

Influence of cerium on the phase composition and crystallization behavior of cast aluminum alloys based on the Al–Mg–Si system

V.B. Deev^{1,2}, E.S. Prusov³, P.K. Shurkin², E.H. Ri⁴, S.V. Smetanyuk⁵

¹ Wuhan Textile University, Wuhan, China

² National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow, Russia

³ Vladimir State University n.a. A. and N. Stoletovs, Vladimir, Russia

⁴ Pacific National University, Khabarovsk, Russia

⁵ Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Received 03.12.2020, revised 10.12.2020, accepted for publication 14.12.2020

Abstract: This study was conducted with calculations made in Thermo-Calc software (TCAl4.0 database) to find out the unexplored data on the phase composition, crystallization behavior of Al–Mg–Si–Ce alloys as regards the compositions of two-phase (Al) + Mg₂Si cast aluminum-magnesium alloys. It was shown that (Al), Al₄Ce, Mg₂Si, Al₈Mg₅ phases may form during crystallization. At 4% Mg and (Si + Ce) concentrations of 1.5 %, a simultaneous increase in Ce and decrease in Si contents from 0.2 % and 1.3 % points promote consistent reactions $L + (Al) + Al_4Ce$ and $L + (Al) + Al_4Ce + Mg_2Si$. This suggests that the Al₄Ce phase may hinder the growth of Mg₂Si phase eutectic inclusions. Moreover, at 20 °C such a change in concentrations promotes a simultaneous decrease in the contents of Al₄Ce and Al₈Mg₅ phases, along with a decrease in the amount of magnesium silicide. While adding Ce in the Al–4%Ce–0.5%Si alloy, the fraction of Mg₂Si is approximately constant throughout the entire crystallization range (1.34 %), but each 0.1% Ce increases the Ce-bearing intermetallic fraction by 0.17 %, and at 0.7 % Ce the proportions of two phases are equal. When studying the phase composition at representative annealing temperatures of 400 и 550 °C, it was revealed that the (Al) solid solution becomes supersaturated as a result of Al₈Mg₅ phase dissolving. Each 0.1% Ce increases the Mg content in the (Al) solid solution by 0.005 % in the first case and by 0.01 % in the second one. This indicates a potentially positive influence of Ce on matrix strengthening. Based on the results, it was concluded that it is advisable to add Ce in an amount of up to 0.7 %, which slightly reduces the liquidus temperature (to ~636÷638 °C), but reduces the non-equilibrium solidus temperature by ~30 °C to 421 °C. At the same time, at a constant Mg₂Si phase formation temperature (581 °C), the eutectic crystallization range (Al)+Al₄Ce expands with Ce addition, which can compensate for the decrease in casting properties. The Al–4%Ce–0.5%Si–0.7% Ce alloy has the following phase composition: Al₄Ce 1.19 %, the [Mg₂Si/Al₄Ce] ratio = 0.89, Al₈Mg₅ fraction is 7.92 % at 20 °C, Mg concentrations in the (Al) solid solution are 3.22 % and 3.36 % at temperatures of 400 °C and 550 °C, respectively. The presented results serve as the basis for subsequent experiments and justify compositions and temperature conditions for obtaining cast aluminum-magnesium alloys with cerium having a modifying effect on Mg₂Si eutectic inclusions.

Keywords: casting aluminum alloys, Thermo-Calc, phase diagrams, crystallization, phase composition, eutectic, Mg₂Si phase.

Deev V.B. – Dr. Sci. (Eng.), prof. of the School of Mechanical Engineering and Automation of Wuhan Textile University (Textile Road, 1, Hongshan District, Wuhan, 430073, P.R. China), chief researcher of the Laboratory «Ultrafine-grained metallic materials», prof. of the Department of metal forming of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: deev.vb@mail.ru.

Prusov E.S. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof. of the Department of functional and constructional materials technology, Vladimir State University n.a. A. and N. Stoletovs (600000, Russia, Vladimir, Gorky str., 87). E-mail: eprusov@mail.ru.

Shurkin P.K. – Cand. Sci. (Eng.), engineer of the Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: pa.shurkin@yandex.ru.

Ri E.H. – Dr. Sci. (Eng.), prof., chief researcher, head of the Department of foundry and metal technology, Pacific National University (680035, Russia, Khabarovsk, Tikhookeanskaya str., 136). E-mail: erikri999@mail.ru.

Smetanyuk S.V. – master's student, Department of foundry, Siberian Federal University (660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodnyi pr., 4). E-mail: smetanyuk.sv@mail.ru.

For citation: Deev V.B., Prusov E.S., Shurkin P.K., Ri E.H., Smetanyuk S.V. Influence of cerium on the phase composition and crystallization behavior of cast aluminum alloys based on the Al–Mg–Si system. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 3. P. 37–45 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-3-37-45.

Введение

Литейные Al–Mg-сплавы (магналии) представляют собой важный класс материалов конструкционного назначения, которые обладают требуемой коррозионной стойкостью, низкой плотностью и высокими удельными прочностными характеристиками [1]. Помимо основного легирующего элемента (Mg) магналии часто содержат добавку

кремния, который способствует значительному повышению литейных свойств. При этом структура, богатая твердым раствором, становится насыщенной эвтектикой (Al) + Mg₂Si. Силицид магния обладает высоким армирующим потенциалом (температура плавления 1085 °C, твердость 4,5·10⁹ Н/м², коэффициент термического расши-

рения $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, модуль Юнга 120 ГПа) [2], что обуславливает его применение в качестве компонента алюмоматричных композиционных сплавов, получаемых по технологиям *in situ* [3]. С другой стороны, влияние силицида магния на свойства литых заготовок зависит от его морфологии, размеров и распределения, которые, в свою очередь, определяются характером кристаллизации сплава.

