МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

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

Дорошенко Виталий Владимирович

Технологичность многокомпонентных алюминиево-кальциевых сплавов при литье и обработке давлением

05.16.01. – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:
Профессор, доктор технических наук
Белов Н.А.
НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ:
Профессор, доктор технических наук
Деев В.Б.

Москва, 2019

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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

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

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

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

Цель работы

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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение строения фазовых диаграмм многокомпонентных систем Al–Ca–(Fe, Si, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Sc, Zr) в области алюминиевого угла и обоснование составов модельных сплавов;
- изучение структуры и основных физико-механических свойств многокомпонентных алюминиево-кальциевых сплавов в литом состоянии и после деформационно-термической обработки;
- оценка технологичности модельных сплавов в процессе плавки и литья и ее связь с параметрами кристаллизации;
- оценка технологичности модельных сплавов при обработке давлением и ее связи со структурой и фазовым составом;
- оценка способности сплавов к упрочнению за счет формирования в их структуре Zr- и Sc-содержащих наночастиц фазы $L1_2$ без использования закалки;
- оценка возможности получения высокопрочных сплавов нового поколения на основе системы Al–Zn–Mg–Ca с использованием традиционных технологий литья и обработки давлением;
- выбор составов многокомпонентных алюминиево-кальциевых сплавов для получения фасонных отливок и деформированных полуфабрикатов на серийном оборудовании.

Научная новизна

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

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

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

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

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

Практическая значимость

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

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

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

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

Апробация работы

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

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

Публикации

По теме исследования опубликовано 16 работ в изданиях, входящих в базы данных Web of Science (Core Collection)/Scopus (14) и перечень ВАК (16), в т.ч. 2 патента.

Достоверность научных результатов

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

Личный вклад автора

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

1. Обзор литературы

В литературном обзоре проведен анализ составов наиболее распространенных литейных сплавов. Определено, что наиболее высокими литейными свойствами среди алюминиевых сплавов обладают силумины (сплавы на основе системы Al – Si), но их механические и технологические характеристики в настоящее время часто не удовлетворяют требованиям техники. При этом повышение таких характеристик сопровождено дополнительными трудностями – минимальным интервалом концентраций легирующих элементов, строгим ограничением по содержанию примесей и др. Соответственно, существующие прочностные свойства силуминов не могут быть повышены, поскольку резервы легирования алюминиевой матрицы исчерпаны. Предлагается рассмотреть альтернативные системы легирования, например систему Al–

Ca, которая предполагает возможность достижения улучшенного сочетания физико-механических свойств, коррозионной стойкости и технологичности.

Проведенный разбор и анализ фазовых диаграмм, содержащих кальций, как основной легирующий элемент, показал, что эвтектика (Al)+Al_4Ca имеет более тонкую структуру по сравнению с эвтектикой (Al)+(Si), что предполагает возможность достижения более высоких механических свойств по сравнению с промышленными сплавами типа А356. Выявлено, что эвтектика (Al)+Al_4Ca кристаллизуется при температуре 617 °С, что заметно выше, чем у силуминов (577 °С) и содержании кальция 7,6 мас.%. В 70-80-е годы прошлого века были исследованы сплавы системы Al–Ca–Zn и обнаружена их способность к сверхпластической деформации; также отмечается их высокая коррозионная стойкость.

Установлено, что добавка скандия в силумины не оправдана, поскольку кремний значительно снижает растворимость скандия в (Al), а это приводит к недостатку количества упрочняющих наночастиц фазы Al_3Sc, выделяющихся в процессе отжига. В то же время показана и обоснована перспективность совместного использования кальция и скандия в алюминиевых сплавах и создания на их базе материалов, которые бы могли упрочняться без использования длительной термообработки. Анализ фазовой диаграммы Al–Ca–Sc выявил, что оптимальное содержание скандия в сплавах должно составлять около 0,3 мас.%. Повышение его содержания в составе влечет за собой формирование первичных кристаллов фазы Al_3Sc в процессе кристаллизации с использованием серийных технологий, а меньшее количество не дает значительного прироста прочностных свойств при термической обработке. Показано, что возможна частичная замена дорогостоящего скандия цирконием.

2. Экспериментальные методики

Объектами исследования являлись слитки и деформированные полуфабрикаты, которые получали после цикла деформационно-термической обработки. Исследовали сплавы нескольких многокомпонентных систем:

- Al – Ca – Sc – X (где X – Zn, Mg, Cu, Si, Fe, Ni, Mn, Zr);
- Al – Zn – Mg – Ca (с варьируемым содержанием цинка и кальция);
- Al – Ca – Fe – Zr – Sc;
- Al – Ca – Mn – Fe – Si – Zr – Sc.

Для реализации производства алюминиево-кальциевых сплавов выбран следующий состав шихтовых материалов:

- Алюминий с содержанием примесей не более, чем для марки А5 по ГОСТ 11069-2001;

- Кальций металлический по ТУ 95.768-80, либо лигатуры на основе алюминия, содержащие кальций по ГОСТ Р 53777-2010, либо алюминиево-кальциевые сплавы по ТУ 277-99;
- Лигатуры на основе алюминия, содержащие железо по ГОСТ Р 53777-2010, либо таблетированные лигатуры, содержащие железо по ТУ 0752-003-17084679-2013;
- Кремний с содержанием примесей не более, чем для марки КР2 по ГОСТ 2169-69, либо лигатуры на основе алюминия, содержащие кремний по ГОСТ Р 53777-2010, либо сплав АК12пч по ГОСТ 1583-93;
- Медь с содержанием примесей не более, чем для марки М1 по ГОСТ 859-2001;
- Магний с содержанием примесей не более, чем для марки МГ80 по ГОСТ 804-93, либо лигатуры на основе алюминия, содержащие магний по ГОСТ Р 53777-2010;
- Цинк с содержанием примесей не более, чем для марки Ц0 по ГОСТ 3640-94;
- Лигатуры на основе алюминия, содержащие марганец по ГОСТ Р 53777-2010, либо таблетированные лигатуры, содержащие марганец по ТУ 0752-003-17084679-2013;
- Лигатуры на основе алюминия, содержащие скандий по ГОСТ Р 53777-2010;
- Лигатуры на основе алюминия, содержащие цирконий по ГОСТ Р 53777-2010.

Обоснована технология выплавки двойных и многокомпонентных алюминиево-кальциевых сплавов из данных шихтовых материалов.

Плавки проводили в печах сопротвления (фирм LAC, GRAFICARBO, Nabertherm) и индукционной (фирмы Рэлтек).

Для получения экспериментальных образцов для структурных исследований, расплав заливали в графитовую изложницу, для получения плоских слитков с габаритными размерами 10х40х150 мм или 15х60х200 мм. Температура формы находилась в диапазоне 25±10 ˚С, температуры плавки и литья согласовывались с результатами моделирования в программном обеспечении Thermo-Calc в базе термодинамических данных TTAL5. Изучение технологических свойств проводили по пробам на горячеломкость «арфа» и жидкотекучесть (комплексная U-образная проба).

Деформированные полуфабрикаты (листы) из отрезанных нижних частей плоских слитков сечением 10х40 мм или 15х60 мм длиной до 100 мм получали после деформационной обработки, которая включала в себя 2 этапа: горячая прокатка (ГП) и холодная прокатка (ХП). ГП проводили на прокатном стане ДУО210 как для литых (нетермообработанных) сплавов, так и для сплавов, отожженных в интервале температур 400-500 ˚С. Слитки прокатывали до толщины 2 мм, или максимально возможной без разрушений. Затем листы отжигали при 400 ˚С в течение 1 ч–для снятия напряжений и

проводили ХП на лабораторных вальцах ВЭМ-3СМ с целью оценки технологичности при обработке давлением с высокой степенью деформации.

Полученные экспериментальные образцы в виде плоских слитков и деформированных полуфабрикатов (листов) сплавов систем, легированных Zr и Sc, подвергали ступенчатой термической обработке (отжигу) до максимального значения температуры, при которой не происходило оплавление. Эту температуру определяли по результатам моделирования в программной среде Thermo-Calc. Отжиг литых заготовок и деформированных полуфабрикатов в интервале температур от 200 до 600 ºС с шагом 50 ºС (табл.1) производили в муфельной электропечи SNOL 8,2/1100 с последующем охлаждением на воздухе с целью оценки влияния химического состава, деформационной и термической обработки на конечные свойства деформированных полуфабрикатов. Для сплавов, содержащих в своем составе добавки цинка и магния, проводили классическую упрочняющую термообработку по системе: закалка+старение. Температурные режимы определялись экспериментальным путем.

