

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК Ni, Mn, Fe и Si НА МИКРОСТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКИХ АЛЮМИНИЕВО-КАЛЬЦИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2021 г. Н.А. Белов, Е.А. Наумова, В.В. Дорошенко, М.А. Барыкин

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

*Статья поступила в редакцию 02.07.21 г., доработана 29.07.21 г., подписана в печать 05.08.21 г.*

**Аннотация:** Расчетными и экспериментальными методами, включая построение поверхностей ликвидуса, проведен сравнительный анализ фазового состава и морфологии первичных кристаллов в заэвтектических сплавах системы Al–Ca–Ni–X (где X – Fe, Si, Mn). Показано, что дополнительное легирование базового сплава Al–6%Ca–3%Ni железом и кремнием приводит к формированию грубых вытянутых первичных кристаллов размером до 100 мкм в длину. Установлено, что добавка марганца, напротив, приводит к образованию сравнительно небольших (около 20 мкм) компактных первичных кристаллов двух 4-компонентных фаз – предположительно на основе тройных соединений  $Al_9CaNi$  и  $Al_{10}CaMn_2$ . Определен состав эвтектик в четверных сплавах. Все алюминиево-кальциевые эвтектики характеризуются повышенной долей вторых фаз и более тонким строением по сравнению с алюминиево-кремниевой эвтектикой в силумине АК18, а также способностью к сфероидизации при нагреве начиная с 500 °С. Сочетание компактной и сферической морфологий частиц после отжига в сплаве 63–2Mn представляется благоприятным для деформации. Сравнение технологичности экспериментального сплава Al–8%Ca–1%Ni–2%Mn и марочного силумина АК18 показало преимущество первого. По совокупности характеристик он может рассматриваться в качестве основы для разработки заэвтектических сплавов нового поколения как альтернативы поршневым силуминам типа АК18. Экспериментальный сплав, микроструктура которого характеризуется компактной морфологией, малыми размерами первичных кристаллов и тонким строением эвтектики, в отличие от заэвтектических силуминов не требует специального модифицирования.

**Ключевые слова:** заэвтектические алюминиевые сплавы, алюминиево-кальциевые сплавы, фазовый состав, микроструктура, эвтектика, сфероидизация.

**Белов Н.А.** – докт. техн. наук, профессор кафедры обработки металлов давлением (ОМД) НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

**Наумова Е.А.** – канд. техн. наук, доцент кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: jan73@mail.ru.

**Дорошенко В.В.** – канд. техн. наук, инженер кафедры ОМД, мл. науч. сотрудник лаборатории катализа и переработки углеводородов НИТУ «МИСиС». E-mail: v.doroshenko@mail.ru.

**Барыкин М.А.** – инженер кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: mr.barykin97.97@mail.ru.

**Для цитирования:** Белов Н.А., Наумова Е.А., Дорошенко В.В., Барыкин М.А. Сравнительный анализ влияния добавок Ni, Mn, Fe и Si на микроструктуру и фазовый состав заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. № 6. С. 40–51. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-40-51.

## Comparative analysis of the effect of Ni, Mn, Fe and Si additives on the microstructure and phase composition of hypereutectic aluminum-calcium alloys

N.A. Belov, E.A. Naumova, V.V. Doroshenko, M.A. Barykin

National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

*Received 02.07.2021, revised 29.07.2021, accepted for publication 05.08.2021*

**Abstract:** A comparative analysis of the phase composition and morphology of primary crystals in hypereutectic alloys of the Al–Ca–Ni–X system (where X is Fe, Si, Mn) was carried out by calculation and experimental methods, including the construction of liquidus surfaces. Additional alloying of the base Al–6%Ca–3%Ni alloy with iron and silicon leads to the formation of coarse elongated primary crystals up to 100 μm in length. It was found that the addition of manganese, on the contrary, leads to the formation of relatively small (average size about 20 μm) compact primary crystals of two four-component phases. Presumably, they are phases based on ternary compounds  $Al_9CaNi$  and

$\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$ . The composition of eutectics in quaternary alloys has been determined. All aluminum-calcium eutectics are characterized by a higher proportion of the second phases, a thinner structure compared to the aluminum-silicon eutectic in AK18 silumin, and are also capable of spheroidization upon heating, starting from 500 °C. The combination of compact and spherical particle morphology after annealing in the 63-2Mn alloy appears to be favorable for deformation. Comparison of the manufacturability of the experimental alloy  $\text{Al}-8\%\text{Ca}-1\%\text{Ni}-2\%\text{Mn}$  and the grade silumin AK18 showed the advantage of the former. In terms of the totality of its characteristics, the experimental alloy can be considered as the basis for the development of hypereutectic alloys of a new generation as an alternative to piston silumins of the AK18 type. The experimental alloy, the microstructure of which is characterized by a compact morphology and small size of primary crystals and a fine structure of the eutectic, in contrast to hypereutectic silumins, does not require special modification.

**Keywords:** hypereutectic aluminum alloys, aluminum-calcium alloys, phase composition, microstructure, eutectic, spheroidization.

**Belov N.A.** — Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of metal forming, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

**Naumova E.A.** — Cand. Sci. (Eng.), Docent, Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: jan73@mail.ru.

**Doroshenko V.V.** — Cand. Sci. (Eng.), Engineer of Department of metal forming, Junior research scientist of Laboratory of catalysis and processing of hydrocarbons, NUST «MISIS». E-mail: v.doroshenko@mail.ru.

**Barykin M.A.** — Engineer, Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: mr.barykin97.97@mail.ru.

**For citation:** Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Barykin M.A. Comparative analysis of the effect of Ni, Mn, Fe and Si additives on the microstructure and phase composition of hypereutectic aluminum-calcium alloys. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 6. P. 40–51 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-40-51.

## Введение

Для многих изделий современной техники требуются легкие материалы с заданным комплексом физико-механических свойств [1–5]. В частности, для тяжелонагруженных поршней, работающих при температурах до 300 °C, необходимо иметь не только определенный уровень механических свойств (прочности, твердости, пластичности), но и также низкий коэффициент термического расширения и достаточно высокую теплопроводность. Среди известных материалов этим требованиям в наибольшей степени удовлетворяют заэвтектические силумины [6–9]. Однако они обладают рядом существенных недостатков — хрупкостью кремниевой фазы и необходимостью специального модифицирования (как первичных кристаллов кремния, так и эвтектики), что является непростой задачей [6].

В качестве альтернативы заэвтектическим силуминам предлагаются алюминиево-кальциевые сплавы, которые на основе исследований, проведенных в последние годы [10, 11], показали себя как перспективные материалы, обладающие высокой технологичностью при производстве не только фасонных отливок, но и деформированных полужаков. Доэвтектические алюминиево-кальциевые сплавы обладают пониженной плотностью, удачным сочетанием механических свойств и высокой коррозионной стойкостью. При этом

они имеют сложный фазовый состав [12–14]. Следует отметить, что в научной литературе крайне мало данных о диаграммах состояния тройных систем  $\text{Al}-\text{Ca}-\text{X}$ , не говоря уже о четверных  $\text{Al}-\text{Ca}-\text{X}-\text{Y}$  [15–17]. Исследования, проведенные авторами данной статьи, показали, что в таких системах присутствует большое количество тройных соединений, в том числе ранее неизвестных [12–14]. Поэтому построение многокомпонентных фазовых диаграмм в областях существования заэвтектических составов представляет большую научную значимость для создания новых материалов.

