parameters on the Al–Mn Enriched Nano-Precipitates Formation in a Novel Al–Mn–Cr–Zr Alloy Tailored for Power Bed Fusion-Laser Beam Process // *Metals*. – 2022. – V.12(8). – P.1387
144. Wang Z., Lin X., Kang N., Wang Y., Yu X., Tan H., Yang H., Huang W. Making selective-laser-melted high-strength Al–Mg–Sc–Zr alloy tough via ultrafine and heterogeneous microstructure. // *Scripta Materialia*. – 2021. – V. 203. – Article 114052.
145. Croteau J., Griffiths S., Rossell M., Leinenbach C., Kenel C., Jansen V., Seidman D., Dunand D., Vo N. Microstructure and mechanical properties of Al–Mg–Zr alloys processed by selective laser melting. // *Acta Materialia*. – 2018. – V.153. – P. 35-44.
146. Jia Q., Rometsch P., Kürnsteiner P., Chao Q., Huang A., Weyland M., Bourgeois L., Wu X. Selective laser melting of a high strength AlMnSc alloy: Alloy design and strengthening mechanisms. // *Acta Materialia*. – 2019. – V. 171. – P. 108-118.
147. Wang Z., Lin X., Kang N., Hu Y., Chen J., Huang W. Strength-ductility synergy of selective laser melted Al–Mg–Sc–Zr alloy with a heterogeneous grain structure. // *Additive Manufacturing*. – 2020. – V. 34. – Article 101260.
148. Spierings A.B., Dawson K., Heeling T., Uggowitzer P.J., Schäublin R., Palm F., Wegener K. Microstructural features of Sc- and Zr-modified Al–Mg alloys processed by selective laser melting // *Mater. Des.* – 2017. – V. 115. – P. 52-63.
149. Wang A., Yan Y., Chen Z.Y., Qi H.Z., Yin Y., Wu X.H., Jia Q.B. Characterisation of the multiple effects of Sc/Zr elements in selective laser melted Al alloy. // *Mater. Char.* – 2022. – V.183. – 111653.
150. Schmidtke K., Palm F., Hawkins A., Emmelmann C. Process and Mechanical Properties: Applicability of a Scandium modified Al-alloy for Laser Additive Manufacturing // *Phys. Procedia*. – 2011. – V.12 – P. 369–374.
151. Kun V. Yang, Shi Y., Palm F., Wu X., Rometsch P. Columnar to equiaxed transition in Al–Mg(–Sc)–Zr alloys produced by selective laser melting // *Scripta Materialia*. – 2018. – V.145. – P. 113-117

152. Zhang H., Gu D., Yang J., Dai D., Zhao T., Hong C., Gasser A., Popra R. Selective laser melting of rare earth element Sc modified aluminum alloy: Thermodynamics of precipitation behavior and its influence on mechanical properties // Additive Manufacturing. – 2018. – V. 23. – P. 1-12
153. Martin J.H., Yahata B.D., Hundley J.M. 3D printing of high-strength aluminium alloys // Nature. – 2017. – V. 549 – P. 365–369.
154. Jia Q., Zhang F., Rometsch P., Li J., Mata J., Weyland M., Bourgeois L., Sui M., Wu X. Precipitation kinetics, microstructure evolution and mechanical behavior of a developed Al–Mn–Sc alloy fabricated by selective laser melting // Acta Materialia. – 2020. – V. 193. – P. 239-251
155. Shurkin P.K., Letyagin N.V., Yakushkova A.I., Samoshina M.E., Ozherelkov D. Yu., Akopyan T.K. Remarkable thermal stability of the Al-Ca-Ni-Mn alloy manufactured by laser-powder bed fusion // Materials Letters. – 2021. – V. 285. – Article 129074.
156. Thermo-Calc // Thermo - CalcSoftware. – URL: <https://www.thermocalc.com/products-services/software/thermo-calc/> (дата обращения: 29.05.2022).
157. ГОСТ 11069-2001 Алюминий первичный. Марки. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004
158. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystalline // Metal Science and Heat Treatment. – 2000. – V. 42. – P. 309-313.
159. Колмаков А.Г., Терентьев В.Ф., Бакиров М.Б. Методы измерения твердости. – М. : Интермет Инжиниринг, 2005.
160. ГОСТ 2999-75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. М. : Стандартинформ, 2015.
161. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников (с Изменениями N 1, 2) – Переизд. Март. 1993 с изм. 1, 2. – М.: Изд-во стандартов, 1987.
162. ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002). Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1. М. : Стандартинформ, 2013.
163. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение (с Изменениями N 1, 2, 3) – Переизд. Янв. 2008 с изм. 1, 2, 3. – М.: Стандартинформ, 2008.
164. ГОСТ 25.503-97. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Метод испытания на сжатие. – М.: Стандартинформ, 2005.