Среди методов, обеспечивающих модифицирование эвтектической структуры, используют термические, механические и химические воздействия. Несмотря на современные тенденции по разработке и внедрению технологий внешней обработки расплава (таких, как, например, ультразвуковые [4, 5], электрические или электромагнитные воздействия [6–9]), химические методы остаются достаточно востребованными. За последние годы появилось множество работ, посвященных модифицированию первичных кристаллов фазы Mg_2Si в естественных композитах способами искусственного введения зародышеобразующих или поверхностно-активных элементов [10–15]. В то же время крайне мало работ об измельчении эвтектической фазы в литейных магналиях. В работе [16] показана эффективность совместного введения Sr и P , однако их применение может приводить к образованию пористости [17]. Исследования [2] показали, что эффективного модифицирования эвтектических включений Mg_2Si можно достигнуть, используя классические модификаторы типа $\text{Al}-5\text{Ti}-1\text{B}$, инициирующие образование гетерогенных зародышей кристаллизации. Однако указанные эксперименты были проведены применительно к нестандартному сплаву $\text{Al}-8\text{Zn}-6\text{Si}-4\text{Mg}-2\text{Cu}$, а количество введенного модификатора для достижения эффекта являлось нерациональным, так как составляло порядка 1 мас. %.

В отличие от вышеуказанных модификаторов, введение малых добавок редкоземельных металлов (РЗМ) признано эффективным с точки зрения модифицирования как зерен алюминия, так и эвтектических фаз, например кремния в доэвтектических силуминах [18, 19]. Применительно к силициду магния эффективность модифицирования была показана при введении лантана и одновременном использовании ультразвуковой обработки расплава [20]. В работе [21] на примере композита $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Al}-\text{Si}-\text{Cu}$ была рассмотрена также эффективность церия — наиболее распространенного РЗМ, который к настоящему времени применяется не только как малая добавка, но и как основной

легирующий элемент в некоторых новых сплавах [22].

Плоскость исследования влияния церия на структуру литейных магналиев лежит в необходимости всестороннего анализа особенностей кристаллизации сплавов системы $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Si}-\text{Ce}$. В первоначальном случае такое исследование может быть эффективно проведено посредством фазовых диаграмм и особенно программы «Thermo-Calc», что и являлось предметом данной работы.

Цель настоящей работы — термодинамическое моделирование влияния церия на процессы структурообразования и формирования фазового состава литейных алюминиевых сплавов системы $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Si}$ (на примере сплава марки AA511 по номенклатуре Aluminum Association, США).

Методы расчетного анализа и исходные данные

Для осуществления расчетов использовали программное обеспечение «Thermo-Calc v.3.1» и базу данных TCA14, содержащую практически все фазы (~520 фаз), образующиеся в области алюминиевого угла. В данной работе применительно к равновесной кристаллизации рассчитывали поли-термические и изотермические разрезы, поверхности ликвидус, а также зависимости доли фаз от температуры и концентрации элементов (прежде всего Ce). Применительно к неравновесной кристаллизации строили кривые по модели Шейля—Гулливера, в которой приняты непрерывная диффузия в жидкой фазе и отсутствие диффузии в твердой фазе ($D_{\text{ж}} \rightarrow \infty$, $D_{\text{ТВ}} \rightarrow 0$). При таких условиях кристаллизация сплава любого состава начинается при его температуре равновесного ликвидуса, а заканчивается при температуре плавления самого легкоплавкого компонента.

Важно отметить, что применяемая база данных TCA14.0 содержит в себе лишь двойные Ce -содержащие фазы. В то же время, учитывая богатый магнием состав, вероятно, формирование фазы Mg_2Si будет неизбежным, как и фазы Al_4Ce ; совместно эти две фазы определенно будут иметь влияние на сдвиг фазовых равновесий и критические температуры. Согласно предварительному расчету, в магналиях с добавкой Ce возможно формирование фаз Al_8Mg_5 , Al_4Ce и Mg_2Si , характеристики которых представлены в таблице.

В ходе термодинамического моделирования исходили из следующих условий и требований:

Характеристики фаз в алюминиевых сплавах системы Al–Mg–Si–Ce [1, 19]

Properties of phases in Al–Mg–Si–Ce aluminum alloys [1, 19]

Фаза	Состав		Кристаллическая решетка	Плотность, г/см ³	Твердость, HV
	мас.%	ат.%			
Al ₈ Mg ₅	37,3 Mg, ост. Al	40 Mg, ост. Al	Pm3m, гексагональная, 108 атомов в эл. ячейке	2,23	200–340
Al ₄ Ce	58,6 Ce, ост. Al	21,4 Ce, ост. Al	I4/mmm, тетрагональная, 10 атомов в эл. ячейке, $a = 0,436$ нм, $c = 1,003$ нм	4,27	350
Mg ₂ Si	63,2 Mg, ост. Si	66,7 Mg, ост. Si	Fm3m, кубическая, 12 атомов в эл. ячейке, $a = 6,35+6,40$ Å	1,88	450

1) состав базовой композиции принимается как Al–4%Mg–0,5%Si (усредненный состав сплава марки 511 по основным легирующим компонентам), что соответствует двухфазному сплаву, состоящему лишь из твердого раствора (Al) и Mg₂Si;

2) кристаллизация сплава должна начинаться с твердого раствора (Al);

3) концентрации элементов должны обеспечить отсутствие эвтектического кремния и соотношение $[Mg_2Si/Al_4Ce] > 1$ (т.е. Al₄Ce выступает как модифицирующий компонент структуры);

4) температура ликвидуса сплава не должна превышать 650 °С.