Особенностью алюминиево-кальциевых сплавов является то, что дисперсное строение эвтектики может быть достигнуто без использования специальных модификаторов. При этом многокомпонентные эвтектики обладают более тонким строением по сравнению с двойной  $(\text{Al}) + \text{Al}_4\text{Ca}$ . В частности, в работах [13, 14] было показано, что в системе  $\text{Al}-\text{Ca}-\text{Ni}$  в равновесии с алюминиевым твердым раствором  $(\text{Al})$  могут находиться не только фазы из двойных систем  $(\text{Al}_4\text{Ca})$ , и  $(\text{Al}_3\text{Ni})$ , но и соединение  $\text{Al}_9\text{NiCa}$ . Это тройное соединение в составе эвтектики  $(\text{Al}) + \text{Al}_4\text{Ca} + \text{Al}_9\text{NiCa}$ , содержащей около 6 % Ca и 3 % Ni, характеризуется субмикронным строением и способно к сфероидизации при отжиге.

Таблица 1. Химический состав экспериментальных сплавов

Table 1. Chemical composition of experimental alloys

| Обозначение | Концентрация, мас. % |    |    |    |    |    |    |      |
|-------------|----------------------|----|----|----|----|----|----|------|
|             | Ca                   | Ni | Fe | Si | Mn | Cu | Mg | Al   |
| 63-0        | 6                    | 3  | —  | —  | —  | —  | —  | Осн. |
| 63-2Fe      | 6                    | 3  | 2  | —  | —  | —  | —  | Осн. |
| 63-2Si      | 6                    | 3  | —  | 2  | —  | —  | —  | Осн. |
| 63-2Mn      | 6                    | 3  | —  | —  | 2  | —  | —  | Осн. |
| 81-2Mn      | 8                    | 1  | —  | —  | 2  | —  | —  | Осн. |
| AK18        | —                    | 1  | —  | 18 | —  | 1  | 1  | Осн. |

Что касается целенаправленного поиска желательной морфологии первичных кристаллов в многокомпонентных Al—Ca-сплавах, то в данном направлении работы практически не проводились. При этом следует принять во внимание, что исследования, выполненные на двойных заэвтектических сплавах, показали достаточно высокую деформационную пластичность интерметаллида  $Al_4Ca$  [18—20]. Исходя из соображений экономности легирования для решения данной задачи целесообразно ориентироваться на дешевые традиционные добавки, в частности железо, кремний и марганец. Последние, как правило, присутствуют во вторичном сырье, что предполагает возможность удешевления производства сплавов [17].

Исходя из вышесказанного была определена цель данной работы, которая состояла в проведении сравнительного анализа влияния добавок Ni, Mn, Fe и Si на микроструктуру и фазовый состав заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавов и оценке возможности использования таких материалов вместо заэвтектических силуминов.

## Методика эксперимента

Основными объектами исследования были пять алюминиево-кальциевых сплавов, включая четыре, содержащих по 6 %<sup>1</sup> Ca и 3 % Ni: 1 базовый (без добавок) и 3 сплава с 2 %-ными добавками Fe, Si и Mn. На основе результатов, полученных на всех четырех образцах, был приготовлен сплав оптимизированного состава.

Экспериментальные сплавы, составы и обозна-

чения которых приведены в табл. 1, готовили в электропечи сопротивления фирмы «GRAFICARBO» (Италия) в графитовом тигле на основе алюминия высокой чистоты А99 (ГОСТ 11069-2001). Кальций и кремний вводили в чистом виде, а никель, железо и марганец — в виде лигатур на основе алюминия (Al—20%Ni, Al—10%Fe и Al—10%Mn соответственно). Разливку осуществляли в графитовую форму при температуре 730—750 °С, получая плоские слитки размером 15×30×180 мм (скорость охлаждения при кристаллизации составляла около 10 К/с). Объектом сравнения был заэвтектический силумин, состав которого соответствовал марочному сплаву АК18 [6], приготовленному в аналогичных условиях, что и экспериментальные алюминиево-кальциевые образцы.

Термообработку слитков проводили в муфельной электрической печи SNOL 8,2/1100 с точностью поддержания температуры около 3 К. Горячую прокатку слитков осуществляли на лабораторном стане 260 (тип стана — Дуо, реверсивный, максимальная ширина проката — 250 мм, скорость прокатки — 0,2 м/с).

Микроструктуру литых и термообработанных образцов изучали с помощью оптического микроскопа (ОМ) Olympus GX51 (Россия) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN VEGA 3 (Чехия), укомплектованного энергодисперсионной приставкой-микроанализатором производства «Oxford Instruments» (Великобритания) и программным обеспечением Aztec (Великобритания), также использованных для микрорентгено-спектрального анализа (МРСА).

Для проведения дифференциального термического анализа применяли калориметр Setaram Labsys DSC 1600 (Франция). Скорости нагрева и охлаждения составляли 10 К/мин. Плотность из-

<sup>1</sup> Здесь и далее имеются в виду мас.%, если не указано иное.

меряли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах AND HR-202i (Япония).

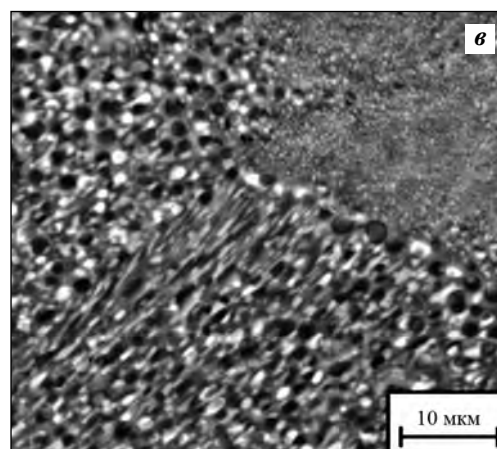
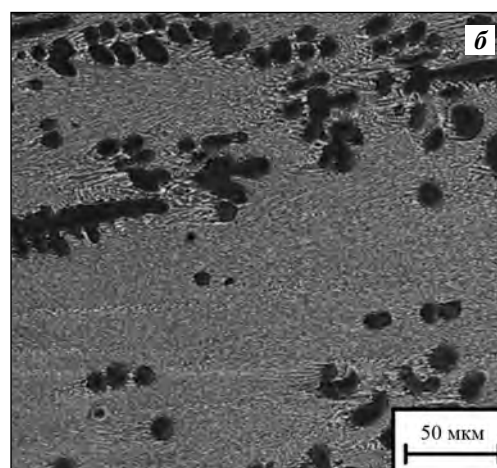
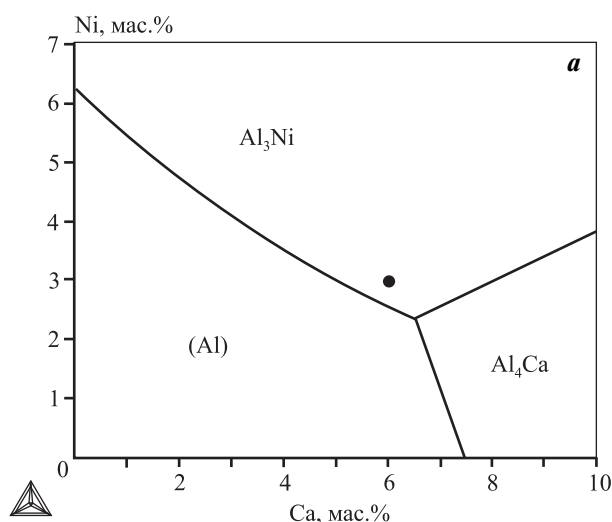
Для расчета фазового состава сплавов использовали программу Thermo-Calc (база данных TTAL5) [21].

