

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАЛЬЦИЯ В СПЛАВАХ: ОТ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ДО ЛЕГИРОВАНИЯ

© 2018 г. **Е.А. Наумова**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва
Московский государственный технологический университет (МГТУ) «Станкин»

Статья поступила в редакцию 09.10.17 г., подписана в печать 30.10.17 г.

Кальций является одним из самых распространенных, а следовательно, дешевых металлов на Земле. Долгое время его применяли для модифицирования и легирования сплавов тяжелых металлов, в частности свинца и меди. В качестве модификатора его используют в чугунах и сталях. Сравнительно недавно кальций стали применять для легирования легких сплавов на основе алюминия и магния. В настоящем обзоре рассмотрены области применения металлического кальция, его влияние на структуру и свойства разных сплавов. За последние несколько лет были проведены систематические исследования сплавов на основе алюминий-кальциевой эвтектики и установлено, что они обладают литейными свойствами не хуже, чем у силуминов, также их можно подвергать горячей и холодной прокатке с высокими степенями деформации. Были построены тройные и более сложные диаграммы состояния систем, включающих кальций, исследованы многокомпонентные сплавы на их основе. Все это позволило наметить несколько групп новых перспективных Ca-содержащих алюминиевых сплавов: (1) сплавы, упрочняемые без закалки за счет выделения при отжиге наноразмерных частиц фаз Al_3Zr , Al_3Sc и $Al_3(Zr,Sc)$; (2) высокопрочные сплавы, легированные традиционными элементами-упрочнителями алюминиевого твердого раствора, цинком и магнием; (3) сплавы композитного типа, имеющие в структуре более 20 % эвтектических интерметаллидов. Все эти материалы имеют пониженную плотность, улучшенный комплекс эксплуатационных свойств, повышенную коррозионную стойкость и высокую технологичность при производстве литых и деформированных полуфабрикатов.

Ключевые слова: кальций, сплавы, модифицирование, легирование, комплекс свойств, технологичность, применение.

Наумова Е.А. — канд. техн. наук, доцент кафедры обработки металлов давлением НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4); доцент кафедры композиционных материалов МГТУ «Станкин» (127055, г. Москва, Вадковский пер., 1). E-mail: jan73@mail.ru.

Для цитирования: Наумова Е.А. Использование кальция в сплавах: от модифицирования до легирования // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 2. С. 59–76. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-59-76.

Naumova E.A.

Using calcium in alloys: from modification to alloying

Calcium is one of the most common and, therefore, cheap metals on earth. It has long been used for the modification and alloying of heavy metal alloys, in particular lead and copper. As a modifier, it is used in cast irons and steels. More recently calcium started to be used in light alloys based on aluminum and magnesium. This review covers the applications of metallic calcium, its effect on the structure and properties of various alloys. Over the past few years, systematic studies of aluminum-calcium-eutectic alloys have been carried out and it has been found that their casting properties are no worse than that of silumins, and they can be subjected to hot and cold rolling with a high degree of deformation. Threefold and more complex phase diagrams of systems including calcium were constructed, and multicomponent alloys based on them were investigated. All this allowed us to distinguish several groups of new promising calcium-containing aluminum alloys: (1) alloys hardened without quenching due to nanosized Al_3Zr , Al_3Sc and $Al_3(Zr,Sc)$ phase particles precipitated during annealing; (2) high-strength alloys doped with traditional hardening elements of aluminum solid solution, zinc and magnesium; (3) composite-type alloys containing more than 20% of eutectic intermetallics in their structure. These alloys have a reduced density, an improved set of performance properties, increased corrosion resistance and high manufacturability when making cast and deformed semi-finished products.

Keywords: calcium, alloys, modification, alloying, set of properties, manufacturability, application.

Naumova E.A. — Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of metal forming, National Research and Technological University «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr. 4); Associate prof., Department of composite materials, Moscow State Technological University «Stankin» (127055, Russia, Moscow, Vadkovsky per., 1). E-mail: jan73@mail.ru.

Citation: Naumova E.A. Ispol'zovanie kal'tsiya v splavakh: ot modifitsirovaniya do legirovaniya. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 2. P. 59–76. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-59-76.

Введение

Примерно 60 % всего потребляемого кальция используется в металлургии [1]. Интерес к нему возник у специалистов в середине прошлого века и в настоящее время постоянно увеличивается. Изначально кальций использовался как активный восстановитель при производстве редких и тугоплавких металлов — тория, ванадия, циркония, бериллия, ниобия, урана, тантала и др. [1—3]. Также он широко применяется для модифицирования чугунов, раскисления сталей, бронз и других сплавов. Как легирующий элемент, кальций используется в сплавах свинца для получения антифрикционных материалов системы Pb—Na—Ca, а также сплавов Pb—Ca, служащих для изготовления оболочек электрических кабелей [1, 3—5]. В последнее время кальций все чаще рассматривают как перспективный недорогой элемент для легирования легких сплавов на основе магния и алюминия.

