DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-53-62

СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ КАЛЬЦИЯ И КРЕМНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ СПЛАВА AI–10%Мg

© 2017 г. Н.А. Белов, Е.А. Наумова, В.В. Дорошенко, Н.Н. Авксентьева

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 03.05.17 г., доработана 17.07.17 г., подписана в печать 24.07.17 г.

С помощью программы Thermo-Calc исследованы фазовые превращения в системе Al-Ca-Mg-Si в области алюминиево-магниевых сплавов. Построена проекция ликвидуса данной четверной системы при содержании 10 % Мд и показано, что в зависимости от концентраций кальция и кремния первично (кроме алюминиевого твердого раствора (Al)) могут кристаллизоваться фазы Al₄Ca, Mg₂Si и Al₂CaSi₂. Характер кристаллизации четверных сплавов изучен с помощью политермического сечения, рассчитанного при концентрациях 10 % Мд и 84 % Аl. На основе анализа фазовых превращений, протекающих в сплавах данного разреза, было предположено наличие квазитройного сечения Al-Al₂CaSi₂-Mg₂Si в системе Al-Ca-Mg-Si. Для количественного анализа фазового состава рассмотрены 3 экспериментальных сплава: Al-10%Ca-10%Mg-2%Si, Al-4%Ca-10%Mg-2%Si и Al-3%Ca-10%Mg-1%Si. Металлографические исследования и микрорентгеноспектральный анализ проведены на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Vega 3. Критические температуры определены с помощью дифференциального калориметра DSC Setaram Setsys Evolution. Результаты экспериментов хорошо согласуются с расчетными данными: в частности, во всех сплавах на кривых нагрева-охлаждения выявляется пик при t ~ 450 °C, что отвечает температуре неравновесного солидуса и нонвариантной эвтектической реакции $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Mg_5Si + Al_3Mg_5$. Установлено, что структура сплава Al-3%Ca-10%Mg-1%Si наиболее близка к эвтектической. По плотности и коррозионной стойкости он не уступает сплаву АМг10 и даже превосходит его по твердости, что позволяет рассматривать этот сплав в качестве основы для создания новых литейных материалов типа «естественных композитов».

Ключевые слова: алюминиево-магниевые сплавы, система Al–Ca–Mg–Si, фазовый состав, микроструктура, эвтектика, кристаллизация.

Белов Н.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры обработки металлов давлением (ОМД) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

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

Дорошенко В.В. – аспирант, инженер кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: v.doroshenko@mail.ru.

Авксентьева Н.Н. – ст. преподаватель кафедры математики НИТУ «МИСиС». E-mail: an.ntl@yandex.ru.

Для цитирования: Белов Н.А., Наумова Е.А., Дорошенко В.В., Авксентьева Н.Н. Совместное влияние кальция и кремния на фазовый состав и структуру сплава Al–10%Mg // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 6. C. 53–62. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-53-62.

Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Avxentieva N.N.

Combined effect of calcium and silicon on phase composition and structure of Al-10%Mg alloy

Phase transformations in the Al–Ca–Mg–Si system in the area of aluminum-magnesium alloys were studied using the Thermo-Calc program. The liquidus projection was constructed for this quaternary system at 10 % Mg. It was shown that the following phases can crystallize primarily at 10 % Mg depending on calcium and silicon concentrations (except for the aluminum solid solution (Al)): Al₄Ca, Mg₂Si and Al₂CaSi₂. The pattern of quaternary alloy crystallization was studied using a polythermal cross section calculated at 10 % Mg and 84 % Al. It was assumed based on the analysis of phase transformations taking place in the alloys of this section that the Al–Al₂CaSi₂–Mg₂Si quasiternary cross section is present in the Al–Ca–Mg–Si system. 3 experimental alloys were considered for the quantitative analysis of phase composition, namely Al–10%Ca–10%Mg–2%Si, Al–4%Ca–10%Mg–2%Si and Al–3%Ca–10%Mg–1%Si. Metallographic studies and electron probe microanalysis (EPMA) were carried out using the TESCAN VEGA 3 scanning electron microscope. Critical temperatures were determined using the DSC Setaram Setsys Evolution differential calorimeter. The results of the experiments are in good agreement with the calculated data. In particular, a peak at $t \sim 450$ °C is detected in all alloys, which corresponds to the temperature of the nonequilibrium solidus and the invariant eutectic reaction $L \rightarrow$ (Al) + Al₄Ca + Mg₂Si + Al₃Mg₂. It is found that the structure of the Al–3%Ca–10%Mg–1%Si alloy is closest to that of the eutectic alloy. In terms of density and corrosion resistance, it is not inferior to the AMg10 alloy and even superior in hardness. Therefore, this alloy can be considered as a basis for creating new «natural composite» cast materials.