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Расчет поверхности ликвидуса системы Al—Ca—Ni (рис. 1, а) позволил обосновать концентрации кальция и никеля в базовом сплаве 63-0 (см. табл. 1). При этом принимали во внимание результаты работы [13], согласно которой тройная эвтектика содержит фазы  $\text{Al}_4\text{Ca}$  и  $\text{Al}_9\text{CaNi}$ . Также учитывали расширение области первичной кристаллизации (Al) для выбранных условиях литья [12]. Как видно из рис. 1, б, микроструктура базового сплава 63-0 очень близка к эвтектической при небольшом количестве первичных кристаллов (Al). Сама эвтектика (Al) +  $\text{Al}_4\text{Ca}$  +  $\text{Al}_9\text{CaNi}$  характеризуется достаточно тонким строением, а частицы интерметаллидов способны к сфероидизации в процессе отжига (см. рис. 1, в).

Для выбора концентрации четвертого элемента (X) были рассчитаны поверхности ликвидуса соответствующих систем при постоянном содержании кальция (6 %), что отражено на рис. 2. Из результатов расчета следует, что при 3 % Ni и 2 % добавок (Fe, Si, Mn) все четверные сплавы должны иметь заэвтектическую структуру, что подтверждается результатами МРСА. Поскольку в термодинамической базе данных TTAL5 отсутствуют тройные соединения  $\text{Al}_9\text{CaNi}$ ,  $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$  и  $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$ , результаты расчета рассматривали как оценочные, а идентификацию первичных кристаллов проводили методом МРСА.

Как видно из рис. 3, во всех четверных сплавах присутствует достаточно большое количество первичных интерметаллидов, которые различаются по размерам и морфологии. При добавлении железа и кремния (обр. 63-2Fe и 63-2Si) первичные кристаллы имеют форму игл, размер некоторых из них превышает 100 мкм (рис. 3, а, б). Очевидно, что данная структура заведомо является неблагоприятной, поскольку такие кристаллы обуславливают низкую пластичность. Совершенно другая картина наблюдается для сплава с марганцем (обр. 63-2Mn), в котором первичные кристаллы имеют компактную морфологию и размер менее 50 мкм (рис. 3, в). Именно такая морфология харак-



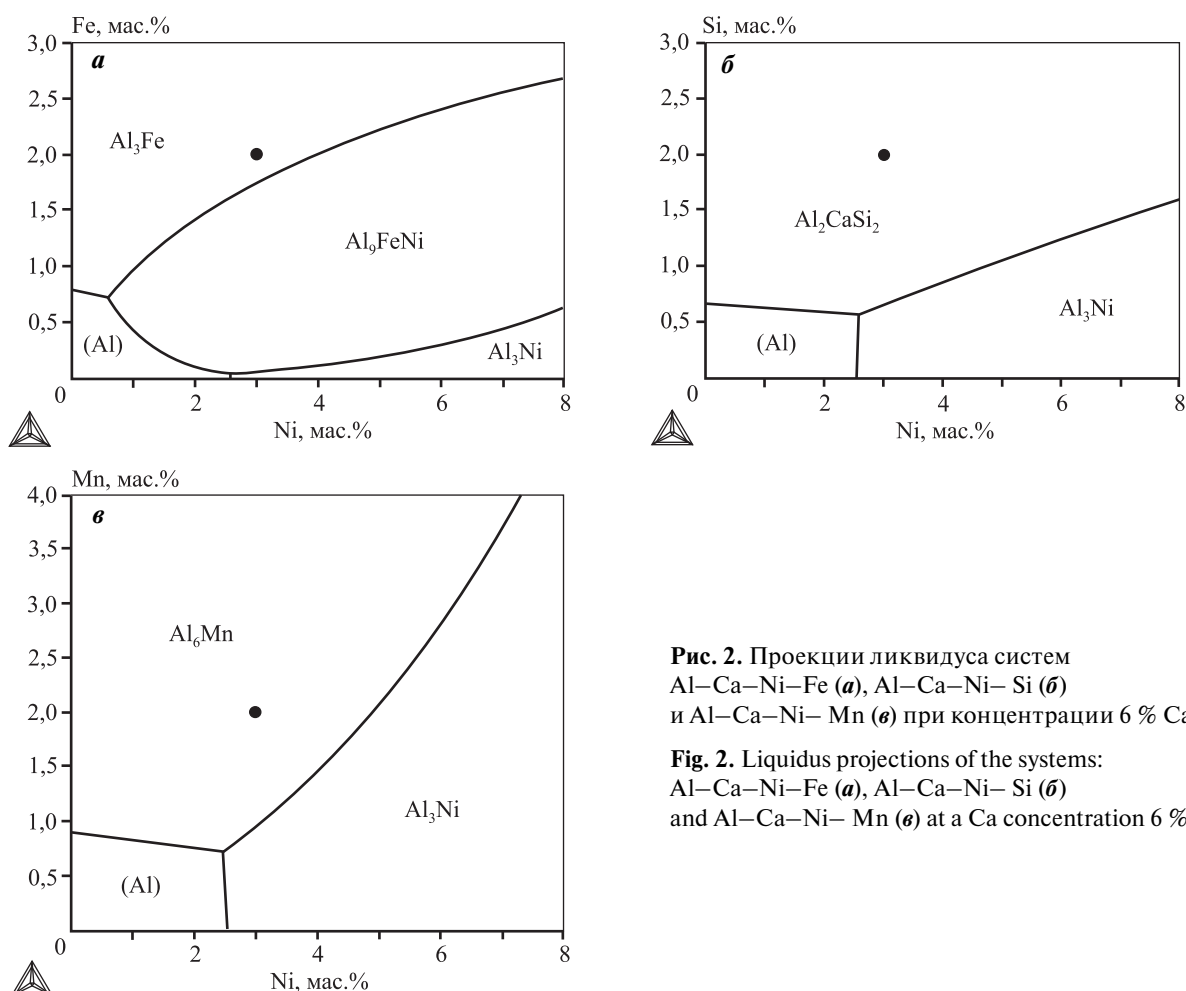
**Рис. 1.** Проекция ликвидуса системы Al—Ca—Ni (а) и структура (СЭМ) базового сплава Al—6%Ca—3%Ni в литом состоянии (б) и после отжига при  $t = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 3\text{ ч}$  (в)

**Fig. 1.** Liquidus projection Al—Ca—Ni system (а) and base alloy structure (SEM) Al—6%Ca—3%Ni in as-cast state (б) and after annealing at  $t = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 3\text{ h}$  (в)

терна для первичных кристаллов кремниевой фазы в заэвтектических силуминах, которые подвергались модифицированию в процессе плавки [6, 7]. Однако в отсутствие модифицирования размер первичных кристаллов кремния, как правило, на-

много больше. Структура сплава АК18, полученная в аналогичных условиях литья, подтверждает сказанное, что видно из рис. 3, г.