Результаты и их обсуждение

Базовая система Al–Mg–Si, которая отражает фазовый состав Si-содержащих магналиев, изучена достаточно хорошо [1]. Промышленные сплавы типа AA511 (Al–4Mg–0,5Si) или AMg5K1 (Al–5Mg–1Si) имеют малый интервал кристаллизации благодаря практически полному отсутствию легкоплавкой эвтектики (~450 °С), содержащей фазу Al₈Mg₅ [23]. Таким образом, Mg распределяется между твердым раствором (Al) и Mg₂Si, а температура солидуса составляет порядка 560 °С. Система Al–Mg–Si–Ce к настоящему времени изучена лишь в области, богатой Si [19, 24]. Учитывая, что Ce в двойной системе образует эвтектику $L \rightarrow (Al) + Al_4Ce$ (12,2 мас.% Ce, 621 °С), в тройной системе с кремнием Al–Si–Ce в равновесии с твердым раствором (Al) могут находиться эвтектический кремний, Al₄Ce, Al₃CeSi₂ и CeSi₂. В тройной системе Al–Mg–Ce возможно также формирование фазы Ce(Mg,Al)₂. В то же время применительно к этой тройной системе существует много противоречий — в частности, присутствие фаз Al₄CeMg₄ и

Al₂₁CeMg₈, обнаруженных в работе [25], впоследствии не было подтверждено в исследовании [26]. В работе [24] с помощью программы «Thermo-Calc» была изучена диаграмма Al–Si–Mg–Ce и проведен эксперимент на сплаве Al–7Si–0,6Mg–0,4Ce. При этом показана следующая последовательность кристаллизации: $L \rightarrow (Al)$, $L \rightarrow (Al) + (Si)$, $L \rightarrow (Al) + (Si) + AlCeSi_2$, $L \rightarrow (Al) + (Si) + AlCeSi_2 + Mg_2Si$.

Таким образом, множество исследований общаются о формировании различных трехкомпонентных Ce-содержащих фаз в алюминиевых сплавах. Применительно к силуминам отражение на микроструктуре нашло формирование тройной фазы CeSiAl, являющейся следствием расширения области гомогенности фазы CeSi₂. Следует отметить, что в литературе встречается множество модификаций тройной фазы: Ce(Al_xSi_{1-x})₂, CeAl_xSi_{2-x}, CeAlSi₂, Ce₃Al₄Si₆ и CeAl₂Si₂. Однако возможность формирования многокомпонентных фаз в магналиях остается малоизученным и дискуссионным вопросом.

Формирование первичных кристаллов интерметаллидной или Si-содержащей фазы может отрицательно сказаться не только на механических, но и на литейных свойствах сплава. По этой причине кристаллизация должна начинаться с твердого раствора (Al), который является матрицей, в значительной степени определяющей технологические и эксплуатационные свойства. Как видно из рис. 1, с увеличением концентрации Si и Ce возрастает вероятность первичной кристаллизации интерметаллида Al₄Ce. Однако при увеличении количества Mg до 6 % (сопровождающемся сужением области твердого раствора (Al)) эти концентрации достаточно высокие (например, >2 % Ce и >3 % Si), и даже незначительное увеличение коли-

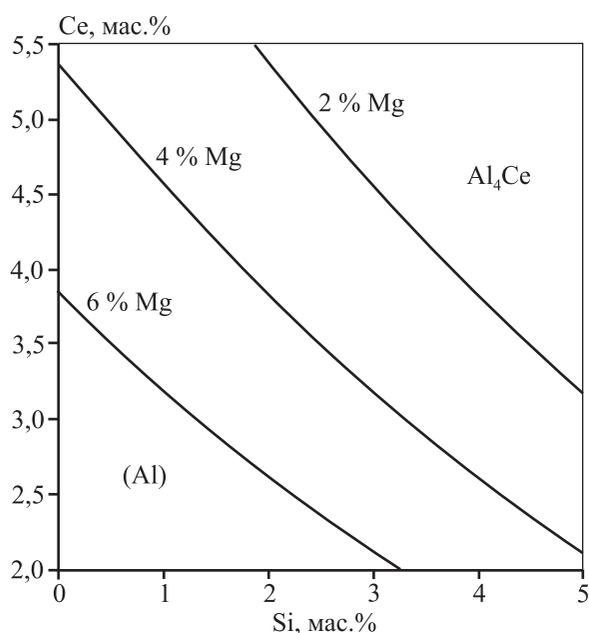


Рис. 1. Границы первичной кристаллизации фаз в системе Al–Mg–Si–Ce при 2, 4 и 6 % Mg

Fig. 1. Primary crystallization boundaries of phases in Al–Mg–Si–Ce system at 2, 4 and 6 % Mg

чества Ce и Si явно будет нецелесообразно. Таким образом, в концентрационных диапазонах рационального легирования Ce-содержащие магналии будут всегда начинать кристаллизацию с твердого раствора (Al).