Таблица 1 – Режимы отжига литых заготовок и деформированных полуфабрикатов

Обозначение	Режим
Т200	200 °С, 3ч
Т250	Т200+250 °С, 3ч
Т300	Т250+ 300 °С, 3ч
Т350	Т300 +350 °С, 3ч
Т400	Т350 +400 °С, 3ч
Т450	Т400 +450 °С, 3ч
Т500	Т450 +500 °С, 3ч
Т550	Т500 +550 °С, 3ч
Т600	Т550 +600 °С, 3ч

Влияние термической обработки оценивали с помощью измерения твердости и электропроводности литых заготовок и деформированных полуфабрикатов после каждой ступени отжига.

Прочностные свойства оценивали по твердости, которую измеряли на универсальном твердомере Wilson Wolpert 930M согласно ГОСТ 9012-59 (метод Бринелля) и ГОСТ 2999-75 (метод Виккерса). Измерение временного сопротивления, предела текучести и относительного удлинения производилось на универсальной разрывной

машине ZwickZ250 по методикам, регламентированным ГОСТ 1497-84, ГОСТ 11701-84, ГОСТ 10446-80. Измерение удельной электропроводности (УЭП) проводилось с использованием вихретокового структуроскопа ВЭ-26 НП по методике, регламентированной ГОСТ 27333-87. Удельное электросопротивление (УЭС) рассчитывали как величину, обратную УЭП.

Для проведения структурного анализа выбраны следующие методы исследования: световая микроскопия (СМ), электронная сканирующая микроскопия (СЭМ), микрорентгено-спектральный анализ (МРСА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Данные методы позволили исследовать закономерности образования структурных составляющих и проанализировать химический состав в микрообъемах экспериментальных образцов исследуемых систем легирования.

Глава 3 Расчет фазового состава многокомпонентных алюминиево-кальциевых сплавов

Поскольку цель работы состояла в изучении многих систем легирования, состоящих как минимум из трех компонентов, выбор оптимальных концентраций легирующих элементов требовал рассмотрения значительного количества сплавов. Для снижения трудоемкости проведения работ по разработке новых многокомпонентных алюминиево-кальциевых сплавов использовали следующую последовательность проведения исследований:

1) термодинамическое моделирование фазового состава сплавов исследуемых систем легирования в равновесном и неравновесном состояниях, температуры неравновесного солидуса с помощью программного обеспечения Thermo-Calc.

2) выбор на основе результатов термодинамического моделирования перспективных сплавов для экспериментального изучения их технологических и механических свойств.

Для выбора составов экспериментальных сплавов при помощи программного обеспечения Thermo-Calc было проведено математическое моделирование поверхностей ликвидуса и солидуса. Ниже приведен пример расчета и анализа фазовой диаграммы систем Al-Ca-Fe-Si и Al–Ca–Mn–Fe.

На основе информации о тройных системах Al–Ca–Si, Al– Ca–Fe and Al–Fe–Si была предложена структура фазовой диаграммы Al–Ca–Fe–Si в области алюминиевого угла. Распределение фаз в твердом состоянии и поверхность солидуса показаны на рисунке 1, а. Предполагая, что если в системе отсутствуют тройные соединения, то в равновесии с (Al)

находятся 7 фаз: Al_4Ca, Al_3Fe, (Si), $Al_{10}CaFe_2$, Al_2CaSi_2, Al_5FeSi и Al_8Fe_2Si. Если допустить возможность существования равновесия между фазами Al_2CaSi_2 и $Al_{10}CaFe_2$ (пунктирная линия на рисунке 1, б), в данной системе можно ожидать наличие инвариантной эвтектической реакции $L \rightarrow (Al)+Al_4Ca+Al_2CaSi_2+Al_{10}CaFe_2$. Это предполагает измельчение интерметаллидных фаз в структуре сплавов вблизи этой четверной эвтектики.

Так как в базе данных TTAL5 отсутствует тройная фаза $Al_{10}CaFe_2$, результаты моделирования были переработаны с учетом реального наличия указанной фазы в четверной системе Al–Ca–Fe–Si. Чтобы определить положение точки тройной эвтектики, были рассчитаны проекции ликвидусов соответствующих тройных систем (все составы ниже приведены по масс. %).

Так, 7 % Ca и 0,6 % Si соответствуют точке эвтектики в системе Al–Ca–Si, и 7 % Ca и 0,8 % Fe в системе Al–Ca–Fe. При этом температуры тройных эвтектик несколько ниже температуры двойной эвтектики в системе Al–Ca. На основе расчетов тройных систем была выбрана базовая концентрация кальция 6 %. Как видно из проекции ликвидуса системы Al–Ca–Fe–Si (рисунок 1, б), концентрационная область, в которой отсутствуют первичные кристаллы фаз Al_2CaSi_2 и $Al_{10}CaFe_2$, отвечает соответствующим тройным диаграммам систем Al–Ca–Fe и Al–Ca–Si, а при ускоренном охлаждении можно ожидать их отсутствие и при большем суммарном содержании железа и кремния (пунктирная линия на рисунке 1, б).

Реакции, происходящие при кристаллизации, можно определить с помощью рассчитанных политермических разрезов, представленных на рисунке 1, в-е. Учитывая наличие фазы $Al_{10}CaFe_2$, в системе Al–Ca–Fe–Si фаза Al_3Fe (которая демонстрируется в результатах расчета с использованием базы данных TTAL5) заменена на фазу $Al_{10}CaFe_2$.

Горизонтальная линия на политермических разрезах, представленных на рисунке 1, в-е, соответствует инвариантной эвтектической реакции $L \rightarrow (Al)+Al_4Ca+Al_2CaSi_2+Al_{10}CaFe_2$ при 611 °C. Кристаллизация всех сплавов системы Al–Ca–Fe–Si в рассматриваемом диапазоне кристаллизации заканчивается по указанной реакции, при этом, в зависимости от концентраций железа и кремния, в структуре сплавов в указанной области помимо твердого раствора на основе алюминия (Al) и четверной эвтектики, могут присутствовать двойные и тройные эвтектики, содержащие твердый раствор на основе алюминия и фазы Al_4Ca, Al_2CaSi_2 и $Al_{10}CaFe_2$. При снижении концентрации кальция область, свободная от первичных фаз Al_4Ca, Al_2CaSi_2 и $Al_{10}CaFe_2$, расширяется, что позволит получать сплавы с большим суммарным содержанием железа и кремния без присутствия в структуре сплава первичных фаз Al_4Ca, Al_2CaSi_2 и $Al_{10}CaFe_2$.