Результаты анализа состава первичных кристаллов приведены в табл. 2. С учетом скудности



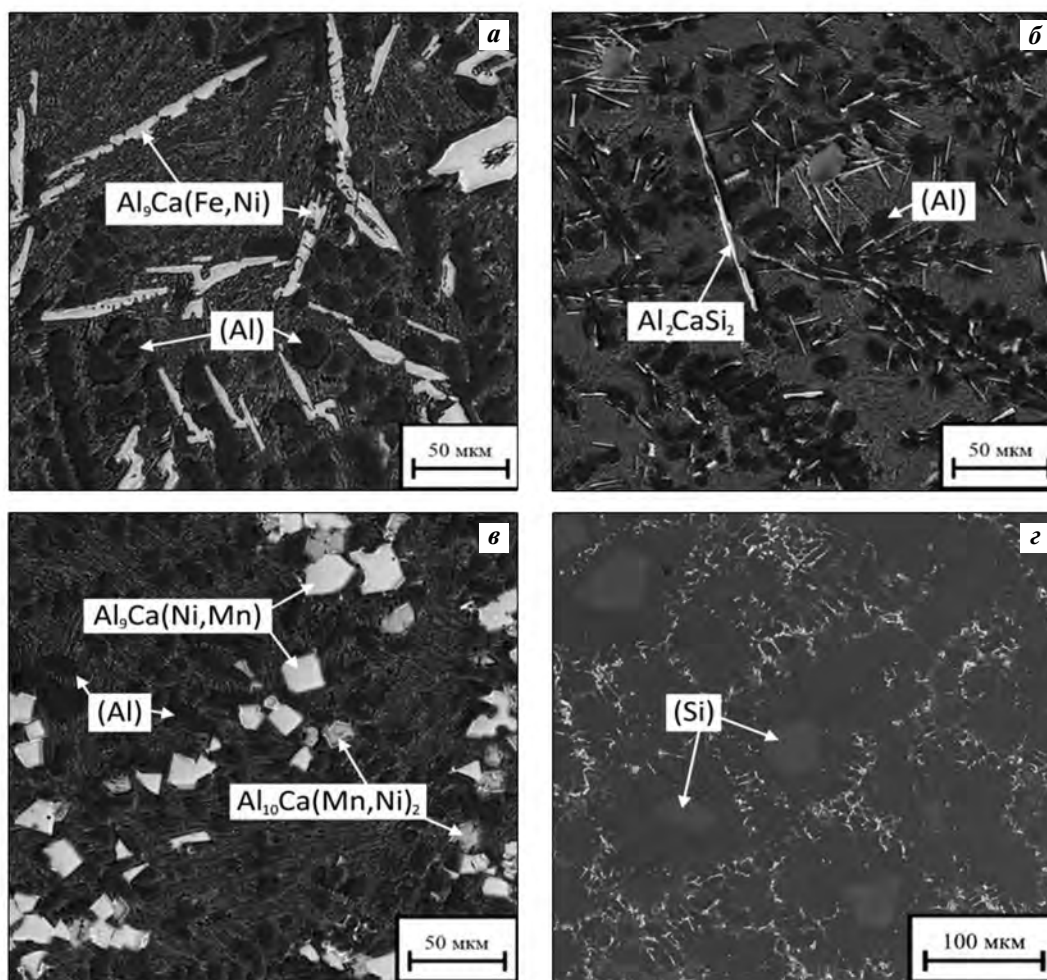
**Рис. 2.** Проекция ликвидуса систем Al–Ca–Ni–Fe (а), Al–Ca–Ni–Si (б) и Al–Ca–Ni–Mn (в) при концентрации 6 % Ca

**Fig. 2.** Liquidus projections of the systems: Al–Ca–Ni–Fe (a), Al–Ca–Ni–Si (б) and Al–Ca–Ni–Mn (в) at a Ca concentration 6 %

**Таблица 2. Средний состав первичных кристаллов в экспериментальных сплавах**

**Table 2. Average composition of primary crystals in experimental alloys**

| Морфология кристаллов | Идентификация фазы                      | Концентрация, мас.% (ат.%) |         |        |         |       |         |
|-----------------------|-----------------------------------------|----------------------------|---------|--------|---------|-------|---------|
|                       |                                         | Ca                         | Ni      | Fe     | Si      | Mn    | Al      |
| Иглообразные          | Al <sub>8</sub> CaFeNi?                 | Сплав 63-2Fe               |         |        |         |       |         |
|                       |                                         | 11 (9)                     | 17 (10) | 13 (8) | —       | —     | 59 (73) |
| Иглообразные          | Al <sub>2</sub> CaSi <sub>2</sub>       | Сплав 63-2Si               |         |        |         |       |         |
|                       |                                         | 37 (20)                    | < 0,01  | —      | 27 (40) | —     | 26 (40) |
| Компактные            | Al <sub>10</sub> Ca(Mn,Ni) <sub>2</sub> | Сплав 63-2Mn               |         |        |         |       |         |
|                       |                                         | 10 (8)                     | 22 (13) | —      | —       | 3 (2) | 65 (77) |
| Компактные            | Al <sub>9</sub> Ca(Ni,Mn)               | 10 (9)                     | 25 (15) | —      | —       | 5 (3) | 60 (73) |



**Рис. 3.** Микроструктуры (СЭМ) заэвтектических сплавов разных систем легирования (см. табл. 1 и 2)

*a* – образец 63-2Fe, *б* – 63-2Si, *в* – 63-2Mn, *г* – АК18

**Fig. 3.** Microstructures (SEM) of hypereutectic alloys of different alloying systems (see table 1 and 2)

*a* – sample 63-2Fe, *б* – 63-2Si, *в* – 63-2Mn, *г* – FM180

информации по фазовым диаграммам тройных (Al—Ca—X) и, тем более, четверных систем идентификация этих кристаллов носит оценочный характер. Исключение составляет сплав 63-2Si, в котором первичные кристаллы полностью отвечают известному соединению  $\text{Al}_2\text{CaSi}_2$  [12]. В образце 63-2Fe первичные кристаллы могут быть описаны формулой  $\text{Al}_9\text{Ca}(\text{Fe},\text{Ni})$ , что возможно соответствует фазе на основе соединения  $\text{Al}_9\text{CaNi}$  [16], в котором часть атомов никеля замещена железом. В сплаве с марганцем наиболее сложная ситуация, поскольку выявляются 2 фазы, содержащие все 4 элемента, с близкой морфологией. Одна из них (в которой марганца больше, чем никеля) может быть описана формулой  $\text{Al}_{10}\text{Ca}(\text{Mn},\text{Ni})_2$  и представлять фазу на основе соединения  $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$  [15], в ко-

торой часть атомов марганца замещена никелем. Вторая фаза (в ней никеля больше, чем марганца) может быть описана формулой  $\text{Al}_9\text{Ca}(\text{Ni},\text{Mn})$ , т.е. представлять собой раствор марганца в соединении  $\text{Al}_9\text{CaNi}$  [13, 15, 22].

Как известно, оптимальная структура заэвтектического силумина должна не только содержать сравнительно небольшие кристаллы первичного кремния, но и иметь достаточно дисперсное строение алюминиево-кремниевой эвтектики, что требует использования комбинированного модифицирования [6, 7]. В алюминиево-кальциевых сплавах все эвтектики, которые являются многофазными, характеризуются субмикронным строением (рис. 4, *a—в*), в то время как в сплаве АК18 эвтектика гораздо грубее (рис. 4, *г*).