Keywords: aluminum-magnesium alloys, Al-Ca-Mg-Si system, phase composition, microstructure, eutectic, crystallization.

Belov N.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of metal forming, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskiy pr. 4). E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

Naumova E.A. – Cand. Sci. (Tech.), Lead engineer, Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: jan73@mail.ru. Doroshenko V.V. – Graduatestudent, Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: v.doroshenko@mail.ru.

Avxentieva N.N. - Senior teacher, Department of mathematics, NUST «MISIS». E-mail: an.ntl@yandex.ru.

Citation: *Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Avxentieva N.N.* Sovmestnoe vliyanie kal'tsiya i kremniya na fazovyi sostav i strukturu cplava Al–10%Mg. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2017. No. 6. P. 53–62. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-53-62.

Введение

Алюминиево-магниевые сплавы (магналии) широко используются в различных изделиях автопрома, судостроения, ракетной техники и других важнейших отраслях промышленности. Среди их многих достоинств (в частности, высокой пластичности, свариваемости и др.) особо следует отметить пониженную плотность и высокую коррозионную стойкость. Это термически не упрочняемые сплавы, однако при высоких концентрациях магния (около 10 %¹, что отвечает сплаву марки АМг10) за счет упрочнения алюминиевого твердого раствора (Al) временное сопротивление на разрыв в закаленном состоянии достигает $\sigma_{\rm B} =$ = 350÷400 МПа [1, 2].

Для улучшения других характеристик целесообразно легировать магналии такими элементами, которые бы сохраняли низкую плотность и высокую коррозионную стойкость. Одним их них является кремний, что нашло отражение в ряде марочных сплавов (например, AMr5K), в которых его содержание может достигать 1,5–2,0 % [1–6]. Кремний образует с магнием фазу Mg₂Si, плотность которой составляет всего 1,88 г/см³ [7–9]. В ряде работ предложены сплавы на основе эвтектики (Al) + Mg₂Si, имеющие структуру, характерную для композитов [10, 11].

Среди других потенциальных легирующих элементов, по нашему мнению, следует обратить внимание на кальций. В последние годы появилось много публикаций, в которых кальций рассматривается как легирующий компонент в сплавах на основе магния [12—14], но применительно к алюминиевым сплавам этот элемент еще не нашел должного применения.

Диаграмма Al—Ca, как и Al—Si, имеет эвтектический тип [7, 15, 16]. В равновесии с (Al) находится соединение Al₄Ca, но в отличие от кремния кальций не образует фаз с магнием (в области, богатой алюминием). Однако в тройной системе Al—Ca—Si имеется соединение Al₂CaSi₂ [7, 15, 17], что не позволяет однозначно предположить распределение Ca и Si между тремя возможными фазами: Al₄Ca, Mg₂Si и Al₂CaSi₂.

Таким образом, для оценки целесообразности совместного легирования Al—Mg-сплавов добавками кальция и кремния требуется анализ системы Al—Ca—Mg—Si. Из-за отсутствия сведений о строении фазовой диаграммы этой четверной системы и свойствах сплавов на ее основе были определены цели данной работы:

 с использованием расчетных и экспериментальных методов построить фрагменты фазовой диаграммы системы Al—Ca—Mg—Si в области алюминиево-магниевых сплавов;

— изучить влияние добавок кальция и кремния на структуру сплава Al—10% Mg и обосновать оптимальные концентрации этих элементов;

— оценить плотность, коррозионные свойства и твердость выбранного сплава и сравнить их с характеристиками марочного сплава AMr10.

Расчет фазового состава сплавов системы Al—Ca—Mg—Si

Для расчета фазового состава рассматриваемой четырехкомпонентной системы в данной работе использовали программу Thermo-Calc (версия TCW5). База данных TTAL5 предназначена для расчета фазового состава многокомпонентных сплавов на основе алюминия и содержит термодинамические величины всех химических элементов исследуемой четверной системы и ожидаемых фаз: Al_3Mg_2 , Al_4Ca , Mg_2Si , Al_2CaSi_2 , (Si) [18].