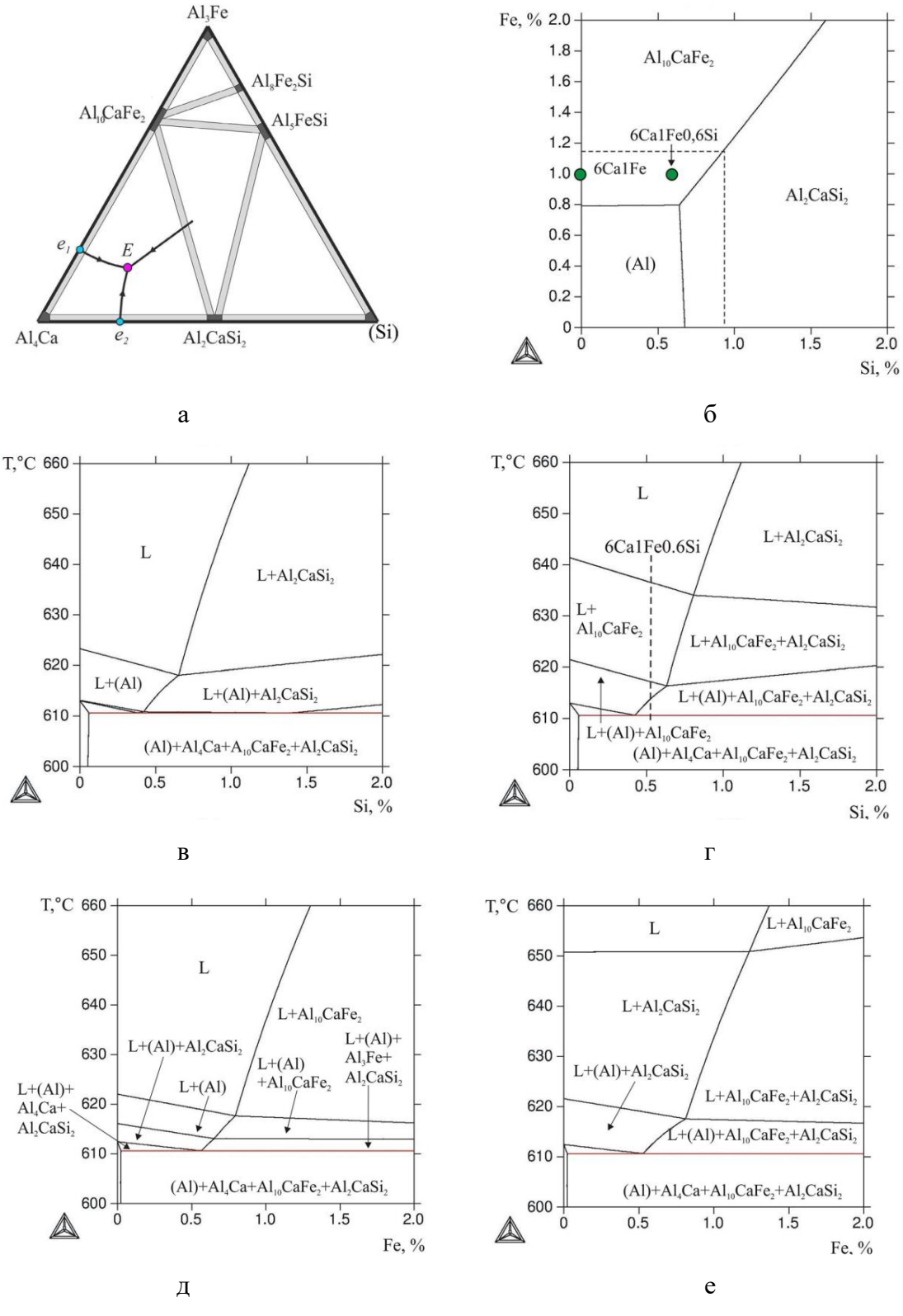


Рисунок 1– Моделирование фазового состава исследуемой системы Al–Ca–Fe–Si: а) предлагаемое строение фазовой диаграммы системы Al–Ca–Fe–Si в алюминиевом углу: распределение фаз в твердом состоянии и фрагмент проекции политермы; б) рассчитанная проекция ликвидуса системы Al–Ca–Fe–Si при 6 мас.% и политермические разрезы при 6 % Ca и в) 0,5 % Fe; г) 1 % Fe; д) 0,5 % Si; е) 1 % Si

Расчет фазового состава системы Al–Ca–Mn–Fe проводили также с учетом неполноты базы данных TTLA5 (отсутствие тройных Ca-содержащих соединений). На основании результатов расчета границ поверхности ликвидуса был определен следующий базовый состав сплава: Al–2%Ca–1%Mn–0,4%Fe. При кристаллизации сплава такого состава после образования небольшого количества первичных кристаллов (Al) должна протекать эвтектическая реакция $L \rightarrow (Al)+Al_6(Fe,Mn)$, что следует из политермического разреза, показанного на рисунке 2. Завершаться кристаллизация должна по четырехфазной эвтектической реакции $L \rightarrow (Al)+Al_6(Fe,Mn)+Al_4Ca$, которая хотя и является моновариантной, но ее температурный интервал составляет менее 10 ºС (см. выноски на рисунке 2, а и 2, б). Поскольку общий интервал кристаллизации сплава Al–2%Ca–1%Mn–0,4%Fe сравнительно небольшой (около 35 °С), то следует ожидать ─повышенных (сопоставимых с силуминами) литейных свойств, что подтвердилось экспериментально.

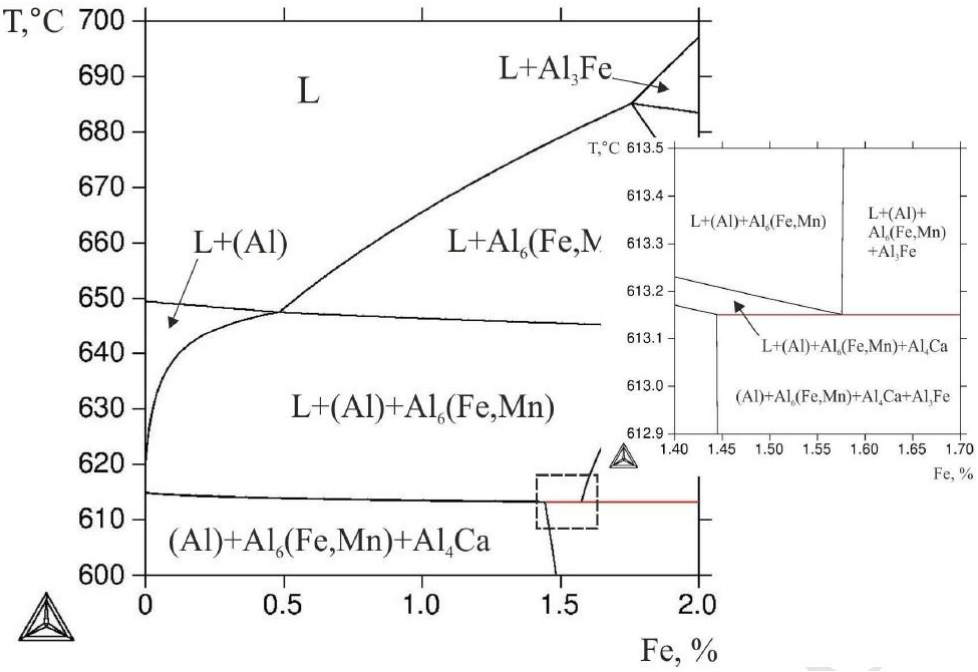


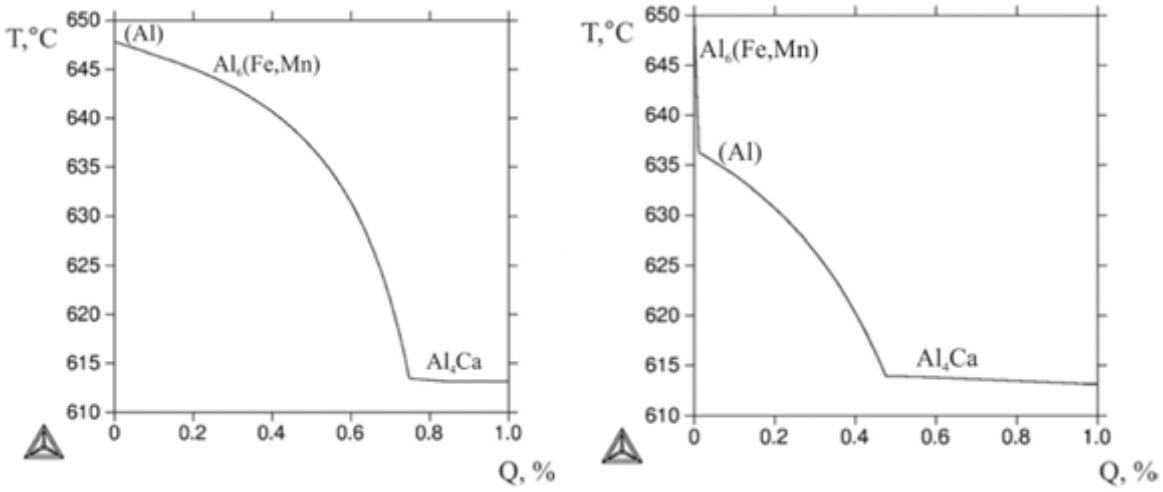
Рисунок 2 – Политермическое сечение системы Al–Ca–Mn–Fe при 2 % Ca и 1 % Mn

Фазовый состав данного сплава на момент окончания кристаллизации (613 ºС) приведен в таблице 2. Из результатов расчета следует, что суммарная объемная доля вторых фаз составляет около 9 об.%. При этом алюминиевый твердый раствор содержит ~0,5 % Mn и пренебрежимо малое количество железа. Рассчитанная концентрация кальция в (Al), вероятно, является сильно завышенной, поскольку по имеющимся экспериментальным данным растворимость этого элемента достаточно мала.

Таблица 2 – Фазовый состав сплава системы состав Al– 2 % Ca – 1 % Mn – 0,4 % Fe при 613 °C

Фаза	Q_M, масс.%	Q_V, об.%	Концентрация в фазе, масс.%			
			Ca	Mn	Fe	Al
Al_4Ca	5,40	6,19	27,08	–	–	72,92
$Al_6(Fe,Mn)$	3,59	2,96	–	10,74	14,72	74,53
(Al)	91,01	90,85	0,61	0,51	0,02	98,82

На рисунке 3 отображены рассчитанные зависимости количества твердой фазы от температуры, которые хорошо согласуются с данными соответствующих политермических разрезов.