Таблица 3. Средний состав эвтектики в экспериментальных сплавах

Table 3. Average eutectic composition in experimental alloys

| Сплав  | Эвтектика                                                                                       | Концентрация, мас.% |     |       |     |    |      |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----|-------|-----|----|------|
|        |                                                                                                 | Ca                  | Ni  | Fe    | Si  | Mn | Al   |
| 63-2Fe | (Al) + Al <sub>4</sub> Ca + Al <sub>8</sub> CaFeNi?                                             | 8                   | 0,6 | < 0,1 | —   | —  | Осн. |
| 63-2Si | (Al) + Al <sub>4</sub> Ca + Al <sub>2</sub> CaSi <sub>2</sub> + Al <sub>9</sub> CaNi            | 7                   | 4   | —     | 0,5 | —  | Осн. |
| 63-2Mn | (Al) + Al <sub>4</sub> Ca + Al <sub>10</sub> Ca(Mn,Ni) <sub>2</sub> + Al <sub>9</sub> Ca(Ni,Mn) | 7,5                 | 3   | —     | —   | 1  | Осн. |

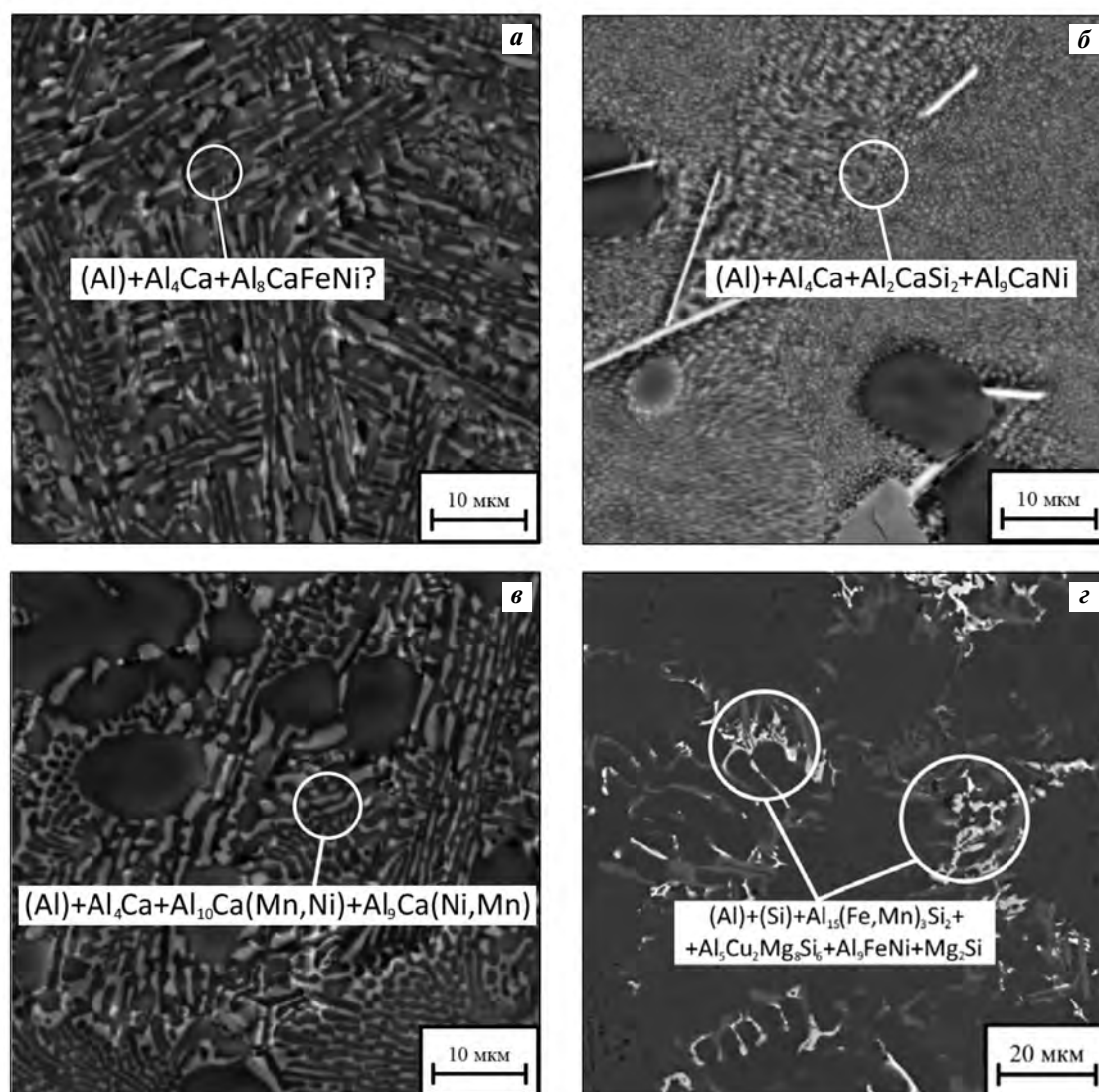


Рис. 4. Микроструктуры (СЭМ) эвтектики в заэвтектических сплавах разных систем легирования (см. табл. 1 и 3) в литом состоянии

а – образец 63-2Fe, б – 63-2Si, в – 63-2Mn, г – AK18

Fig. 4. Eutectic microstructures (SEM) in hypereutectic alloys of different alloying systems (see table 1 and 3) in as-cast state

а – sample 63-2Fe, б – 63-2Si, в – 63-2Mn, г – FM180

Состав Al—Ca-эвтектик и их идентификация (с учетом ранее полученных данных [10—14]) приведены в табл. 3. Все они содержат 7—8 % кальция (что близко к его эвтектической концентрации в двойной системе Al—Ca [16]) и, соответственно, значительное количество фазы  $Al_4Ca$ .

В сплаве с железом, если исходить из того, что 4-компонентная фаза образована на основе соединения  $Al_9CaNi$ , можно предположить формирование тройной эвтектики (Al) +  $Al_4Ca$  +  $Al_9Ca(Fe, Ni)$ . В образце 63-2Si наиболее вероятно формирование четверной эвтектики (Al) +  $Al_4Ca$  +  $Al_9CaNi$  +  $Al_2CaSi_2$ , поскольку кремний практически не растворим в фазе  $Al_9CaNi$ , а никель — в  $Al_2CaSi_2$ . В сплаве 63-2Mn также следует ожидать четверной эвтектики, которая с учетом идентификации первичных кристаллов (см. табл. 2) может быть определена как (Al) +  $Al_4Ca$  +  $Al_{10}Ca(Mn, Ni)_2$  +  $Al_9Ca(Ni, Mn)$ .

Согласно известным закономерностям [17] тонкое строение алюминиево-кальциевых эвтектик (см. рис. 4, а—в) делает возможным сфероидизацию вхо-

дящих в них фаз в процессе нагрева. Это находит экспериментальное подтверждение: во всех четверных сплавах отжиг при  $t = 550^\circ C$  приводит к формированию глобулярных частиц (размером менее 2 мкм) Ca-содержащих фаз. Поскольку в образце 63-2Mn первичные кристаллы имеют компактную морфологию (см. рис. 3, в), то общая структура этого сплава в отожженном состоянии наиболее благоприятна для деформации. Таким образом, совместное введение добавок Mn и Ni в алюминиево-кальциевый сплав представляется наиболее целесообразным, особенно с учетом того, что примерно 1 % Mn входит в состав (Al), способствуя упрочнению.

С целью снижения плотности сплава 63-2Mn концентрация кальция в нем была увеличена до 8 %, а никеля, наоборот, снижена до 1 %, т.е. суммарное содержание легирующих элементов осталось прежним — 11 %. Плотность полученного сплава оптимизированного состава (81-2Mn) составила 2,51 г/см<sup>3</sup> против 2,63 г/см<sup>3</sup> у силумина АК18.