Исходя из того, что первичные кристаллы вторых фаз заведомо нежелательны, на первом этапе рассчитывали проекцию ликвидуса данной чет-

¹ Здесь и далее, если не указано иное, составы приводятся в мас.%.

верной системы при содержании 10 % Mg. Из рис. 1 видно, что большую часть рассчитанного концентрационного диапазона занимает область первичной кристаллизации фазы Al_2CaSi_2 . Даже при высокой концентрации кальция достаточно 1 % Si для того, чтобы именно это тройное соединение (а не Al_4Ca) кристаллизовалось в первую очередь. Области первичной кристаллизации двойных соединений Al_4Ca и Mg_2Si весьма узки и располагаются вблизи сторон, отвечающих соответствующим тройным системам (Al-Ca-Mg и Al-Mg-Si).

Общее представление о характере кристаллизации четверных сплавов дает политермическое сечение, рассчитанное при содержаниях 10 % Mg и 84 % Al. Из рис. 2, *а* видно, что в большинстве сплавов данного разреза (в которых суммарное содержание Ca и Si постоянно и составляет 6 %) кристаллизация начинается с образования соединения Al₂CaSi₂. При концентрациях 3 % Ca и 3 % Si температура ликвидуса превышает 650 °C, что существенно выше по сравнению с граничными тройными сплавами Al—10%Mg—6%Si и Al—10%Mg—6%Ca. В центральной области разреза имеется горизонталь, которая отвечает нонвариантной перитектической реакции

$$L + Al_2CaSi_2 \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Mg_2Si.$$
 (1)

В сплавах с избытком кремния эта реакция заканчивается исчезновением жидкой фазы, т.е.

1



Рис. 1. Проекция ликвидуса системы Al–Ca–Mg–Si при содержании 10 % Mg

Указано положение сплавов Al10Mg10Ca2Si, Al10Mg4Ca2Si и Al10Mg3Ca1Si

рехфазной области (Al) + Al₄Ca + Mg₂Si + Al₂CaSi₂. В сплавах с малым количеством кальция кристаллизация завершается по моновариантной эвтектической реакции

такие сплавы завершают кристаллизацию в четы-

$$L \rightarrow (Al) + Al_2 CaSi_2 + Mg_2Si.$$
 (2)

При этом температура солидуса в данной части политермического разреза имеет максимум (рис. 2, δ), что свидетельствует о нонвариантном характере этой реакции (для сплава, отвечающего точке максимума) и позволяет предположить наличие квазитройного сечения Al—Al₂CaSi₂—Mg₂Si в системе Al—Ca—Mg—Si. Подобные ситуации характерны для некоторых других четверных систем на основе алюминия, например Al—Cu—Mg—Si и Al—Fe—Mg—Si [1, 7, 8].

В сплавах с избытком кальция в результате нонвариантной перитектической реакции исчезает тройное соединение, а кристаллизация продолжается по моновариантной эвтектической реакции

$$L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Mg_2Si,$$
 (3)

по завершении которой сплав становится трехфазным. При понижении температуры к этим фазам добавляется соединение Al₃Mg₂ в результате его выделения из (Al). В сплавах с высоким содержанием магния кристаллизация сплавов рассматриваемой системы должна заканчиваться по нонвариантной эвтектической реакции

$$L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Mg_2Si + Al_3Mg_2.$$
 (4)

Как видно из табл. 1, данная реакция по температуре и составу жидкой фазы близка к эвтектической реакции в двойной системе Al—Mg [1, 3]. Следует также отметить, что уже при добавле-

Таблица 1 Расчетные параметры нонвариантной эвтектической реакции (4)в системе Al-Ca-Mg-Si при t = 448 °C

Фаза	$Q^*, \%$	Содержание, мас.%					
		Al	Ca	Mg	Si		
L	_	65,86	0,67	33,38	0,08		
(Al)	9,18	84,09	0,04	15,87	<0,01		
Al ₃ Mg ₂	88,14	63,94	_	36,06	_		
Al ₄ Ca	2,46	72,92	27,08	_	_		
Mg ₂ Si	0,22	_	_	63,38	36,62		
$^{*}Q-$ суммарная массовая доля твердых фаз.							



Рис. 2. Политермическое сечение системы Al–Ca–Mg–Si состава: Mg – 10 %, Al – 84 %, Ca + Si = 6 %

a — общий вид; δ и b — участки вблизи сплавов с 6%Si и 6%Ca соответственно

нии ничтожных количеств кремния в граничный тройной сплав Al—10%Mg—6%Ca появляется силицид магния (рис. 2, e), что обусловлено очень низкой растворимостью Si в (Al).