а б

Рисунок 3 – Рассчитанные зависимости Q-T (модель Шейля-Гулливера) для сплавов Al–2% Ca–1%Mn–0,4%Fe (а) и Al–6% Ca–1%Mn–0,4%Fe (б)

Глава 4. Влияние легирующих элементов на структуру и литейные свойства алюминиево-кальциевых сплавов

Глава посвящена изучению использования кальция в качестве основного легирующего элемента в сочетании с такими распространенными системами легирования, как Al–Mg, Al–Mn–Fe и Al–Zn–Mg. Так как ранее кальций в данные системы не вводился, то необходимо было изучить строение многокомпонентных фазовых диаграмм для определения оптимальных композиций и направлений будущих исследований.

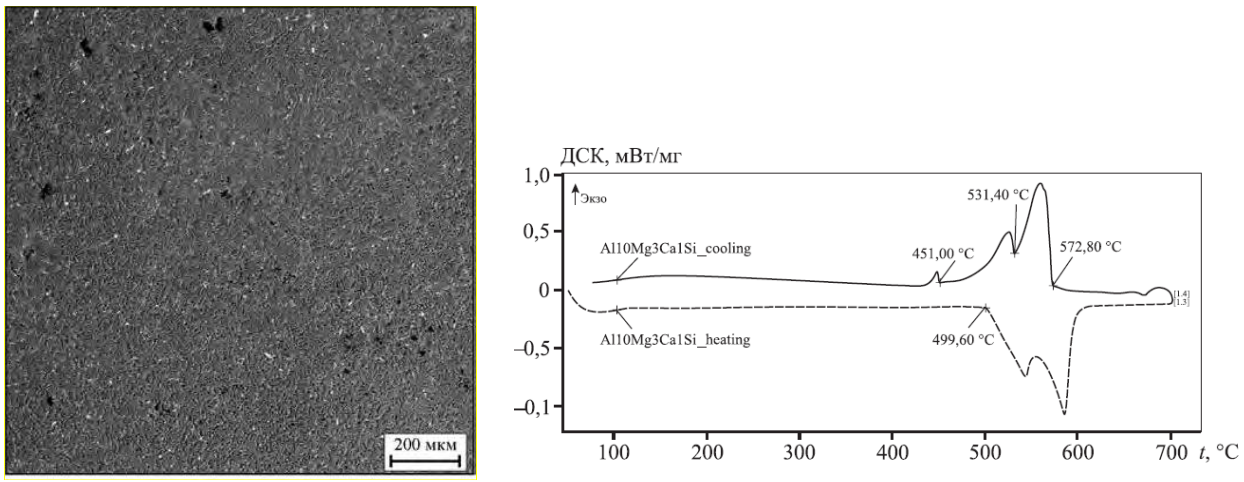
Система Al – Ca – Mg – Si. Изучали 3 сплава, легированных кальцием и кремнием: Al10Mg10Ca2Si, Al10Mg4Ca2Si, Al10Mg3Ca1Si, а также в качестве эталона – сплав АМг10. Согласно анализу микроструктуры, литая структура сплавов, являющихся заэвтектическими, характеризуется наличием первичных кристаллов, богатых кальцием. Так, результаты количественного анализа (таблица 3) наиболее крупных частиц сплава Al10Mg4Ca2Si отвечают составу соединения Al_2CaSi_2, которое и должно было образовываться первым, согласно расчету. Состав первичных кристаллов в сплаве Al10Mg10Ca2Si соответствует соединению Al_4Ca. Содержание в нем кремния можно объяснить тем, что, согласно расчету поверхностей ликвидуса и неравновесной кристаллизации, кристаллизация начинается с формирования тройного соединения Al_2CaSi_2, которое содержит кремний. При этом количество кристаллов этого интерметаллида в несколько раз меньше, чем кристаллов фазы Al_4Ca (3 % и 20 % соответственно). Предполагается, что в процессе неравновесной кристаллизации частицы этой фазы, которая формируется первой, не полностью растворяются и впоследствии на них образовалась двойная фаза Al_4Ca. Таким образом возникла смесь двух фаз, состав которой отвечает Al_4Ca (+Al_2CaSi_2).

Таблица 3 – Состав первичных кристаллов в экспериментальных сплавах системы Al – Ca – Mg – Si

Сплав	Содержание, масс.% (ат.%)				Идентификация фазы
	Mg	Al	Si	Ca	
Al10Mg4Ca2Si	0,9 (1,1)	35,8 (39,7)	36,9 (39,4)	26,4 (19,8)	Al_2CaSi_2
Al10Mg10Ca2Si	2,9 (3,5)	64,5 (71,0)	4,1 (4,3)	28,6 (21,2)	Al_4Ca (+Al_2CaSi_2)

Экспериментальные данные температурных превращений хорошо согласуются с расчетными данными. Так, на всех кривых «нагрев-охлаждение» присутствует пик около 450 °С (рисунок 4, б), который соответствует температуре неравновесного солидуса и нонвариантной эвтектической реакции.

Выявлено, что структура сплава Al10Mg3Ca1Si наиболее близка к эвтектической, первичные кристаллы отсутствуют (рисунок 4, а). По своим физическим характеристикам (плотности, твердости и сопротивлению коррозии) сплав идентичен эталону АМг10. При этом наличие высокой доли эвтектической составляющей (до 15% по расчету) позволяет предположить, что на основе сплава Al10Mg3Ca1Si возможно создание легких материалов, структурно соответствующих эвтектическим композитам.



а б

Рисунок 4 – а) микроструктура сплава Al10Mg3Ca1Si (СЭМ); б) кривые нагрева и охлаждения сплава Al10Mg3Ca1Si

Система Al – Ca – Zn – Mg. Последовательно исследовали сначала тройные системы Al–Ca–Mg и Al–Ca–Zn для определения более точного фазового состава и определения наличия тройных соединений. Далее изучалась четверная система Al–Ca–Zn–Mg. Для ее изучения были получены 15 сплавов, в т.ч. тройного состава (без кальция).

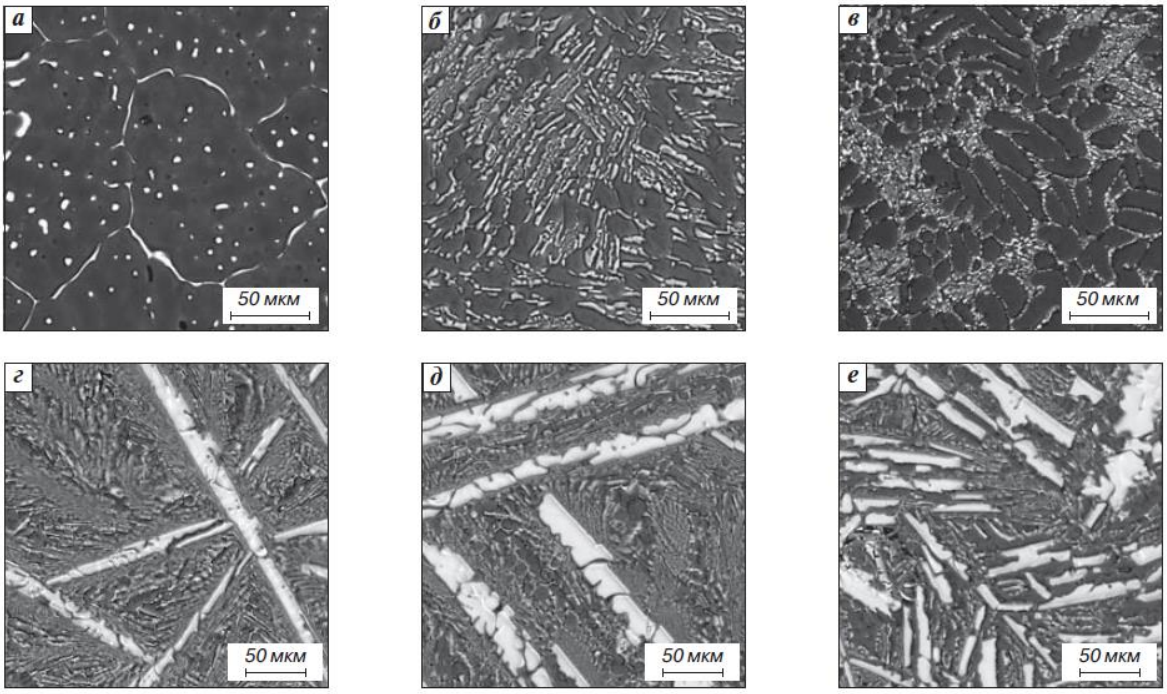


Рисунок 5 – Структура сплавов системы Al–Ca–Zn–Mg в литом состоянии (СЭМ, х1000):
а) Al–12Zn–2,5 Mg; б) Al–7 Ca–2,5 Mg; в) Al–4 Ca–10Zn–2,5Mg; г) Al–10Ca–1Zn–2,5 Mg; д) Al–10Ca–4Zn–2,5 Mg; е) Al–10Ca–8 Zn–2,5 Mg

Литая микроструктура сплавов без кальция представляет собой дендриты алюминиевого твердого раствора, окруженные прожилками фаз $MgZn_2$ и Т ($Al_2Mg_3Zn_3$) (рисунок 5, а). Доэвтектические сплавы с кальцием состоят из дендритов (Al) и дисперсной эвтектики (Al)+Al_4Ca. В сплавах без цинка (рисунок 5, б) эвтектика выглядит несколько грубее, чем в четверных сплавах (рисунок 5, в). В сплавах заэвтектического состава присутствуют первичные кристаллы фазы (Al, Zn)$_4$Ca. Согласно данным МРСА, процентное содержание цинка в первичных кристаллах меняется в зависимости от содержания его в сплаве от 5,5 % (Al–10Ca–1 Zn–2,5Mg) до 23 % (Al–10Ca–8 Zn–2,5Mg). Чем больше цинка в первичных кристаллах, тем они выглядят более фрагментированными (рисунок 5, г–е).