Структура сплава 81-2Mn приведена на рис. 5, а. Она характеризуется равномерно распределенны-

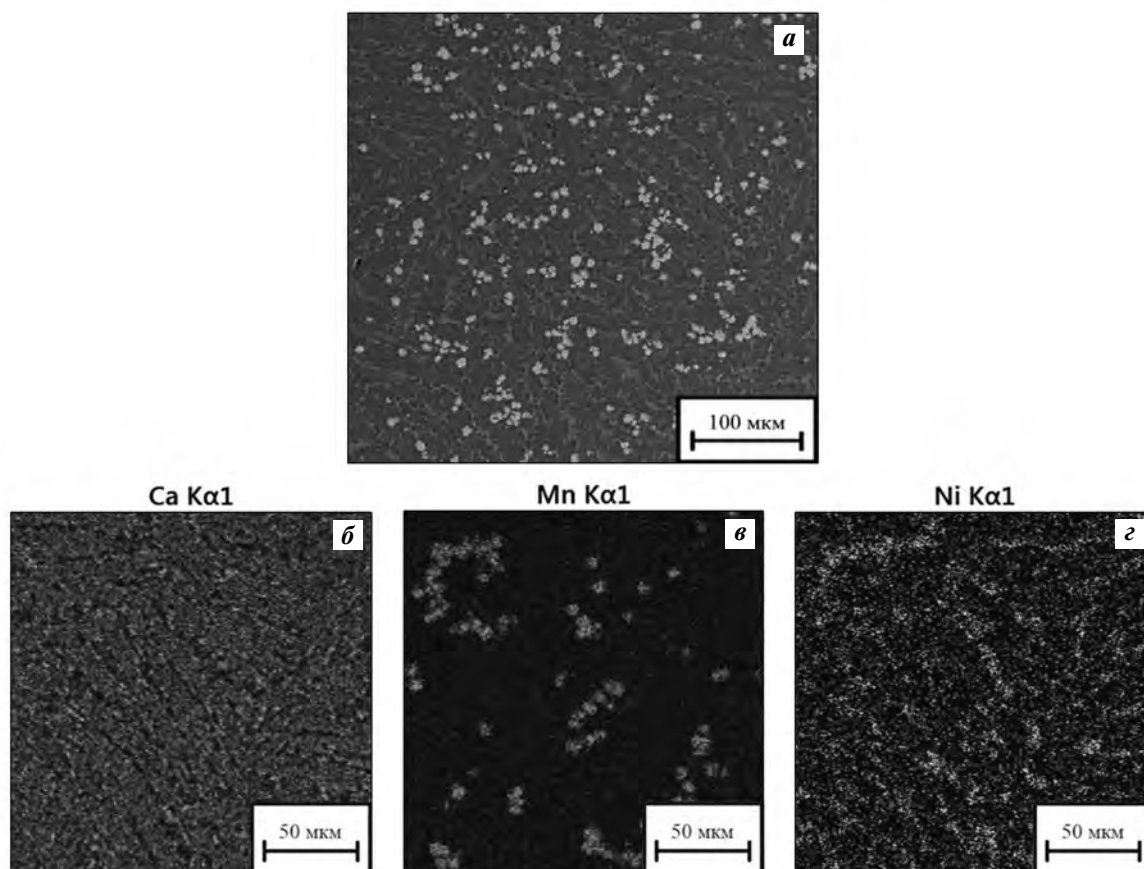


Рис. 5. Микроструктура (СЭМ) (а) и карты распределения Ca (б), Mn (в) и Ni (з) в слитке сплава 81-2Mn

Fig. 5. Microstructure (SEM) (a) and distribution maps of Ca (b), Mn (v) and Ni (z) in an 81-2Mn alloy ingot

ми компактными кристаллами алюминидов на фоне дисперсной эвтектики. При этом кальций распределяется относительно равномерно между этими структурными составляющими (рис. 5, б), а марганец и никель в основном концентрируются в первичных кристаллах (рис. 5, в, г).

Согласно [6], где приведены результаты расчета фазового состава марочных поршневых силуминов в программе Thermo-Calc, общая доля фаз кристаллизационного происхождения в сплаве АК18 составляет около 24 об.% (включая ~19 об.% кремниевой фазы). Для экспериментального сплава оценочный расчет количества фаз проводили согласно методике, описанной в [23], поскольку существующие термодинамические базы данных, в том числе используемая TTAL5, не содержат описания тройных соединений  $\text{Al}_9\text{CaNi}$  и  $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$ . Согласно расчету общая доля вторых фаз в сплаве 81-2Mn составляет около 35 об.%, включая ~30 об.% основной фазы  $\text{Al}_4\text{Ca}$ . Таким образом,

относительное увеличение объемной доли вторых фаз в структуре экспериментального сплава по сравнению с марочным силумином АК18 достигает 46 %.

Известно, что силумин АК18 хотя и является литейным сплавом, но также применяется для получения поршней методом горячей штамповки [6]. Однако в данных условиях эксперимента его пластичность оказалась недостаточной для получения годного горячекатаного листа (рис. 6, а). С другой стороны, сплав 81-2Mn позволил получить качественный лист толщиной 2 мм (рис. 6, б). Данное различие можно связать с особенностями Si- и Ca-содержащих первичных кристаллов. Хрупкость кремниевой фазы привела к образованию многочисленных трещин в процессе прокатки (рис. 7, а). В сплаве 81-2Mn первичные кристаллы фазы  $\text{Al}_{10}\text{Ca}(\text{Mn},\text{Ni})_2$ , во-первых, имеют намного меньшие размеры, а, во-вторых, их прочность сопоставима с прочностью эвтектической матрицы,

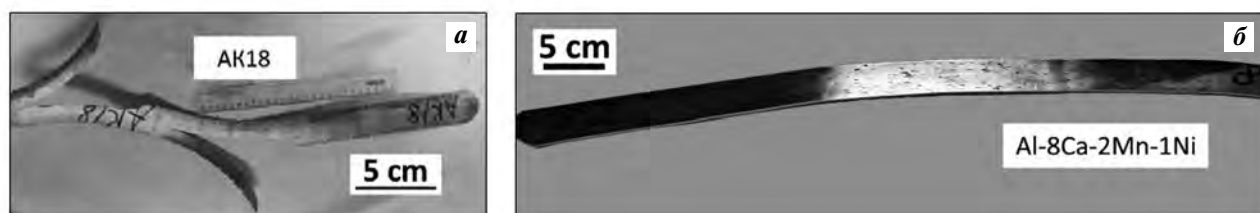


Рис. 6. Внешний вид горячекатаных листов из сплавов АК18 (а) и 81-2Mn (б)