Для количественного анализа фазового состава были рассмотрены 3 сплава этой четверной системы: Al-10%Mg-10%Ca-2%Si, Al-10%Mg-4%Ca-2%Si и Al-10%Mg-3%Ca-1%Si (далее по тексту — All0Mg10Ca2Si, All0Mg4Ca2Si и All0Mg3Ca1Si соответственно). Положение этих сплавов отражено на рис. 1, из которого видно, что первые два сплава попадают в область первичной кристаллизации соединения Al₂CaSi₂, в то время как в тройных сплавах без кремния (но с таким же содержанием кальция) первично должны кристаллизоваться фазы Al₄Ca и (Al) соответственно. В образце Al10Mg3Ca1Si первичные кристаллы Саи Si-содержащих фаз не должны образовываться, а сам сплав должен иметь структуру, близкую к эвтектической.

Как видно из табл. 2, расчетные критические температуры рассматриваемых сплавов достаточно сильно различаются между собой. В частности, температуры ликвидуса различаются почти на 150 °C: наиболее высокое ее значение имеет сплав Al10Mg10Ca2Si ($t_L = 729$ °C), а наименьшее — Al10Mg3Ca1Si (583 °C).

Согласно расчету рассматриваемые сплавы имеют одинаковый фазовый состав в твердом состоянии. В частности, как видно из табл. 3, при t = 200 °C все отобранные сплавы содержат 4 фазы: (Al), Al₄Ca, Mg₂Si и Al₃Mg₂. Следует отметить, что даже в наименее легированном сплаве Al10Mg3Ca1Si суммарная доля интерметаллидных фаз составляет ~35 об.%, что характерно для композитов [19—22]. В наиболее легированном сплаве Al10Mg10Ca2Si эта доля составляет больше половины. При t = 440 °C (как правило, именно это значение отвечает температуре гомогенизации Al—Mg-сплавов [1]) фаза Al₃Mg₂ отсутствует, а

Таблица 2 Расчетные критические темпер

Расчетные кри	тически	е темп	ературі	ы сплав	OB
системы Al–Ca	ı−Mg−	Si			

Сплав	t_L , °C	<i>t_S</i> , °C	Δt, °C	t_{NS} , °C	Δt_{NS} , °C
Al10Mg10Ca2Si	729	486	243	447	282
Al10Mg4Ca2Si	644	521	123	447	197
Al10Mg3Ca1Si	583	505	78	447	136
Al10Mg	609	513	96	450	159

Фаза	$^{*}Q_{M}^{1}$	$**Q_V^2$	Содержание, мас.%				
Ψa3a			Al	Ca	Mg	Si	
Al10Mg	;10Ca2Si		78	10	10	2	
(Al)	43,46	39,20	96,70	<0,01	3,30	<0,01	
Al ₄ Ca	36,93	38,27	72,92	27,08	0	0	
Mg ₂ Si	5,46	7,07	0	0	63,38	36,62	
Al ₃ Mg ₂	14,15	15,45	63,94	0	36,06	0	
Al10Mg4Ca2Si		84	4	10	2		
(Al)	67,95	63,36	96,70	<0,01	3,30	<0,01	
Al ₄ Ca	14,77	15,85	72,92	27,08	0	0	
Mg ₂ Si	5,46	7,32	0	0	63,38	36,62	
Al ₃ Mg ₂	11,92	13,48	63,94	0	36,06	0	
Al10Mg3Ca1Si		86	3	10	1		
(Al)	69,64	65,48	96,70	<0,01	3,30	< 0,01	
Al ₄ Ca	11,08	11,97	72,92	27,08	0	0	
Mg ₂ Si	2,73	3,69	0	0	63,38	36,62	
Al ₃ Mg ₂	16,56	18,86	63,94	0	36,06	0	
${}^{*}Q_{M}{}^{1}$ – массовая доля фаз, ${}^{**}Q_{V}{}^{2}$ – объемная доля фаз.							

Таблица 3	
Расчетные количества фаз в сплавах системы Al-Ca-Mg-Si	при <i>t</i> = 200 °С

количество фаз Al₄Ca и Mg₂Si почти не меняется (по сравнению с рассмотренным случаем при t = 200 °C).