Политермический разрез, представленный на рис. 2, а, показывает влияние соотношения Ce : Si на характер равновесной кристаллизации. Видно, что даже при отсутствии Si температура ликвидус не превышает 630 °C и все сплавы в указанном диапазоне относятся к доэвтектическим. С увеличением количества Ce расширяются области $L + (Al) + Al_4Ce$ и $L + (Al) + Al_4Ce + Mg_2Si + Al_8Mg_5$. Одним из механизмов влияния Ce на морфологию фазы Mg_2Si может быть абсорбирование фазы Al_4Ce на границе раздела жидкость—твердая фаза в процессе кристаллизации, что способно ограничить рост эвтектического силицида [27]. В таком случае первоначально должна кристаллизоваться фаза с Ce, а затем фаза Mg_2Si . Последовательность этих превращений можно проследить на участке с 570 до 610 °C (рис. 2, б), где при Ce : Si = 0,2 : 1,3 (и ниже) первоначально из жидкости формирует-

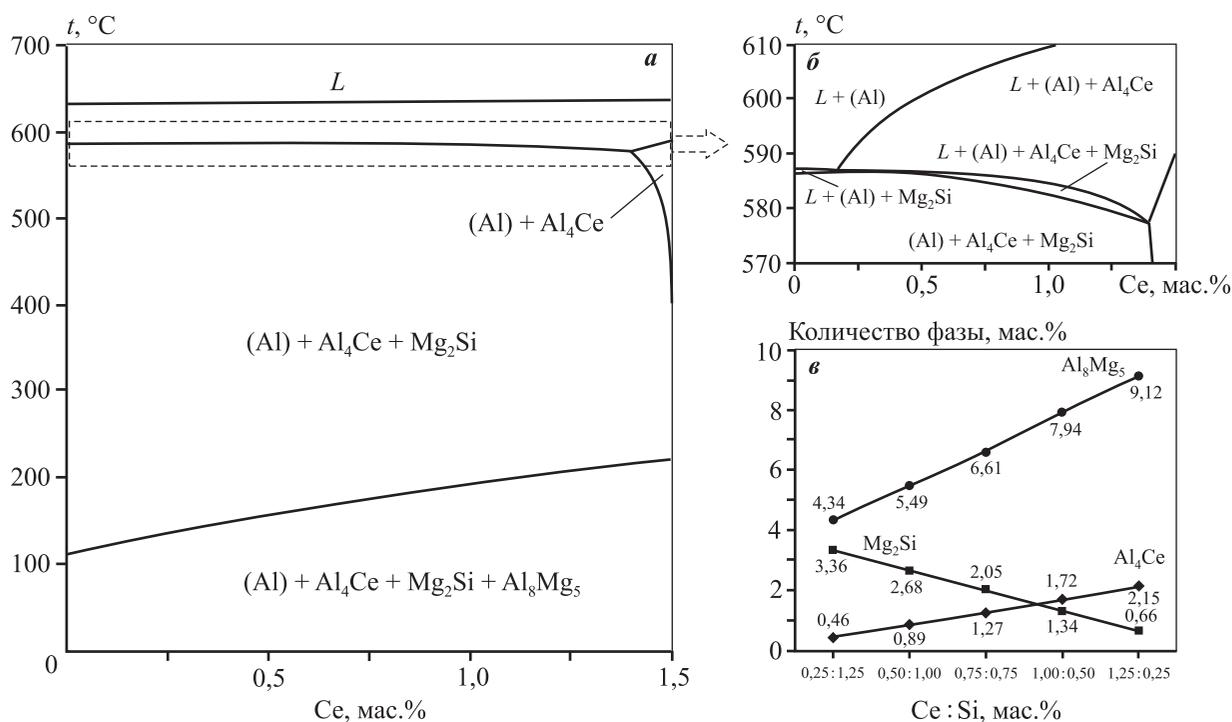


Рис. 2. Политермический разрез системы Al–Mg–Si–Ce при 94,5 % Al, 4 % Mg и 1,5 % (Si + Ce) (а); область, отвечающая за окончание кристаллизации (б); зависимость доли фаз от соотношения Ce : Si при $t = 20$ °C (в)

Fig. 2. Polythermal section of Al–Mg–Si–Ce system at 94.5 % Al, 4 % Mg and 1.5 % (Si + Ce) (a); crystallization ending area (b); dependence of phase fractions on Ce : Si ratio at $t = 20$ °C (c)

ся силицид магния по реакции $L \rightarrow (Al) + Mg_2Si$, а затем алюминид церия по реакции $L \rightarrow (Al) + Mg_2Si + Al_4Ce$. При концентрации Ce выше этой точки появляется область $L + (Al) + Al_4Ce$, а затем происходит аналогичная реакция $L \rightarrow (Al) + Mg_2Si + Al_4Ce$. Таким образом, можно полагать, что указанный механизм модифицирования фазы Mg_2Si представляется возможным при концентрации выше 0,2 % Ce.