Fig. 6. Habitus of hot-rolled sheets from AK18 (FM180) (a) and 81-2Mn (b) alloys

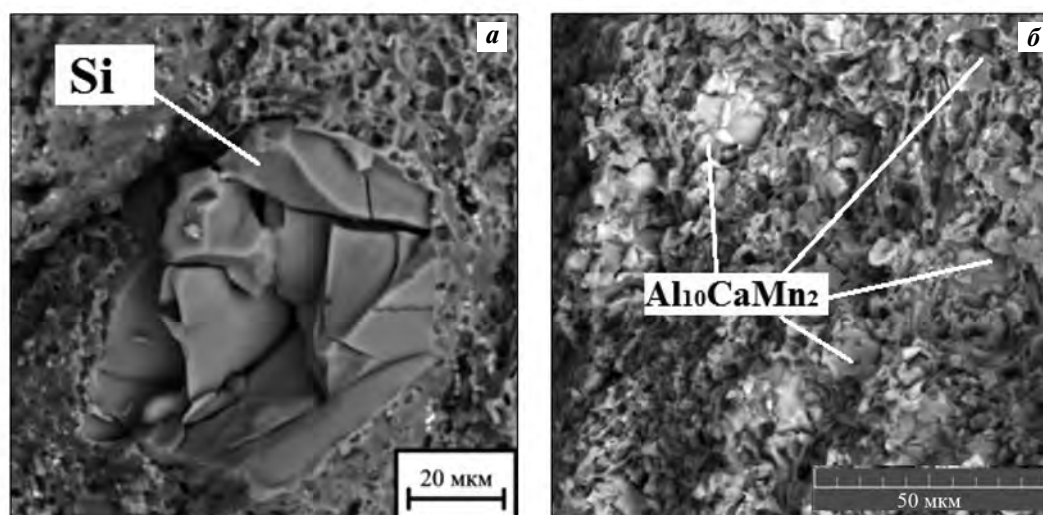
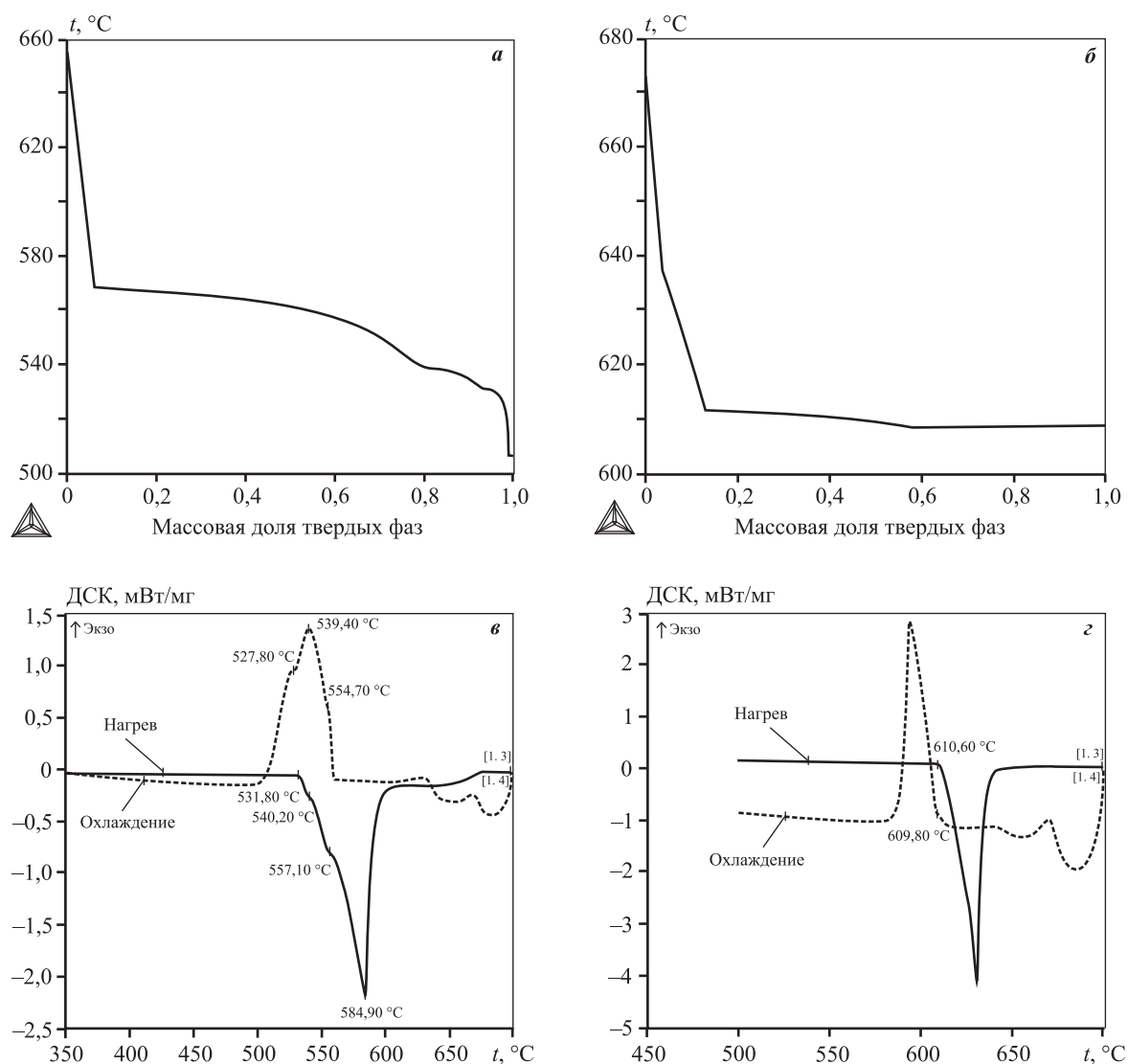


Рис. 7. Микроструктура (СЭМ) изломов горячекатаных сплавов АК18 (а) и 81-2Mn (б)

Fig. 7. Microstructure (SEM) of cross-sectional view of hot-rolled sheets from AK18 (FM180) (a) and 81-2Mn (b) alloys



**Рис. 8.** Расчетные зависимости массовой доли твердых фаз от температуры по модели Sheil–Goulliver (*а, б*) и ДСК-кривые (*в, г*) сплавов АК18 (*а, в*) и 81-2Mn (*б, г*)

**Fig. 8.** Calculated temperature dependences of mass fraction of solid states according to the Sheil–Goulliver model (*a, б*) and DCS-curves (*в, г*) of AK18 (FM180) (*а, в*) and 81-2Mn (*б, г*) alloys

и поэтому они не являются местами предпочтительного зарождения трещин (рис. 7, б).

Сравнение сплавов 81-2Mn и АК18 показывает, что при близком количестве первичных кристаллов (около 6 об.%) в алюминиево-кальциевом сплаве более благоприятное сочетание параметров кристаллизации. Из расчетных зависимостей массовой доли твердых фаз от температуры по модели Sheil–Goulliver следует, что при близких значениях ликвидуса (660–670  $^\circ\text{C}$ ) температура солидуса сплава 81-2Mn почти на 100  $^\circ\text{C}$  выше, чем у силумина (рис. 8, *а, б*). Результаты термического ана-

лиза, приведенные на рис. 8, *в, г*, в целом близки к расчетным данным. Как следует из общих закономерностей [17], узкий интервал кристаллизации Са-содержащего сплава предполагает более высокие литейные свойства, чем у силумина АК18. С другой стороны, повышенная температура солидуса у первого позволяет проводить отжиг слитков при более высокой температуре, что облегчает формирование глобулярных частиц эвтектических фаз.

По совокупности полученных результатов сплав 81-2Mn можно рассматривать как перспек-

тивную основу для разработки новых материалов специального назначения в качестве альтернативы заэвтектическим силуминам.

## Выводы

1. С использованием экспериментальных и расчетных методов, включая построение поверхностей ликвидуса, проведен анализ фазового состава и морфологии первичных кристаллов в заэвтектических сплавах  $\text{Al}-6\%\text{Ca}-3\%\text{Ni}-2\%\text{X}$ , где X — Fe, Si, Mn.