165. ГОСТ 27333-87. Контроль неразрушающий. Измерение удельной электрической проводимости цветных металлов вихревоковым методом. Методы: Сборник стандартов – М.: ИПК Издательство стандартов, 2005.

166. Васина М.А. Исследование фазового состава и структуры сплавов на основе системы Al-Ca-Ce. – Сборник статей «74-е Дни науки студентов НИТУ «МИСиС»», апрель 2019, Книга 1, с. 95-97

167. Васина М.А., Наумова Е.А. Исследование структуры и свойств сплавов системы Al-Ca-Ce. – Металлургия XXI столетия глазами молодых [Электронный ресурс]: [материалы VI Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов]: сборник докладов / ГОУАПО «Донецкий национальный технический университет», факультет металлургии и теплоэнергетики; редкол.: С.М. Сафьянц (пред.) и др. – Донецк: ДОННТУ, 2020, с. 204-206

168. Васина М.А. Исследование влияния кальция и церия на структуры и свойства алюминиевых сплавов. – XVII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 10 – 13 ноября 2020 г. / Сборник трудов. – М: ИМЕТ РАН, 2020, с. 17-18.

169. Васина М.А., Наумова Е.А. Исследование структуры и свойств алюминиевых кальцийсодержащих сплавов с добавками церия – VI Междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", Москва, РАН, 23-27 ноября 2020 г./ Сборник материалов. Том I – М: Центр научно-технических решений (АНО ЦНТР), 2020 г., с. 72-76.

170. Akopyan T., Letyagin N, Sviridova T., Korotkova N., Prosviryakov A. New Casting Alloys Based on the Al+Al₄(Ca,La) Eutectic // JOM. – 2020. – V. 72 (11). – P. 3779-3786.

171. Васина М.А. Исследование структуры и свойств горячего проката из сплавов системы Al-Ca-Ni с добавками РЗМ. – Сборник статей «73-и Дни науки студентов НИТУ «МИСиС»», апрель 2018, Книга 1, с. 313-314

172. Naumova E.A., Belov N.A., Letyagin N.V., Vasina M.A. Microstructure and Deformability of “Eutectic Composites” Based on the Al-Ca-Ni-REM (Ce, La, Pr) System in 7th International Conference on Rycrystallization and Grain Growth - ReX&GG 2019, 4-9 August 2019, Het Pand, Ghent, Belgium

173. Moore D.M., Morris L.R. A new superplastic aluminum sheet alloy. Mater. Sci. Eng. 1980. Vol. 43. No. 1. P. 85–92.

174. Рогачев С.О., Наумова Е.А., Комиссаров А.А., Васина М.А., Павлов М.Д., Токарь А.А. Влияние лазерной модификации поверхности на структуру и механические

свойства эвтектических алюминиевых сплавов Al–8%Ca, Al–10%La, Al–10%Ce и Al–6%Ni // Известия вузов. Цветная металлургия – 2022 – Т. 28 (6) – С.58-70.

175. Rogachev S.O., Naumova E.A., Vasina M.A., Tabachkova N.Yu., Andreev N.V., Komissarov A.A. Anomalous hardening of Al-8%Ca eutectic alloy due to a non-equilibrium phase state transition under laser irradiation // Materials Letters – 2022. – V. 317. – Article 132129.

176. Рогачев С.О., Наумова Е.А., Комиссаров А.А., Васина М.А., Павлов М.Д. Аномальное упрочнение эвтектического алюминиевого сплава Al-8%Ca после лазерного воздействия // Актуальные вопросы прочности: Сборник тезисов LXIV Международной конференции (г. Екатеринбург, 4 апреля 2022 г.) / отв. редактор Д.В. Зайцев. – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2022.– С. 119-121.

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

178. Rogachev S.O., Naumova E.A., Sundeev R.V., Tabachkova N.Y. Structural and phase transformations in a new eutectic Al-Ca-Mn-Fe-Zr-Sc alloy induced by high pressure torsion. // Mater. Lett. – 2019. – V.243. – P.161-164.

179. Тарасова Т.В., Гвоздева Г.О., Тихонова Е.П. Перспективы использования лазерного излучения для поверхностной обработки цветных сплавов // Вестник МГТУ “Станкин”. – 2012. – № 2 (20). – С. 140-143.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

УТВЕРЖДАЮ

Проект по науке и инновациям

М.Р. Филонов

2023 г.



АКТ

о внедрении (использовании) результатов диссертационного исследования в учебный процесс

Результаты диссертационного исследования Васиной Марии Анатольевны по теме «Обоснование фазового состава теплостойких алюминиевых сплавов на основе системы Al-Ca-Ce с улучшенными технологическими свойствами», 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 основании решения кафедры протокол № 9 от 28.06.2023 г.

Заведующий кафедрой ОМД

Алещенко А. С.

к.т.н., доцент, автор дисциплины
«Материаловедение легких сплавов»

Наумова Е. А.