Иным способом снижения отрицательного влияния фазы Mg_2Si является уменьшение ее общего количества. Как видно из политермического разреза и из результатов расчета доли фаз в зависимости от соотношения Ce : Si (см. рис. 2, в), рост этого соотношения от 0,25 : 1,25 до 1,25 : 0,25 приводит к двукратному возрастанию количества фазы Al_8Mg_5 и пятикратному снижению количества фазы Mg_2Si , что также сопровождается увеличением доли фазы Al_4Ce от 0,46 до 2,15 %. Следует отметить, что в этом случае формирование Ce-содержащей эвтектики может компенсировать снижение литейных свойств из-за уменьшения количества Si, что, тем не менее, сильно зависит от реального (неравновесного) характера кристаллизации и требует детального экспериментального изучения, так же как и определение оптимального соотношения Ce : Si.

Исходя из анализа политермического разреза, относительно состава принятого базового сплава

Al–4%Mg–0,5%Si, предпочтительная концентрация Ce составляет менее 1 %, что обеспечит соотношение $[Mg_2Si/Al_4Ce] > 1$. Для уточнения этой концентрации, а также для дополнительного изучения влияния Ce на характер кристаллизации были построены кривые зависимости количества фаз и Mg в твердом растворе (Al) от температуры при 0,1 % Ce (рис. 3, а), 0,5 % Ce (рис. 3, б), 1 % Ce (рис. 3, в) и 3 % Ce (рис. 3, г). Видно, что в указанных диапазонах содержания Ce и постоянной концентрации Si при комнатной температуре (20 °C) каждая последующая добавка 0,1 % Ce не влияет на количество фазы Mg_2Si (1,34 %), но приводит к увеличению доли фаз Al_8Mg_5 и Al_4Ce на 0,002 и 0,17 % соответственно.

Следует принять во внимание возможность проведения гомогенизирующего отжига или технологического нагрева отливок до $t = 400$ °C с целью снятия литейных напряжений или устранения дендритной ликвации. При нагреве до этой температуры происходит растворение фазы Al_8Mg_5 , что сопровождается увеличением количества Mg в твердом растворе (во всех сплавах ~1,28 % Mg при $t = 100$ °C и ~3,2 % Mg при $t = 400$ °C). При этом повышение количества Ce на 0,1 % приводит к росту доли Mg в твердом растворе (Al) на 0,005 %. Более того, достаточно высокая температура равновесного солидуса позволяет проводить высокотемпературную обработку, например, для фраг-

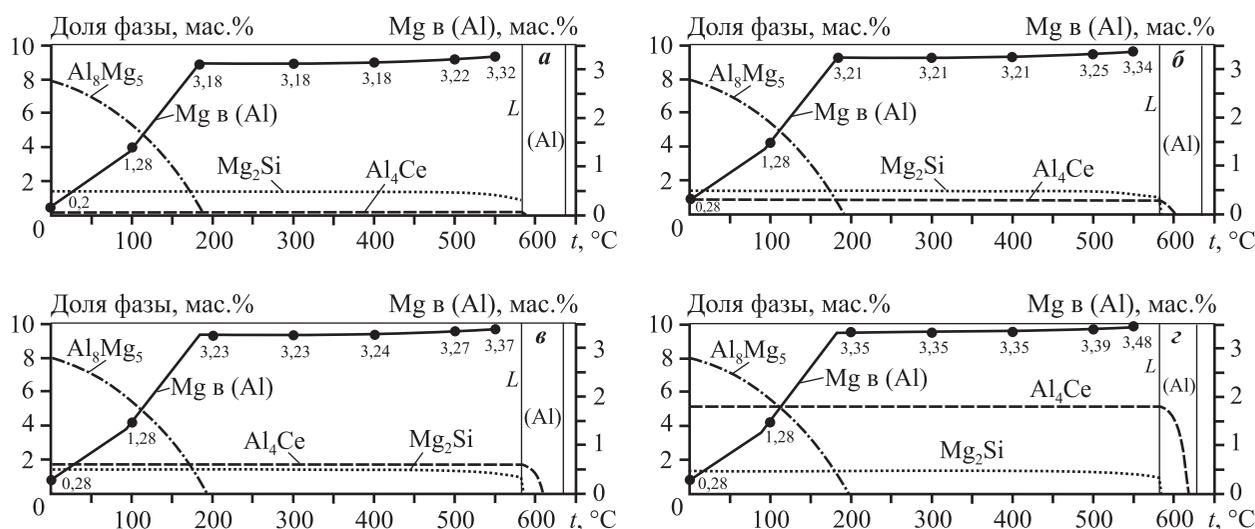


Рис. 3. Зависимости доли фаз и Mg в (Al) от температуры в сплаве Al–4%Mg–0,5%Si–xCe
 x = Ce, %: а – 0,1; б – 0,5; в – 1,0; г – 3,0

Fig. 3. Dependence of phase and Mg fractions in (Al) on temperature in Al–4%Mg–0.5%Si–xCe alloy
 x = Ce, %: а – 0.1; б – 0.5; в – 1.0; г – 3.0

ментации интерметаллидных фаз. При $t = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ доля фазы Mg_2Si снижается на 0,2 % и, соответственно, происходит увеличение количества Mg в твердом растворе (Al). Каждая последующая добавка 0,1 % Ce способствует этому приросту на 0,01 %. Резюмируя полученные данные, оптимальная добавка Ce в базовый сплав не должна превышать 0,7 мас.%. Эта предельная концентрация обеспечивает долю Al_4Ce , равную 1,19 %, соотношение $[\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Al}_4\text{Ce}] = 0,89$, долю Al_8Mg_5 , равную 7,92 % при комнатной температуре, и концентрации Mg в твердом растворе (Al), составляющие 3,22 и 3,36 % при температурах 400 и 550 $^{\circ}\text{C}$ соответственно.