Данные прямого термического анализа в исследованном диапазоне концентраций также хорошо согласуются с рассчитанными политермическими разрезами в части определения температуры ликвидуса. Эта температура почти не зависит от содержания в сплавах цинка, но заметно меняется при изменении содержания кальция. Температура критических точек на экспериментальных кривых охлаждения немного ниже, чем на политермических разрезах, что связано с переохлаждением в неравновесных условиях кристаллизации.

Система Al – Ca – Mn – Fe. Расчетным методом изучен фазовый состав алюминиевых сплавов системы Al–Ca–Mn–Fe, что позволило обосновать оптимальные концентрации кальция, марганца и железа.

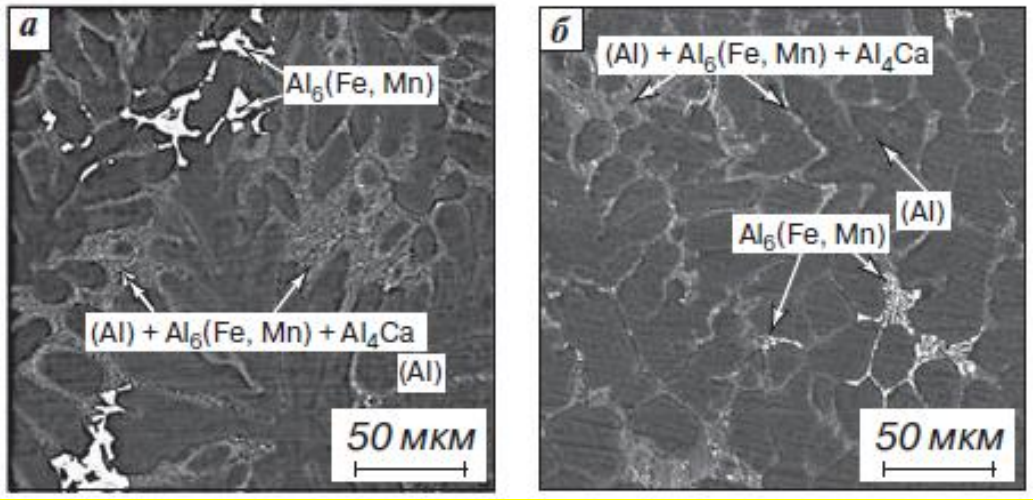
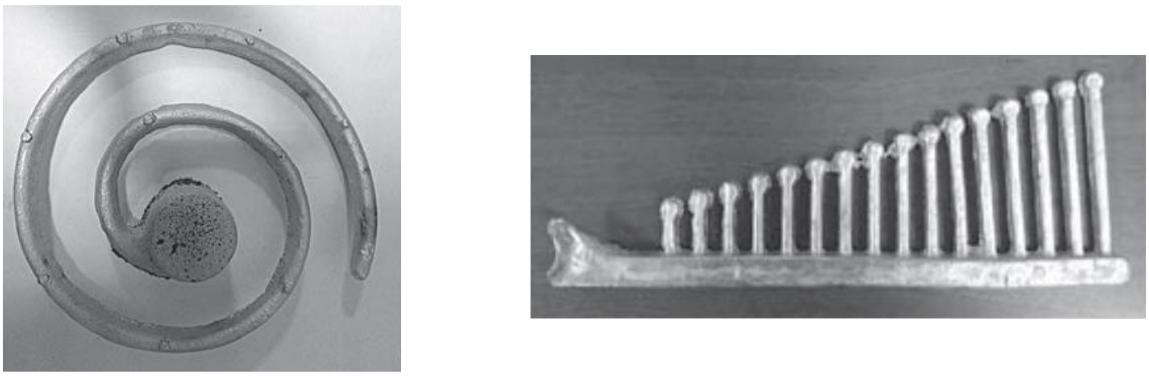


Рисунок 6 – Микроструктура сплавов Al4Ca1Mn0,4Fe (*а*) и Al2Ca1Mn0,4Fe (*б*) в литом состоянии (СЭМ)

По результатам микроструктурного анализа выявлено, что в сплаве Al–2%Ca – 1 % Mn–0,4%Fe отсутствуют первичные кристаллы, в отличие от сплава Al–4 %Ca–1% Mn – 0,4%Fe (рисунок 6, а) Структура состоит из (Al) и многокомпонентной дисперсной эвтектики, предположительный состав которой следующий: (Al)+Al_6(Fe,Mn)+Al4Ca (рис. 6, б). Эвтектика выглядит в виде прожилок и располагается по границам (Al). Результаты МРСА показали, что весь кальций входит в состав эвтектики. При этом на общем ее фоне наблюдаются скелетообразные включения, богатые марганцем и железом, что позволяет идентифицировать данное соединение как фазу Al_6(Fe, Mn), образовавшуюся в процессе эвтектической реакции $L\rightarrow$(Al)+Al_6(Fe,Mn). В целом структура экспериментального сплава Al2Ca1Mn0,4Fe представляется вполне подходящей, чтобы ожидать достаточно высокого комплекса механических и технологических свойств. Оценка горячеломкости показала, что данный сплав имеет максимальные показатели по различным пробам, в частности «арфа» (рисунок 7, б). Жидкотекучесть (рисунок 7, а) экспериментального сплава оказалась даже выше, чем у эвтектического силумина АК12М2 (по спиральной пробе 570 мм против 450 мм). Таким образом, несмотря на сравнительно небольшое количество эвтектики, сплав Al2Ca1Mn0,4Fe может быть использован для получения фасонных отливок.



а б

Рисунок 7 - Пробы на литейные свойства по: спиральной пробе на жидкотекучесть (а) и пробе на горячеломкость «арфа» (б)

Изучение коррозионной стойкости исследуемых алюминиево-кальциевых сплавов.

Объектами изучения являлись образцы сплавов систем Al-Ca-Mg-Si и Al-Ca-Fe-Si. Методика проведения испытаний соответствовала ГОСТ 9.021-74 по оценке потери массы при ускоренных испытаниях на межкристаллитную коррозию. Образцы выдерживались в течение 24 часов, при температуре 21,5±3,5 °С в водном растворе, содержащем 3%-ный

раствор хлористого натрия по ГОСТ 4233-77 плюс 1% соляной кислоты по ГОСТ 14261-77. По результатам, представленным в таблице ниже, видно, что разрабатываемые сплавы систем Al-Ca-Mg-Si и Al-Ca-Fe-Si в сравнении с литейным аналогами АМг10 и АК12М2 имеют лучшие показатели коррозионных свойств.

Таблица 4 - Результаты исследований устойчивости к коррозии образцов сплавов систем Al-Ca-Mg-Si и Al-Ca-Fe-Si

Изучаемые характеристики	Наименование сплава			
	Al10Mg10Ca2Si	Al10Mg4Ca2Si	Al10Mg3Ca1Si	АМг10
Потеря массы, %	4,5	1,4	1,1	1,0
Плотность, г/см^3	2,24	2,33	2,52	2,54
	Al-6Ca-1Fe	Al-6Ca-1Fe-0,6Si	АК12М2	
Потеря массы, %	0,35	0,35	1,2	
Плотность, г/см^3	2,6	2,6	2,7	

Глава 5. Влияние термической обработки на структуру и свойства литых алюминиево-кальциевых сплавов

Исходя из того, что дисперсность строения эвтектики, в значительной мере, определяет ее способность к формоизменению в процессе нагрева, изучалось влияние температуры отжига (при 3-часовой выдержке) на ее морфологию. Первые признаки фрагментации были выявлены после отжига при 400 °С. С повышением температуры изменения становятся заметными уже на уровне световой микроскопии. При 500 °С практически все частицы Al_4Ca принимают глобулярную форму, но их размеры остаются субмикронными. При максимальной температуре отжига (600 °С) структура значительно огрубляется, размер некоторых частиц достигает 5 мкм.