Поскольку реальная кристаллизация большинства сплавов, как правило, отличается от равновесной, оценка фазового состава отливки или слитка в литом состоянии требует специальных методик. Одной из наиболее распространенных является модель Sheil—Gulliver, которая реализована в программе Thermo-Calc [18]. На рис. 3 приведены кривые неравновесной кристаллизации, рассчитанные по данной модели для отобранных сплавов.

Согласно рис. 3, δ и в, в сплавах Al10Mg10Ca2Si и Al10Mg4Ca2Si первично кристаллизуется соединение Al₂CaSi₂, которое в равновесных условиях должно исчезнуть в ходе перитектической реакции. Но поскольку при реальном затвердевании алюминиевых сплавов перитектические реакции, как правило, не завершаются [1], следует ожидать присутствия первичных кристаллов этого тройного соединения в литой структуре. Из рис. 3 также следует, что кристаллизация всех сплавов, содержащих Ca и Si, должна заканчивается по пятифазной эвтектической реакции, параметры которой приведены в табл. 1.

Экспериментальные методики

Объектами экспериментального изучения были сплавы Al10Mg10Ca2Si, Al10Mg4Ca2Si, Al10Mg3Ca1Si и Al10Mg, расчетный фазовый состав которых рассмотрен выше (см. табл. 2 и 3). Их выплавляли в силитовой электропечи на основе алюминия A99 (ГОСТ 11069-2001). Магний, кремний и кальций вводили в чистом виде. Температуру расплава поддерживали в пределах 730—750 °С, и с этой температуры расплав заливали в графитовую изложницу, получая плоские отливки размерами $15 \times 60 \times 180$ мм. По данным спектрального анализа фактический химический состав оказался достаточно близким к расчетному.

Для металлографических исследований, которые проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Vega 3 (СЭМ), были изготовлены шлифы, вырезанные из центральной части слитков. Для их приготовления использовали как механическую, так и электролитическую полировки. Последнюю проводили в электролите, содержащем 6 частей C_2H_5OH , 1 часть HClO₄ и 1 часть глицерина, при напряжении 12 В. Микрорентгеноспектральный анализ (MPCA) осуществляли на микроскопе TESCAN, укомплектованном энерго-



Рис. 3. Расчетные зависимости суммарной массовой доли твердых фаз от температуры в процессе неравновесной кристаллизации сплавов системы Al–Ca–Mg–Si

 $\textit{a}-\text{Al10Mg},\textit{\textit{b}}-\text{Al10Mg10Ca2Si},\textit{\textit{s}}-\text{Al10Mg4Ca2Si},\textit{\textit{c}}-\text{Al10Mg3Ca1Si}$

дисперсионной приставкой-микроанализатором производства «Oxford Instruments» и программным обеспечением Aztec.

Для экспериментального определения критических температур применяли дифференциальный калориметр DSC Setaram Setsys Evolution.

Твердость по Бринеллю измеряли согласно ГОСТ 9012-59 на твердомере WilsonWolpert 930N при следующих параметрах: шарик — 2,5 мм, на-грузка — 306 H, время выдержки — 30 с.

Испытания на межкристаллитную коррозию проводили по ГОСТ 9.021-74 в смеси растворов 3 % NaCl и 1 % HCl при температуре 20 °C в течение 24 ч. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания на лабораторных аналитических весах марки Wa-2.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Литая структура сплавов Al10Mg10Ca2Si и Al10Mg4Ca2Si характеризуется прежде всего наличием первичных кристаллов, которые обогащены кальцием (рис. 4). Результаты количественного анализа состава этих кристаллов, который проводили на наиболее крупных частицах, показывает, что в образце Al10Mg4Ca2Si они достаточно хорошо отвечают соединению Al₂CaSi₂ (табл. 4), что согласуется с расчетом, согласно которому именно данное тройное соединение кристаллизуется в первую очередь (см. рис. 1 и рис. 3, *в*). Обнаруженное некоторое количество магния, вероятно, связано с большим содержанием этого элемента в сплаве

Металловедение и термическая обработка



Рис. 4. Первичные кристаллы Ca-содержащих фаз в сплавах All0Mg10Ca2Si (*a*, *б*) и All0Mg4Ca2Si (*b*, *c*) *a* и *b* – обратноотраженные электроны (СЭМ); *б* и *c* – распределение кальция (MPCA)

Таблица 4

Состав первичных кристаллов в экспериментальных сплавах

C		H 1			
Сплав	Mg	Al	Si	Ca	идентификация фазы
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 ₄ Ca (+Al ₂ CaSi ₂)

и, как следствие, с «подсветкой» (когда излучение дают атомы магния, которые находятся не в кристаллах соединения Al_2CaSi_2 , а в окружающем их объеме материала).