Кривые по модели Шейля—Гулливера позволяют достаточно достоверно спрогнозировать характер реальной кристаллизации и литую структуру, что активно используется при разработке составов новых сплавов [1]. На рис. 4 представлено сравнение кривых неравновесной кристаллизации композиций, содержащих Ce в пределах оптимальных концентраций (от 0 до 0,7 %). Показано, что с добавкой Ce все сплавы заканчивают кристаллизацию в области (Al) + Al_4Ce + Al_8Mg_5 + Mg_2Si , что соответствует ранее проведенным расчетам равновесной кристаллизации. Однако, в то время

как при равновесной кристаллизации с добавкой Ce температура формирования фазы Al_8Mg_5 увеличивалась, при неравновесном варианте эта температура постоянна и отвечает за неравновесный солидус. По сравнению с базовым сплавом, сплавы с Ce обладают на $\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ меньшей температурой неравновесного солидуса, которая одинакова как при 0,25 % Ce, так и при 0,7 % Ce. Температура ликвидуса с добавкой 0,1 % Ce падает на 1,6 $^{\circ}\text{C}$, а с каждым последующим повышением на 0,1 % снижается всего на 0,1 $^{\circ}\text{C}$ до 635,7 $^{\circ}\text{C}$ при 0,7 % Ce. Следует отметить, что Ce в данном случае не влияет на температуру образования фазы Mg_2Si (температуру равновесного солидуса), так же как и на ее долю в общем интервале кристаллизации. Таким образом, сопутствующее увеличение температуры образования Ce-содержащей фазы сопровождается сужением участка формирования твердого раствора (Al) — в частности, при 0,7 % Ce на твердый раствор (Al) приходится 65 % твердой фазы (против 75 % при 0,25 % Ce), а остальная часть кристаллизуется в составе двух-, трех- и четырехфазных эвтектик (Al) + Al_4Ce , (Al) + Al_4Ce + Al_8Mg_5 и (Al) + Al_4Ce + Al_8Mg_5 + Mg_2Si . Помимо прочего, результаты свидетельствуют о существенном расширении ин-

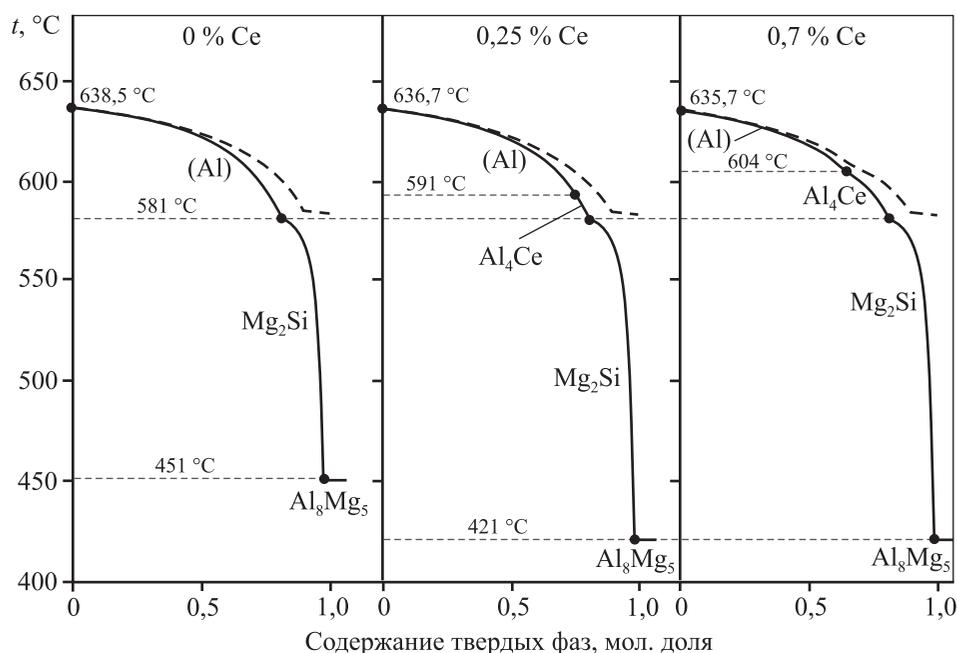


Рис. 4. Кривые неравновесной кристаллизации по модели Шейля—Гулливера сплава Al–4%Mg–0,5%Si при содержаниях церия 0; 0,25 и 0,7 %

Штриховая линия — равновесная кристаллизация, сплошная — неравновесная

Fig. 4. Nonequilibrium crystallization curves according to Scheil—Gulliver model for Al–4%Mg–0,5%Si alloy at cerium 0; 0.25 and 0.7 % contents

Dashed line — equilibrium crystallization, solid — nonequilibrium

тервала кристаллизации сплава, что может ухудшить литейные свойства. Более того, более низкая температура неравновесного солидуса ограничивает температуру отжига отливок. Однако следует отметить, что температура равновесного солидуса достаточно высокая, что делает возможным проведение двухступенчатого отжига, например, при температурах 400 и 550 °С, где вторая ступень может быть весьма эффективной для фрагментации и сфероидизации нерастворимых микроструктурных компонентов.