На примере системы Al–Ca–Sc–Si рассмотрено влияние малой добавки скандия на прочностные свойства сплавов. Оценивали эффекты упрочнения при распаде (Al). Для этого сплавы отжигали при температурах от 200 до 600 °С с интервалом 50 °С и выдержкой на каждой ступени в течение 3 ч. Во всех сплавах эффекты упрочнения сходны и похожи на упрочнение сплава-эталона (сплав Al–0,3Sc)

Система Al – Ca – Sc – Si. Для изучения данной системы получали несколько сплавов с переменным содержанием кальция и кремния (таблица 5). Концентрация скандия была фиксированной – 0,3 мас.%. Эффект упрочнения сравнивали с эталонным сплавом Al – 0,3%Sc. Максимум твердости в эталоне и сплавах с добавкой кальция

достигается при t = 300÷350 °С. Сравнение эффектов прироста упрочнения всех экспериментальных сплавов приведено на рисунке 8. Разупрочнение при более высоких температурах отжига (см. рисунок 8) обусловлено, с одной стороны, укрупнением вторичных выделений Al_3Sc, а с другой – формоизменением эвтектических частиц Ca-содержащих фаз (начиная примерно с t = 450 °С).

Таблица 5 – Химический состав экспериментальных сплавов системы Al – Ca – Sc – Si

№	Концентрация, масс.%[1]		
	Ca	Si	Sc
1	–		0,32
2	–	7,2	0,28
3	7,53	–	0,29
4	6	0,6	0,30
5	4	4	0,3
6	4	14	0,3
7	10	4	0,3

[1]содержание примесей не превышает 0,01%

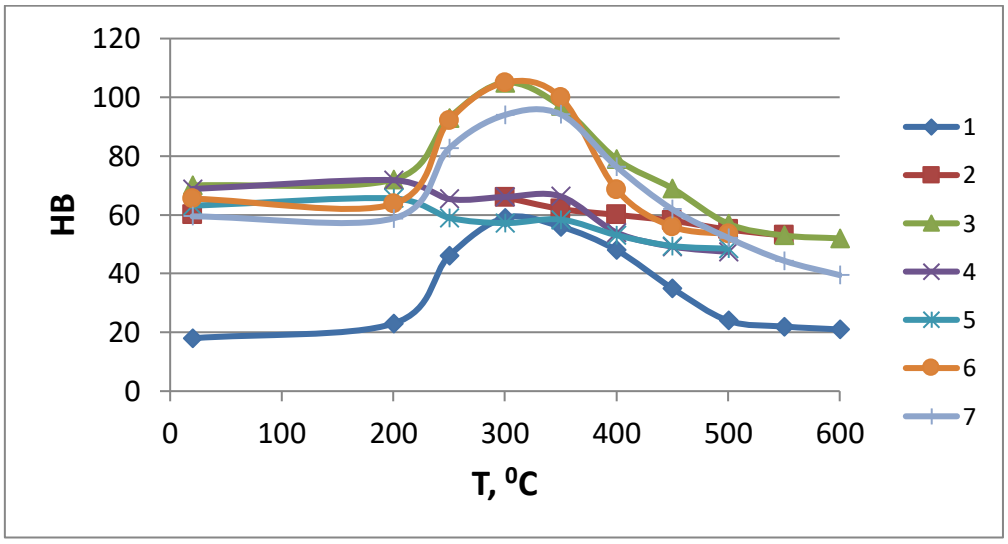


Рисунок 8 - Влияние температуры отжига (ступенчатый нагрев) на твердость сплавов системы Al – Ca – Si – Sc, содержащих 0,3 % Sc (номера соответствуют сплавам в таблице 4)

По кривым зависимости твердости от температуры отжига на рисунке 8 видно, что у сплавов, содержащих в своем составе значительное количество кремния, практически отсутствует упрочнение. В то же время в сплавах на основе алюминиево-кальциевой

эвтектики наблюдается высокий прирост твердости. Выявлено, что количество кальция в сплаве влияет на изменение прочности. Так, сплав *5*, содержащий примерно одинаковое количество Ca и Si, ведет себя аналогично силуминам. А сплав 7, где концентрация кальция больше кремния в 2 раза (9,9 и 4,8 % соответственно) показывает прирост с 65 до 105 НВ.

Такое различие в упрочняющем эффекте может быть связано с различием в формировании структуры при кристаллизации. В сплаве *5*, вероятно, образуются кристаллы соединения V (AlSiSc), поскольку по данным МРСА некоторые частицы имеют повышенное содержание скандия и кремния. Однако из-за их малых размеров и наличия близко расположенных частиц других фаз не удается точно определить их состав данным методом. С другой стороны, различие в степени упрочнения экспериментальных сплавов можно также объяснить разным составом алюминиевого твердого раствора. В частности, для сплавов *4* и *6* его состав приведен в таблицах 4 и 3 соответственно. В сплаве *4* доля скандия составляет 0,3 %, а кремний практически отсутствует, в сплаве *6*, наоборот, концентрация кремния существенно больше, чем скандия.

Несмотря на то, что скандий является одним из наиболее эффективных упрочнителей в алюминиевых сплавах, он является дорогостоящим, поэтому его применение в качестве добавки может быть очень ограниченным. Наиболее предпочтительным представляется введение скандия совместно с цирконием в соотношении 1:2 и суммарным содержанием не более 0,4 %. Это позволяет получить примерно такой же упрочняющий эффект, как и при введении 0,3 % Sc. Исследование проводили на сплавах системы Al – Ca – Mn – Fe – Zr – Sc.

Как видно из рисунка 9, при 200 ^{0}C упрочнение отсутствует, а при 250 °C оно уже заметно. Наибольшие значения твердости достигаются при 300–450 °C. При этом в исходном двойном сплаве Al – 0,3 % Sc отжиг при температурах свыше 300 °C приводит к разупрочнению, которое при 450 °C весьма значительно. Таким образом, совместное введение 0,1 % Sc и 0,25 % Zr позволяет не только получить упрочняющий эффект, сопоставимый с тем, который достигается при 0,3 % Sc, но и повысить температуру разупрочнения (т.е. термическую стабильность).

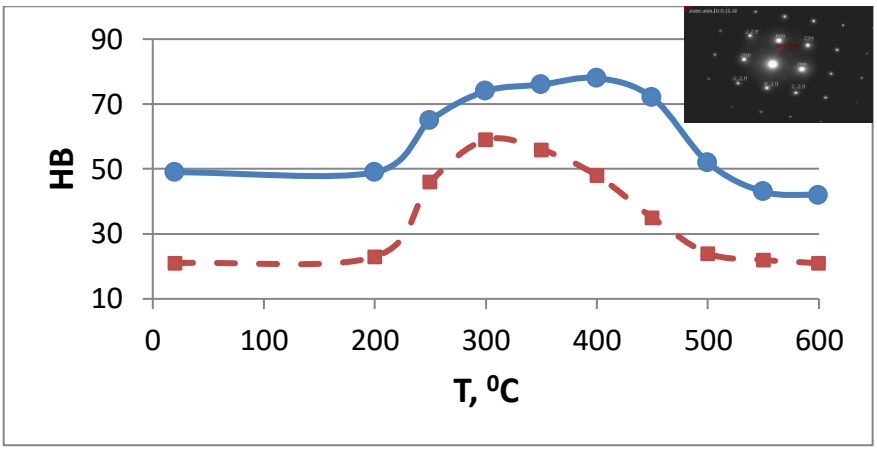


Рисунок 9 – Влияние температуры отжига на твердость сплава Al2CaMnFeZrSc: пунктирной кривой обозначен эталон Al – 0,3 % Sc

Для сравнения литейных свойств выбранных экспериментальных сплавов использовали доэвтектические силумины марок АК7ч и АК9ч по ГОСТ 1583-93. После первоначальных исследований уровня литейных характеристик определили две системы для дальнейшего изучения: Al-Ca-Fe-0,3Sc и Al-Ca-Mn-0,3Sc. Данные по определению жидкотекучести в сравнении с силуминами приведены в таблице 6, а общий вид полученных отливок на рисунке 10.