В образце Al10Mg10Ca2Si состав первичных кристаллов близок к составу двойного алюминида Al₄Ca (20 ат.%). Наличие в нем кремния (~4%) можно объяснить тем, что кристаллизация этого сплава начинается с образования тройного соединения, содержащего кремний, что вытекает из расчета (см. рис. 1 и рис. 3, δ). Максимальное количество первичных кристаллов фазы Al₂CaSi₂ согласно расчету составляет всего 3 %, что в несколько раз меньше, чем количество кристаллов фазы Al₄Ca, которое должно образоваться до выделения (Al). Можно предположить, что кристаллы тройного соединения послужили подложкой для зарождения кристаллов двойного алюмини-

Металловедение и термическая обработка

Своиства экспериментальных сплавов							
Сплав	ρ, г/см ³	$\Delta m, \%$	HB	t_L , °C	t_S , °C		
Al10Mg10Ca2Si	2,24	4,5	150	_	515		
Al10Mg4Ca2Si	2,33	1,4	117	647	508		
Al10Mg3Ca1Si	2,54	1,1	119	573	500		
Al10Mg	2,54	1,0	97	607	511		
[*] Режим Т4 (нагрев при $t = 440$ °C в течение 3 ч с последующей закалкой в воле).							



ДСК, мВт/мг 1.0 531,40 °C 0,5 572,80 °C Al10Mg3Ca1Si_cooling 451.00 0 499.60 Al10Mg3Ca1Si heating -0,5-0,1100 700 *t*, °C 200 300 400 500 600



да. В равновесных условиях тройное соединение должно исчезнуть в результате перитектической реакции (1), но из-за ее неполного протекания в реальных условиях затвердевания сформировались конгломераты двух фаз, и именно их состав отвечает приведенному в табл. 4.

Температуры ликвидуса и солидуса, указанные в табл. 5, свидетельствуют о хорошем соответствии результатам расчета (см. табл. 2). В частности, во всех сплавах на кривых нагрева-охлаждения выявляется пик при $t \sim 450$ °C (см. рис. 5), что отвечает температуре неравновесного солидуса (см. рис. 3) и нонвариантной эвтектической реакции (4) (см. табл. 1). В сплаве Al10Mg3Ca1Si, структура которого близка к эвтектической, первичные кристаллы Са- и Si-содержащих фаз не обнаружены (рис. 6), что согласуется с результатами расчета фазового состава (см. рис. 1 и рис. 3, г). Этот сплав имеет такие же плотность (р) и коррозионную стойкость (Δm), как и базовый сплав, но существенно превосходит его по твердости (см. табл. 5). Наличие значительного количества эвтектических частиц Са- и Si-содержащих фаз (по расчету, около 15 об.%) предполагает возможность повышения литейных свойств и твердости, которых нельзя достичь на сплавах типа АМг10. В образце Al10Mg10Ca2Si, в котором количество интерметаллидов наибольшее (см. табл. 3), а плотность наименьшая (см. табл. 5), из-за значительного содержания первичных кристаллов следует ожидать повышенной хрупкости.

Таким образом, систему Al—Ca—Mg—Si (прежде всего, область около сплава All0Mg3CalSi) можно считать вполне подходящей для разработ-



Рис. 6. Микроструктура сплава Al10Mg3Ca1Si (СЭМ)

ки на ее основе легких коррозионных материалов, имеющих структуру типа «эвтектического композита».

Заключение

С использованием расчета в программе Thermo-Calc изучены фазовые превращения в системе Al—Ca—Mg—Si в области алюминиево-магниевых сплавов.

Показано, что добавление кальция и кремния в сплав Al—10%Mg может приводить к образованию первичных кристаллов фаз Al₂CaSi₂, Al₄Ca и Mg₂Si. При этом формирование тройного соединения наиболее вероятно.

Показано, что в четверных сплавах с повышенным содержанием магния кристаллизация заканчивается по нонвариантной эвтектической реакции $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Mg_2Si + Al_3Mg_2$, которая по температуре и составу жидкой фазы близка реакции $L \rightarrow (Al) + Al_3Mg_2$ из двойной системы Al—Mg.