По совокупности полученных данных можно судить о разностороннем влиянии Се на характер кристаллизации литейных алюминиевых сплавов на основе системы Al—Mg—Si. Это влияние заключается не только в образовании дополнительной Се-содержащей фазы и изменении критических температур фазовых превращений, но и в возможности контроля пересыщенности твердого раствора варьированием соотношения Се : Si. Полученные данные являются важной первоначальной точкой для последующего экспериментального исследования сплавов Al—Mg—Si—Се и могут быть использованы для выбора оптимальных температурных и концентрационных условий разработки новых модифицированных магналиев. В то же время дискуссионным остается вопрос о формировании тройной фазы типа CeAl_2Si_2 , решение которого требует прецизионных структурных и калориметрических исследований вариативных композиций и является предметом дальнейшего изучения.

Выводы

1. Показано, что в равновесных условиях при концентрационных диапазонах магналиев, обеспечивающих двухфазный состав (Al) + Mg_2Si , добавка Се способствует формированию дополнительной фазы Al_4Ce и не взаимодействует с Mg и Si.

2. Равновесная кристаллизация ряда сплавов Al—4%Mg—1,5%(Si + Се) (0,1—1,5 % Се) заканчивается в трехфазной области (Al) + Al_4Ce + Mg_2Si , после чего происходит выделение фазы Al_8Mg_5 . Показано, что модифицирующий эффект Се на фазу Mg_2Si может проявляться в последовательной кристаллизации $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_4\text{Ce}$ и $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_4\text{Ce} + \text{Mg}_2\text{Si}$, где фаза Al_4Ce может абсорбироваться на границе жидкость/твердая фаза. Для обеспечения этой реакции необходимо поддерживать совместные концентрации Се и Si выше 0,2 и 1,3 % соответственно.

3. Каждая последующая добавка 0,1 % Се в сплав Al—4%Mg—0,5%Si при $t = 20$ °С не влияет на количество фазы Mg_2Si (1,34 %) и приводит к увеличению доли фаз Al_8Mg_5 и Al_4Ce на 0,002 и 0,17 %. При температуре 400 °С происходит растворение фазы Al_8Mg_5 с последующим увеличением Mg в твердом растворе (Al) (~1,28 % Mg при $t = 100$ °С и до ~3,2 % Mg при $t = 400$ °С). С увеличением Се на 0,1 % растворимость Mg повышается на 0,005 %. При более высокой температуре 550 °С этот прирост составляет 0,01 %.

4. Показано, что рекомендуемая добавка Се в сплав Al—4%Mg—0,5%Si не должна превышать 0,7 %, что обеспечит: долю Al_4Ce , равную 1,19 %; соотношение $[\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Al}_4\text{Ce}] = 0,89$; долю Al_8Mg_5 , составляющую 7,92 % при комнатной температуре; 3,22 и 3,36 % Mg в твердом растворе (Al) при температурах 400 и 550 °С соответственно. В то же время добавка Се на 30 °С снижает температуру неравновесного солидуса (421 °С) и расширяет область формирования эвтектики $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_4\text{Ce}$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00687).

Acknowledgments: *The research was funded by the Russian Science Foundation grant (Project № 20-19-00687).*

Литература/References

1. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2010. *Belov N.A. Phase composition of industrial and promising aluminum alloys. Moscow: MISIS, 2010 (In Russ.).*
2. Kim B.J., Jung S.S., Hwang J.H., Park Y.H., Lee Y.C. Effect of eutectic Mg_2Si phase modification on the mechanical properties of Al—8Zn—6Si—4Mg—2Cu cast alloy. *Metals*. 2019. Vol. 9. No. 1. Art. 32.
3. Prusov E., Deev V., Shunqi M. Thermodynamic assessment of the Al—Mg—Si—Ti phase diagram for metal matrix composites design. *Mater. Today Proc.* 2019. Vol. 19. P. 2005—2008.
4. Меркулова С.М., Бочвар С.Г. Влияние комплексного внепечного модифицирования на структуру алюминиевых слитков. *Цветные металлы*. 2016. No. 8. С. 80—85. *Merkulova S.M., Bochvar S.G. Influence of complex out-of-furnace modification on the structure of aluminum ingots. Tsvetnye Metally*. 2016. No. 8. P. 80—85 (In Russ.).
5. Eskin D.G., Tzanakis I., Wang F., Lebon G.S.B., Subroto T., Pericleous K., Mid J. Fundamental studies of ultrasonic melt processing. *Ultrason. Sonochem.* 2019. Vol. 52. P. 455—467.