Таблица 6 – Результаты жидкотекучести выбранных перспективных сплавов

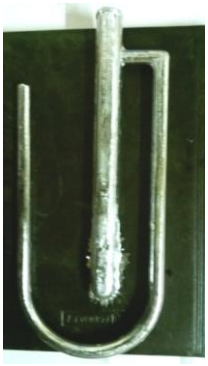
Сплав	Длина дуги U-образной пробы, мм
Al7Ca1Mn0,3Sc	400
Al6Ca0,7Fe0,3Sc	290
АК7ч	295
АК9ч	370



а



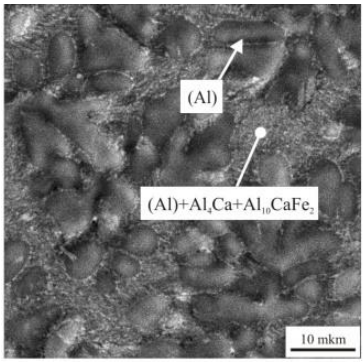
б



в



г



д

Рисунок 10 – Примеры отливок для оценки технологичности экспериментальных сплавов при литье (а-г) и пример микростуктуры (д):
а) пробы на горячеломкость «арфа», б) отливка «педаль насоса», в) комплексная проба на жидкотекучесть с U-образным каналом, г) образцы на растяжение, полученные методом литья под давлением из сплава Al6Ca1Fe;
д) микроструктура сплава Al6Ca1Fe

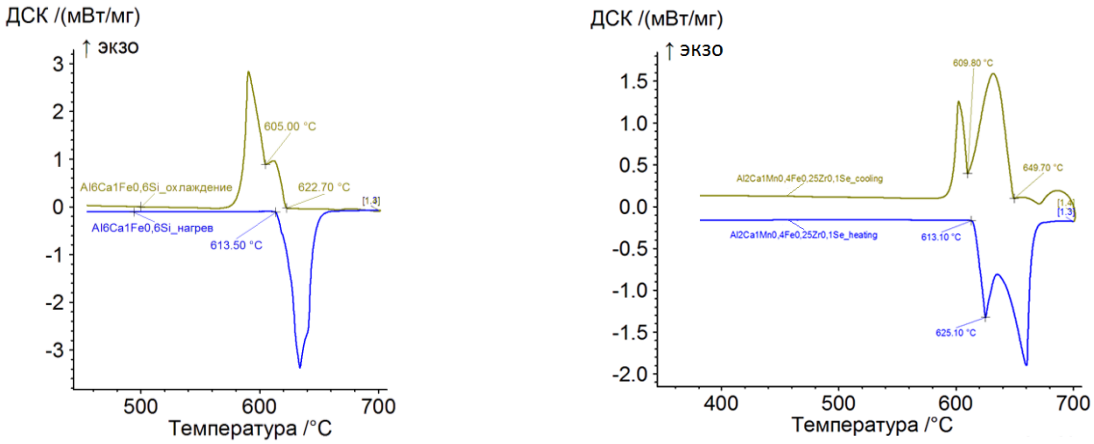
На следующем этапе оценивали горячеломкость сплавов с помощью пробы «арфа», а также их технологичность при литье в кокиль сложных фасонных отливок (в частности «педаль насоса», рисунок 10, б), и при литье под давлением на промышленной машине модели 71108 (были получены качественные образцы для испытаний на растяжение, рисунок 10, г).

Система Al – Ca– Fe-Zr-Sc. Дальнейшим развитием сплава Al6Ca0,7Fe0,3Sc стало определение более конкретных химических составов, в том числе частичная замена скандия цирконием, который также формирует с алюминием фазу $L1_2$, но повышает диапазон рабочих температур до 400 °С, в то время как у сплавов со скандием разупрочнение начинается уже после 300 °С. Несмотря на то, что по данным моделирования фазового состава точка тройной эвтектики L→(Al)+Al_4Ca+Al_3Fe составляет 7,2 % Ca и 0,7 % Fe, концентрацию железа увеличили до 1%, поскольку при ускоренном охлаждении область первичной кристаллизации (Al) расширяется. Кроме того, было установлено наличие соединения $Al_{10}CaFe_2$, частицы которого имеют благоприятную морфологию. Исходя из этих соображений, был определен состав экспериментального сплава: Al6Ca1Fe0,25Zr0,1Sc.

Система Al – Ca – Mn–Fe–Zr–Sc. При дальнейшем изучении системы Al-Ca-Mn-Sc учитывалось влияние примеси железа, которое неизбежно присутствует при литье в металлические формы. Также была рассмотрена возможность использования циркония совместно со скандием, как и для системы Al–Ca–Fe. При моделировании фазового состава

было определено, что максимальное совместное содержание Mn и Fe не может превышать 1,5 %, иначе будут формироваться первичные кристаллы $Al_6(Fe,Mn)$, а содержание кальция не должно при этом превышать 2,5 %. Исходя из этого, был определен состав сплава – Al2Ca1Mn0,4Fe0,25Zr0,1Sc.

Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), приведенные на рисунке 11, показывают, что сплавы Al6Ca1Fe0,6Si и Al2Ca1Mn0,4Fe0,25Zr0,1Sc имеет узкий интервал кристаллизации. Именно это и определяет их высокие литейные свойства.



а б

Рисунок 11 – Кривые ДСК сплавов

а) Al6Ca1Fe0,6Si, б) Al2Ca1Mn0,4Fe0,25Zr0,1Sc

Глава 6. Влияние легирующих элементов на деформационную пластичность алюминиево-кальциевых сплавов

Глава посвящена опробованию и оценке разрабатываемых систем сплавов при обработке давлением, в частности прокатке. Горячую прокатку проводили при температуре 400 °C. Все сплавы перед горячей прокаткой отжигали при 500 °C в течение 3 ч для придания эвтектическим алюминидам округлой формы. Результаты показали, что суммарная деформации после прокатки составила не менее 80%. Твердость после горячей прокатки несколько выше, чем перед прокаткой, что говорит о неполном прохождении рекристаллизации. Прочность сплава Al–7%Ca–1%Mn–0,3%Sc после горячей прокатки находится на уровне $\sigma_в$ =320-360 МПа, причем в поперечном направлении образцы более прочные, чем в продольном. Относительное удлинение составляет 11-12 %. Эвтектические интерметаллиды распределяются в алюминиевой матрице достаточно равномерно (рисунок 12), образуя в направлении деформирования полосы с большей или меньшей плотностью частиц, излом образцов вязкий, ямочный.

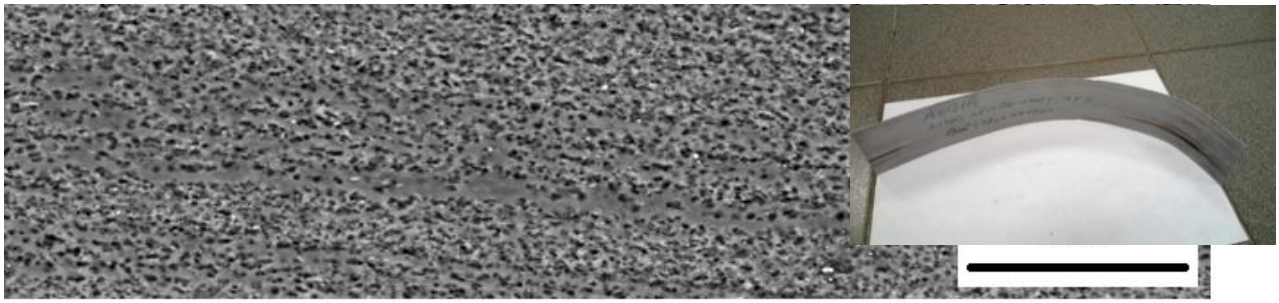


Рисунок 12 – Образец деформированного полуфабриката (лист) после холодной прокатки

С целью определения возможности замены добавки скандия на добавку циркония был исследован сплав оптимального состава Al–4%Ca–1%Mn–0,4%Zr с доэвтектической структурой. Так как максимальное упрочнение при легировании цирконием происходит при температуре 450 °С, исследовали возможность упрочнения сплава в процессе горячей прокатки, причем обработка образцов перед прокаткой была разной: с отжигом по режиму «выдержка при 500 °С в течение 3 ч», с отжигом по режиму «выдержка при 350 °С в течение 3 ч», без отжига. Для оценки возможности горячей прокатки без предварительного сфероидизирующего отжига прокатку проводили при температуре 500 °С, поскольку температура солидуса сплава позволяет это сделать. Во всех случаях степень деформации превышала 80 %. В случае проведения сфероидизирующего отжига перед прокаткой $\sigma_в$ = 210-240 МПа, δ = 13-15 %, а при отсутствии отжига перед прокаткой $\sigma_в$ = 260-280 МПа, δ = 12-14 %. То есть, структура сплава настолько дисперсна, что сфероидизация интерметаллидов перед прокаткой не обязательна, и поэтому упрочнение за счет выделения частиц фазы Al_3Zr в твердом растворе в процессе прокатки проходит наиболее полно. Пластичность сплава во всех случаях достаточно высока. Степень холодной деформации всех образцов составляла 79-83 %, $\sigma_в$ = 260-290 МПа, δ = 3,5 – 7,0 %. Изломы всех образцов вязкие, ямочные. Таким образом, сплав, легированный цирконием, можно не отжигать перед прокаткой, так как дисперсность структуры позволяет осуществлять прокатку литого образца (это относится к характеристике структуры всех сплавов системы Al–Ca–Mn), а также он может упрочняться дисперсными частицами фазы Al_3Zr уже в процессе горячей прокатки.