Установлено, что добавление около 3 % Са и 1 % Si в базовый сплав Al—10% Mg приводит к формированию эвтектической структуры, в которой суммарная доля Са- и Si-содержащих фаз составляет около 15 об.%. При этом происходит увеличение твердости при сохранении плотности и коррозионной стойкости.

Работа проведена при поддержке гранта РНФ 14-19-00632П (эксперимент) и гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ НШ-9899.2016.8 (расчетная часть)

Литература

- 1. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС. 2005.
- Kaufman J.G., Rooy E.L. Aluminum alloy castings: Properties, processes, and applications. Materials Park, ASM International, 2004.
- Nagaumi H., Suvanchai P., Okane T., Umeda T. Mechanical properties of high strength Al-Mg-Si alloy during solidification // Mater. Trans. 2006. Vol. 47. No. 12. P. 2918-2924.
- Ji S., Watson D., Fan Z., White M. Development of a super ductile diecast Al-Mg-Si alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2012. Vol. 556. P. 824-833.
- Roven H.J., Liu M., Werenskiold J.C. Dynamic precipitation during severe plastic deformation of an Al-Mg-Si aluminium alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2008. Vol. 483– 484. No. 1-2. P. 54–58.

- Cerri E., Leo P. Influence of severe plastic deformation on aging of Al-Mg-Si alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2005. Vol. 410-411. P. 226-229.
- 7. *Мондольфо Л.Ф.* Структура и свойства алюминиевых сплавов / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1979.
- 8. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: ИД «МИСиС», 2010.
- Энтони У.У., Элиот Ф.Р., Болл М.Д. Алюминий. Свойства и физическое металловедение: Справ. изд. / Под ред. Хэтча Дж.Е. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1989.
- Ji S., Yang W., Gao F., Watson D., Fan Z. Effect of iron on the microstructure and mechanical property of Al-Mg-Si-Mn and Al-Mg-Si diecast alloys // Mater. Sci. Eng. 2013. Vol. 564. P. 130-139
- Fatemi-Jahromi F, Emamy M. An investigation into high temperature tensile behavior of hot-extruded Al-15wt%Mg₂Si composite with Cu-P addition // Manufactur. Sci. Technol. 2015. Vol. 3(4). P. 160–169.
- Kim, W.J., Lee Y.G. High-strength Mg—Al—Ca alloy with ultrafine grain size sensitive to strain rate // Mater. Sci. Eng. A. 2011. Vol. 528. P. 2062—2066.
- Aljarrah M., Medraj M., Wang X., Essadiqi E., Muntasar A., Dénès G. Experimental investigation of the Mg—Al—Ca system // J. Alloys and Compd. 2007. Vol. 436. P. 131— 141.
- Janz A., Gröbner J., Cao H., Zhu J., Chang Y.A., Schmid-Fetzer R. Thermodynamic modeling of the Mg—Al—Ca system // Acta Mater. 2009. P. 682—694.
- 15. Белов Н.А., Наумова Е.А., Акопян Т.К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: Новые системы легирования. М.: Руда и Металлы, 2016.
- Kevorkov D., Schmid-Fetzer R. The Al—Ca system. Pt. 1: Experimental investigation of phase equilibria and crystal structures // Z. Metallkd. 2001. Bd. 92(8). S. 946–952.
- 17. *Petzow G., Effenberg G.* (Ed.) Ternary alloys: A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams. Wiley-VCH, 1990. Vol. 3.
- 18. База данных для расчета фазовых диаграмм. www. thermocalc.com (дата обращения 06.10.2017).
- Курганова Ю. А., Колмаков А.Г. Конструкционные металломатричные композиционные материалы: Учеб. пос. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2015.
- Белов Н.А., Наумова Е.А. Перспективы создания конструкционных литейных сплавов эвтектического типа на основе системы Al—Ce—Ni // Металлы. 1996. No. 6. C. 146—152.
- Белов Н.А., Хван А.В. Структура и механические свойства эвтектических композитов на основе системы Al—Ce—Cu // Цвет. металлы. 2007. No. 2. C. 91—95.

Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya • 6 • 2017

 Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Т., Серба В.И., Фрейдин Б.М. Механическое легирование. М.: Наука, 2005.