6. *Vdovin K.N., Dubsky G.A., Deev V.B., Egorova L.G., Nefediev A.A., Prusov E.S.* Influence of a magnetic field on structure formation during the crystallization and physico-mechanical properties of aluminum alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2019. Vol. 60. Iss. 3. P. 247–252.
7. *Konovalov S.V., Danilov V.I., Zuev L.B., Filip'ev R.A., Gromov V.E.* On the influence of the electrical potential on the creep rate of aluminum. *Phys. Solid State.* 2007. Vol. 49. No. 8. P. 1457–1459.
8. *Wang H., Song G., Tang G.* Evolution of surface mechanical properties and microstructure of Ti–6Al–4V alloy induced by electropulsing-assisted ultrasonic surface rolling process. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 681. P. 146–156.
9. *Zuev L.B., Danilov V.I., Konovalov S.V., Filip'ev R.A., Gromov V.E.* Influence of contact potential difference and electric potential on the microhardness of metals. *Phys. Solid State.* 2009. Vol. 51. No. 6. P. 1137–1141.
10. *Рохлин Л.Л., Бочвар Н.Р., Тарытина И.Е.* Влияние скандия совместно с цирконием на структуру и прочностные свойства сплавов на основе системы Al–Mg₂Si. *Металлы.* 2015. No. 5. С. 60–66.
Rokhlin L.L., Bochvar N.R., Tarytina I.E. Influence of scandium together with zirconium on the structure and strength properties of alloys based on the Al–Mg₂Si system. *Metally.* 2015. No. 5. P. 60–66 (In Russ.).
11. *Emamy M., Khorshidi R., Raouf A.H.* The influence of pure Na on the microstructure and tensile properties of Al–Mg₂Si metal matrix composite. *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. No. 13. P. 4337–4342.
12. *Li C., Wu Y., Li H., Wu Y., Liu X.* Effect of Ni on eutectic structural evolution in hypereutectic Al–Mg₂Si cast alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2010. No. 528. P. 573–577.
13. *Qin Q.D., Zhao Y.G., Zhou W., Cong P.J.* Effect of phosphorus on microstructure and growth manner of primary Mg₂Si crystal in Mg₂Si/Al composite. *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. No. 447. P. 186–191.
14. *Jiang W., Xu X., Zhao Y., Wang Z., Wu C., Pan D., Meng Z.* Effect of the addition of Sr modifier in different conditions on microstructure and mechanical properties of T6 treated Al–Mg₂Si in-situ composite. *Mater. Sci. Eng. A.* 2018. No. 721. P. 263–273.
15. *Li C., Liua X., Zhang G.* Heterogeneous nucleating role of TiB₂ or AlP/TiB₂ coupled compounds on primary Mg₂Si in Al–Mg–Si alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. No. 497. P. 432–437.
16. *Tebib M., Samuel A.M., Ajersch F., Chen X.G.* Effect of P and Sr additions on the microstructure of hypereutectic Al–15Si–14Mg–4Cu alloy. *Mater. Charact.* 2014. No. 89. P. 112–123.
17. *Campbell J., Tiryakioğlu M.* Review of effect of P and Sr on modification and porosity development in Al–Si alloys. *Mater. Sci. Technol.* 2010. Vol. 26. Iss. 3. P. 262–268.
18. *Wang Y., Liu Q., Yang Z., Qiu C., Tan K.* Effect of Ce addition and heat treatment on microstructure evolution and tensile properties of industrial A357 cast alloy. *Metals.* 2020. Vol. 10. No. 8. Art. 1100.
19. *Czerwinski F.* Cerium in aluminum alloys. *J. Mater. Sci.* 2020. No. 55. P. 24–72.
20. *Jiang H., Li S., Zheng Q., Zhang L., He J., Song Y., Deng C., Zhao J.* Effect of minor lanthanum on the microstructures, tensile and electrical properties of Al–Fe alloys. *Mater. Design.* 2020. Vol. 195. Art. 108991.
21. *Zhao Y.G., Qin Q.D., Zhou W., Liang Y.H.* Microstructure of the Ce-modified in situ Mg₂Si/Al–Si–Cu. *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 389. Iss. 1–2. P. L1–L4.
22. *Белов Н.А., Наумова Е.А., Акоюн Т.К.* Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2016.
Belov N.A., Naumova E.A., Akoopyan T.K. Eutectic alloys based on aluminum: new alloying systems. Moscow: Ruda i metally, 2016 (In Russ.).
23. *Гуреева М.А., Овчинников В.В., Манаков И.Н.* Металловедение: макро- и микроструктуры литейных алюминиевых сплавов. 2-е изд., пер. и доп. М.: Юрайт, 2020.
Gureeva M.A., Ovchinnikov V.V., Manakov I.N. Metal science: macro- and microstructures of cast aluminum alloys. 2-е изд. Moscow: Yurait, 2020 (In Russ.).
24. *Lu Z., Li X., Zhang L.* Thermodynamic description of Al–Si–Mg–Ce quaternary system in Al-rich corner and its experimental validation. *J. Phase Equilibria Diffus.* 2018. No. 39. P. 57–67.
25. *Cui Z., Wu R.* Phase diagram and properties of ternary Al–Mg–Ce alloys. *Acta Metall. Sin.* 1984. Vol. 20. Iss. 6. P. 323–331.
26. *Grobner J., Kevorkov D., Schmid-Fetzer R.* Thermodynamic modeling of Al–Ce–Mg phase equilibria coupled with key experiments. *Intermetallics.* 2002. Vol. 19. Iss. 5. P. 415–422.
27. *Zhang J., Fan Z., Wang Y., Zhou B.* Microstructural development of Al–15wt.%Mg₂Si in situ composite 352 with mischmetal addition. *Mater. Sci. Eng. A.* 2000. No. 281. P. 104–112.