2. Установлено, что добавка марганца приводит к образованию сравнительно небольших ( $d_{\text{ср}} \sim 20$  мкм) компактных первичных кристаллов двух 4-компонентных фаз. Предположительно они представляют собой фазы на основе тройных соединений  $\text{Al}_9\text{CaNi}$  и  $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$ . Добавки железа и кремния приводят к формированию грубых игольчатых кристаллов, которые заведомо не приемлемы с точки зрения механических свойств.

3. Определен состав эвтектик в четверных сплавах. Все  $\text{Al}-\text{Ca}$ -эвтектики характеризуются более тонким строением по сравнению с  $\text{Al}-\text{Si}$ -эвтектикой в силумине АК18 и способны к сфероидизации при нагреве начиная с  $500^\circ\text{C}$ .

4. Сравнение технологичности экспериментального сплава  $\text{Al}-8\%\text{Ca}-1\%\text{Ni}-2\%\text{Mn}$  и марочного силумина АК18 показало преимущество первого. По совокупности характеристик он может рассматриваться в качестве основы для разработки заэвтектических сплавов нового поколения как альтернативы поршневым силуминам типа АК18. Экспериментальный сплав, микроструктура которого характеризуется компактной морфологией, малыми размерами первичных кристаллов и тонким строением эвтектики, в отличие от заэвтектических силуминов не требует специального модифицирования.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 20-19-00746.

**Acknowledgments.** The research was funded by the Russian Science Foundation grant 20-19-00746.

## Литература/References

1. Hatch J.E. Aluminum: Properties and physical metallurgy. Ohio: American Society for Metals, 1984.
2. Polmear I., StJohn D., Nie J.F., Qian M. Physical metallurgy of aluminium alloys. In: *Light alloys* (5th ed.). London: Elsevier, 2017. P. 31—107.
3. Gloria A., Montanari R., Richetta M., Varone A. Alloys for aeronautic applications: state of the art and perspectives. *Metals*. 2019. Vol. 9. P. 662. DOI: 10.3390/met9060662.
4. Graf A. Aluminum alloys for lightweight automotive structures. In: *Materials, design and manufacturing for lightweight vehicles* (2nd ed.). London, UK: Elsevier, Woodhead Publishing in Materials, 2021. P. 97—123. DOI: 10.1016/B978-0-12-818712-8.00003-3.
5. Jorstad J., Apelian D. Hypereutectic Al—Si alloys: Practical casting considerations. *Inter. Metalcast*. 2009. No. 3. P. 13—36. DOI: 10.1007/BF03355450.
6. Белов Н.А., Белов В.Д., Савченко С.В., Самошина М.Е., Чернов В.А., Алабин А.Н. Поршневые силумины. М.: ИД «Руда и металлы», 2011.  
Belov N.A., Belov V.D., Savchenko S.V., Samoshina M.E., Chernov V.A., Alabin A.N. Piston silumins. Moscow: Ruda i metally, 2011 (In Russ.).
7. Zhang H.-h., Duan H.-m., Shao G., Xu L. Microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al—Si alloy modified with Cu—P. *Rare Metal*. 2008. Vol. 27. No. 1. P. 59—63.
8. Zhu Q., Rassili A., Midson S.P., Hu X.G. Thixoforming of hypereutectic  $\text{AlSi}_{12}\text{Cu}_2\text{NiMg}$  automotive pistons. *Sol. St. Phen.* 2019. Vol. 285. P. 446—452. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.285.446.
9. Prudnikov A.N. Deformable heatproof transeutectic silumin for pistons. *Steel Trans.* 2009. Vol. 39. No. 456. P. 456—459. DOI: 10.3103/S0967091209060047.
10. Наумова Е.А. Использование кальция в сплавах: От модифицирования до легирования. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2018. No. 2. С. 59—76. DOI: 10.17073/0021-3438-2018-2-59-76.  
Naumova E.A. Use of calcium in alloys: From modifying to alloying. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. No. 3. P. 284—298. DOI: 10.3103/S1067821218030100.
11. Белов Н.А., Наумова Е.А., Акопян Т.К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: ИД «Руда и металлы», 2016.  
Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T. K. Eutectic alloys based on aluminum: new alloying systems. Moscow: Ruda i metally, 2016 (In Russ.).
12. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T. K., Doroshenko V.V. Phase diagram of the Al—Ca—Fe—Si system and its application for the design of aluminum matrix composites. *JOM*. 2018. Vol. 70(11). P. 2710—2715. DOI: 10.1007/s11837-018-2948-3.
13. Белов Н.А., Наумова Е.А., Базлова Т.А., Дорошенко В.В. Фазовый состав и упрочнение литейных сплавов системы Al—Ca—Ni—Sc, содержащих 0,3 % Sc. *MuTOM*. 2017. No. 2. С. 12—17.

- Belov N.A., Naumova E.A., Bazlova T.A., Doroshenko V.V.* Phase composition and hardening of castable Al—Ca—Ni—Sc alloys containing 0.3 % Sc. *Metal. Sci. Heat Treat.* 2017. Vol. 59. P. 76—81. DOI: 10.1007/s11041-017-0106-0.
14. *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. No. 2. P. 24—29. DOI: 10.17580/nfm.2018.02.05.
  15. *Petzow G., Effenberg G.* Ternary alloys: A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams. Berlin, Weinheim: Wiley-VCH, 1990. Vol. 3.
  16. *Mondolfo L.F.* Aluminium alloys: Structure and properties. London: Butterworths, 1976. P. 806—841.
  17. *Glazoff M., Khvan A., Zolotarevsky V., Belov N., Dinsdale A.* Casting aluminum alloys: Their physical and mechanical metallurgy (2-nd ed.). London, UK: Elsevier, 2018. DOI: 10.1016/C2015-0-02446-7.
  18. *Наумова Е.А., Петров М.А., Степанов Б.А., Васильева Е.С.* Штамповка с кручением заготовки из Al—Ca-сплава с высоким содержанием интерметаллида  $Al_4Ca$ . *Цветные металлы.* 2019. No. 1. С. 66—71. DOI: 10.17580/tsm.2019.01.10.
  - Naumova E. A., Petrov M. A., Stepanov B. A., Vasilieva E. S.* Stamping with torsion of the Al — Ca alloy workpiece with high concentration of  $Al_4Ca$ . *Tsvetnye metally.* 2019. No. 1. P. 66—71 (In Russ.).
  19. *Rogachev S.O., Naumova E.A., Vasileva E.S., Magurina M.Yu., Sundeev R.V., Veligzhanind A.A.* Structure and mechanical properties of Al—Ca alloys processed by severe plastic deformation. *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. Vol. A767. Art. 138410. DOI: 10.1016/j.msea.2019.138410.
  20. *Rogachev S.O., Naumova E.A., Sundeev R.V., Tabachkova N.Yu.* Structural and phase transformations in a new eutectic Al—Ca—Mn—Fe—Zr—Sc alloy induced by high pressure torsion. *Mater. Lett.* 2019. Vol. 243. P. 161—164. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.02.043.
  21. Thermo-Calc Software TTAL5 Al-Alloys. URL: [www.thermocalc.com](http://www.thermocalc.com) (accessed: 17.02.2019).
  22. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* Programs for X-ray analysis of polycrystals. *Metal. Sci. Heat Treat.* 2000. Vol. 42. P. 309—313. DOI: 10.1007/BF02471306.
  23. *Белов Н.А.* Диаграммы состояния тройных и четверных систем: Уч. пос. для вузов. М.: МИСиС, 2007.
  - Belov N.A.* State diagrams of ternary and quaternary systems. Moscow: MISIS, 2007 (In Russ.).