References

- Zolotorevskiy V.S., Belov N.A. Metallovedenie liteynih aluminievih splavov [Metal science of cast aluminium alloys]. Moscow: MISIS, 2005.
- Kaufman J.G., Rooy E.L. Aluminum alloy castings: Properties, processes, and applications. Materials Park, ASM International, 2004.
- Nagaumi H., Suvanchai P., Okane T., Umeda T. Mechanical properties of high strength Al—Mg—Si alloy during solidification. *Mater. Trans.* 2006. Vol. 47. No. 12. P. 2918–2924.
- Ji S., Watson D., Fan Z., White M. Development of a super ductile diecast Al-Mg-Si alloy. Mater. Sci. Eng. A. 2012. Vol. 556. P. 824–833.
- Roven H.J., Liu M., Werenskiold J.C. Dynamic precipitation during severe plastic deformation of an Al-Mg-Si aluminium alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 483–484. No. 1-2. P. 54–58.
- Cerri E., Leo P. Influence of severe plastic deformation on aging of Al-Mg-Si alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2005. Vol. 410-411. P. 226-229.
- Mondolfo L.F. Aluminum alloys: Structure and properties, London/Boston: Butterworths, 1976.
- Belov N. A. Fazoviy sostav promishlennih i perspektivnih aluminievih splavov [Phase composition of industrial and prospective aluminium alloys] Moscow: Izdatelskiy Dom «MISiS», 2010.
- 9. *Hatch J.E.* (ed.). Aluminum: Properties and Physical metallurgy. Ohio: ASM International, 1984.
- Ji S., Yang W., Gao F., Watson D., Fan Z. Effect of iron on the microstructure and mechanical property of Al-Mg-Si-Mn and Al-Mg-Si diecast alloys. *Mater. Sci. Eng.* 2013. Vol. 564. P. 130–139
- 11. Fatemi-Jahromi F., Emamy M. An investigation into high temperature tensile behavior of hot-extruded

Al-15wt%Mg2Si composite with Cu-P addition. *Manufactur. Sci. Technol.* 2015. Vol. 3(4). P. 160–169.

- Kim, W.J., Lee Y.G. High-strength Mg—Al—Ca alloy with ultrafine grain size sensitive to strain rate. *Mater. Sci. Eng.* A. 2011. Vol. 528. P. 2062—2066.
- Aljarrah M., Medraj M., Wang X., Essadiqi E., Muntasar A., Dénès G. Experimental investigation of the Mg—Al—Ca system. J. Alloys and Compd. 2007. Vol. 436. P. 131—141.
- Janz A., Gröbner J., Cao H., Zhu J., Chang Y.A., Schmid-Fetzer R. Thermodynamic modeling of the Mg–Al–Ca system. Acta Mater. 2009. P. 682–694.
- Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K. Evtekticheskie shlavi na osnove aluminiya: novie sistemi legirovaniya [Eutectic alloys based on aluminum: new alloying systems.] Moscow: Ruda i Metalli, 2016.
- Kevorkov D., Schmid-Fetzer R. The Al—Ca system. Pt. 1: Experimental investigation of phase equilibria and crystal structures. Z. Metallkd. 2001. Bd. 92(8). S. 946–952.
- 17. *Petzow G., Effenberg G.* (Ed.) Ternary alloys: A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams. 1990. Wiley-VCH, Vol. 3.
- 18. Database for the calculation of phase diagrams. www. thermocalc.com (circulation date 06.10.2017).
- Kurganova Yu.A., Kolmakov A.G. Konstruktsionnie metallomatrichnie kompozitsionnie materiali: uchebnoe posobie [Structural metal matrix composite materials: a textbook]. Izdatel'stvo MGTU im. N.E. Baumana, 2015.
- Belov N.A., Naumova E.A. Perspektivi sozdaniya konstruktsionnih liteynih splavov evtekticheskogo tipa na osnove sistemi Al—Ce—Ni [Prospects for the creation of constructural cast alloys of a eutectic type based on the Al—Ce—Ni system]. Metally. 1996. No. 6. P. 146–152.
- Belov N.A., Chvan A.V. Struktura i mehanicheskie svoistva evtekticheskih kompozitov na osnove sistemi Al—Ce— Cu [Structure and mechanical properties of eutectic composites based on the Al—Ce—Cu system]. *Tsvet. metally.* 2007. No. 2. P. 91–95
- Kuzmich Yu.V., Kolesnikova I.T., Serba V.I., Freydin B.M. Mechanicheskoe legirovanie [Mechanical alloying]. Moscow: Nauka, 2005.