Было проведено исследование технологических и механических свойств сплава Al–10%Zn–3%Mg–2,5%Ca. Плоские слитки выбранного сплава с размерами 15х60х180мм термообрабатывали с помощью гомогенизирующего отжига по режиму 450 °С, 3ч + 500 °С, 3 ч (для сфероидизации эвтектических интерметаллидов), а затем деформировали при температуре 450 °С. Толщина образца экспериментального сплава до и после прокатки

составила 13,7 и 2,5 мм соответственно. Максимальная общая деформация составила более 80 %. Частицы фазы Al_4Ca равномерно распределены в твердом растворе на основе алюминия (Al). Прочностные характеристики проката исследовали на образцах, вырезанных в продольном направлении после термической обработки по режиму: закалка 500 °С, 3 ч и искусственное старение при 170 °С, 3 ч (режим Т6). Свойства после прокатки: $\sigma_в$ = 350–360 МПа, δ = 9–13 %. Свойства после закалки: $\sigma_в$ = 380-400 МПа, δ = 2-3 %. Свойства после закалки и искусственного старения (Т6): $\sigma_в$ = 470–580 МПа, δ = 2–3 %. Горячекатанные образцы сплава Al–3,5%Ca–10%Zn–3%Mg отжигали при температуре 400 °С в течение 1 ч, а затем подвергали холодной прокатке. Общая деформация в процессе холодной прокатки до разрушения составила около 65 %.

Применительно к получению деформированных полуфабрикатов на серийном оборудовании был выбран сплав Al–4%Ca–1%Mn–0,4%Zr–0,3%Fe–0,3%Si. Горячую прокатку этого сплава проводили при 450 °С, степень деформации составила 87 %. Твердость в процессе прокатки повысилась с 62 НВ до 75 НВ, следовательно, структура после прокатки не рекристаллизованная или не полностью рекристаллизованная. Прочностные свойства: $\sigma_в$ = 267–275 МПа, δ =3 – 5 %. После горячей прокатки образцы отжигали при 400 °С в течение 1 ч, а затем прокатывали вхолодную. Степень деформации при этом составила 65 %, сразу после холодной прокатки $\sigma_в$ = 286–280 МПа, δ = 0,5-1 %. Затем образцы отжигали при 350 °С в течение 3 ч. Прочностные свойства отожженных после холодной прокатки образцов: $\sigma_в$ = 250–260 МПа, δ = 8–9 %. В случае сплава Al–4%Ca–1%Mn–0,4%Zr–0,3%Fe–0,3%Si также отмечено, что прочность поперечных образцов несколько больше прочности продольных.

Выводы

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

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

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

4. Показано, что в многокомпонентных сплавах на основе кальций-содержащих эвтектик можно добиться существенного упрочнения за счет Zr- и Sc-содержащих наночастиц фазы $L1_2$ без использования закалки. Наилучшее сочетание эффекта дисперсионного упрочнения, технологичности и экономности легирования может быть достигнуто при ~0,1 % Sc и 0,2 – 0,25 % Zr. Предложены режимы упрочняющего отжига многокомпонентных алюминиево-кальциевых сплавов, содержащих добавки Zr и Sc.

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

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

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также индексируемые в базах цитирования WoS и Scopus

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в Web of Science (Core Collection)/Scoupe и ВАК

№ п.п.	Библиографическая ссылка на публикацию
1	Belov N.A., Doroshenko V.V., Naumova E.A., Bazlova T.A. Effect of scandium on the phase composition and hardening of casting aluminum alloys of the Al – Ca – Si system // Moscow: Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2016 – 57(7), 695-702. (WoS)
2	Белов Н.А., Дорошенко В.В., Наумова Е.А.,Илюхин В.Д. Структура и механические свойства отливок сплава Al – 6% Ca – 1% Fe, полученных литьем под давлением // Москва: Цветные металлы, 2017 – 98 (3), 69-75. (ВАК)
3	Белов Н.А., Дорошенко В.В., Наумова Е.А., Базлова Т.А. Влияние марганца и железа на фазовый состав и микроструктуру алюминиево-кальциевых сплавов // Москва: Цветные металлы, 2017 – (8), 66-71. (ВАК)
4	Дорошенко В.В., Наумова Е.А., Базлова Т.А., Самошина М.Е. Особенности фазового состава и микроструктуры сплавов системы Al – Ca – Zn – Mg // Москва: Цветные металлы, 2017 – 96 (9), 78-83. (ВАК)
5	Belov N.A., Doroshenko V.V., Batyshev K.A. Microstructure and phase composition of the eutectic Al – Ca alloy, additionally alloyed with small additives of zirconium, scandium and manganese /. // Moscow: Non-ferrous Metals, 2017 – 43 (2), 49-54. (Scopus)
6	Belov N.A., Doroshenko V.V., Naumova E.A., Akopyan T.K. Design of multicomponent aluminium alloy containing 2 wt% Ca and 0,1 wt% Sc for cast products // Moscow: Journal of Alloys and Compounds 2018 – 762, 528-536. (Scopus)
7	Belov N.A., Doroshenko V.V., Naumova E.A., Akopyan T.K. Phase Diagram of the Al-Ca-Fe-Si System and Its Application for the Design of Aluminum Matrix Composites // Moscow: JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 2018 - 1-6. (Scopus)
8	Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Korotkova N.O. // Phase Composition, Structure, and Hardening of Alloys Containing 6% (Ca+Si) in the System Al – Ca – Si – Zr – Sc // The Physics of Metals and Metallography, Volume 119, 2018 No. 12, 1184-1190. (Scopus)

Публикации в материалах конференций, индексируемых в РИНЦ

№ п.п.	Библиографическая ссылка на публикацию
1	Дорошенко В.В., Белов Н.А., Наумова Е.А., Базлова Т.А. Исследование и разработка высокопрочных алюминиевых сплавов на базе системы Al-Zn-Mg-Ca // Москва: Каф. ТЛП, НИТУ МИСиС : Лаб. рекламы и печати, 2015 - VIII международная научно-практическая конференция «ПРОГРЕССИВНЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ» – 400, 64-67.
2	Дорошенко В.В., Белов Н.А., Наумова Е.А., Базлова Т.А. Исследование структуры и литейных свойств термически упрочняемых сплавов на основе системы Al – Ca // Москва: Университет машиностроения, 2016 – Всероссийская научно- практическая конференция «Состояние и перспективы развития литейных технологий и оборудования в цифровую эпоху» – 385, 86-71.
3	Дорошенко В.В., Белов Н.А., Наумова Е.А., Базлова Т.А. Исследование структуры и технологических свойств термически упрочняемых сплавов на основе алюминия, легированных кальцием и скандием. // Москва: ООО «Буки

	Веди», 2017 – Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» – 903, 68-71.
4	Дорошенко В.В., Наумова Е.А., Базлова Т.А., Самошина М.Е. Особенности фазового состава и микроструктуры сплавов системы Al – Ca – Zn – Mg // Москва: ВИАМ, 2017 – Всероссийская научно-техническая конференция «Современные достижения в области металловедения, технологий литья, деформации, термической обработки и антикоррозионной защиты легких сплавов» – 351, 58-72.
5	Дорошенко В.В., Белов Н.А., Наумова Е.А. Оценка технологичности при литье новых сплавов на основе Al-Ca-эвтектики / Москва: Издательский дом «Литейное производство», 2019, №7 – Международная научно-техническая конференция «Инновационные технологии в литейном производстве» - 40, 9-11.
6	Дорошенко В.В,, Деев В.Б., Белов Н.А. Исследование возможности использования шихты с повышенным содержанием железа при получении сплавов на основе алюминиево-кальциевой эвтектики / Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии: сборник научных трудов. Вып. 42. - Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2019. - С. 142–144.
7	Дорошенко В.В,, Деев В.Б., Белов Н.А. Исследование жидкотекучести сплавов на основе алюминиево-кальциевой эвтектики / Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии: сборник научных трудов. Вып. 42. – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2019. – С. 145–147.