В нашей стране в середине 1956 г. металлический кальций в значительных объемах стал производить Чепецкий механический завод (ОАО «ЧМЗ», г. Глазов, Удмуртия). Там в то время производили металлический уран, при получении которого был необходим кальций [1]. Он относится к щелочно-земельным металлам. Чистый металлический кальций был получен английским физиком Хемфри Дэви в 1808 г. Название происходит от латинского слова *calx* (калькс — «мягкий камень») [2, 4, 5]. Его количество в земной коре довольно велико и составляет 3,38 мас.% [1, 2, 4]. По распространенности он занимает 3-е место среди металлов после алюминия и железа. Порядковый номер кальция 20, атомная масса 40,08 г/моль, температура плавления, по данным разных ученых, находится в интервале от 810 до 851 °С в зависимости от степени чистоты [2]. Например, небольшие количества азота снижают точку плавления кальция на 70 °С.

Кальций — полиморфный металл: согласно [5], до температуры 428 °С устойчива модификация α -Ca с кубической гранецентрированной (ГКЦ) решеткой ($a = 0,558$ нм), а в интервале $t = 443\div 842$ °С существует γ -Ca с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой ($a = 0,448$ нм). В монографии [2] говорится о 3 аллотропных модификациях кальция: до 300 °С существует α -Ca (кубическая), от 300 до 450 °С — β -Ca (ОЦК), а выше 450 °С — γ -модификация. Плотность кальция составляет 1,54 г/см³ (при $t =$

$= 20$ °С), температурный коэффициент линейного расширения — $22 \cdot 10^{-6}$ (в интервале $t = 0\div +300$ °С); теплопроводность при 20 °С — порядка 125,6 Вт/(м·К) [2], твердость по Бринеллю $HB = 170$ МПа; прочность $\sigma_b = 53$ МПа; относительное удлинение $\delta = 7,6$ % [5, 6].

В данном обзоре рассмотрены как уже существующие в промышленности сплавы с кальцием (модификаторы, сплавы на основе свинца, меди, магния), так и новые композиции на основе алюминия.

1. Кальций — модификатор

1.1. Сплавы с кальцием для модифицирования чугуна и стали

Высокопрочный чугун с шаровидным графитом (ЧШГ) по своим прочностным свойствам близок к стали, но значительно превосходит ее по технологичности: выше жидкотекучесть, нет склонности к образованию горячих трещин и др. [7]. Для производства высокопрочного чугуна используют комплексные модификаторы, в состав которых входит кальций [5, 8—10].

Ферросилиций — традиционный, наиболее широко применяемый модификатор на основе кремния не только для чугунов, но и для сталей. Для усиления модифицирующего действия в состав ферросилиция, как правило, дополнительно входят раскислители и десульфуризаторы (барий, алюминий и кальций) [9].

Силикокальций — сплав кальция, кремния и железа — активный комплексный раскислитель и дегазатор стали и чугуна, эффективный десульфатор. Он успешно применяется как для печной, так и для внепечной обработки стали, обеспечивает при высокой степени раскисления минимальное количество и оптимальную форму неметаллических включений [9]. Некоторые марки силикокальция приведены в табл. 1.

Серый чугун с вермикулярным графитом (ЧВГ) наряду с большой прочностью обладает высокими вязкостью и пластичностью, термостойкостью и сопротивляемостью короблению. Он не требует высокочистых по сере и титану шихтовых материалов, мало чувствителен к толщине стенки отливок и по литейным свойствам близок к серому чугуну. По сравнению с ЧШГ он менее склонен к отбелу и усадке [5].

Один из основных комплексных модификаторов для получения ЧВГ имеет следующий со-

Таблица 1

Химический состав силикокальция, мас.% [9]

Марка модификатора	Si	Ca	Al	C	V	Ba	Mn	Ti	Fe
СК30	50,0	30,0	2,0	0,5	—	—	—	—	Ост.
ФСК15А	40–60	10–20	9–13	1,0	—	—	—	—	Ост.
СК7Вд8	30–60	5–1	2,0	2,0	6–10	—	10,0	6	Ост.

Таблица 2

Химический состав инокулянтов для внепечной обработки стали, мас.% [9]

Марка модификатора	Si	Ca	P3M	Al	Ti	Ba	Mg	Fe
FeSiCa12-77Ba	40–45	11–13	7–8	7–8	—	3–4	1–1,5	Ост.
FeSiCa12-77T	40–45	11–13	7–8	7–8	3–4	—	1–1,5	Ост.

став, %¹: Fe—(4,0÷5,5)Ca—4,5Mg—(8,5÷10)Ti—(0,2÷0,3)Ce—(1,0÷1,5)Al—(48÷52)Si [5, 9].

Для предотвращения отбеливания чугуна применяют вторичное модифицирование (так называемое инокулирование). Эффект инокулирования связан с появлением в расплаве частиц карбида кремния, который затем разлагается с образованием свободного углерода, на котором, в свою очередь, кристаллизуются графитовые включения, как на подложке. При этом наиболее часто применяют силикокальций. Распад карбида кремния происходит через 15–20 мин, поэтому из-за длительной выдержки расплава эффект модифицирования может снизиться. Кальций способствует стабилизации карбида кремния, усиливая его модифицирующее действие. Состав типичного модификатора для предотвращения отбеливания чугунов, %: Mn(Zr)—(0,6÷3,0)Ca—(0,6÷6,0)Ba—(1,0÷1,5)Al—(60÷65)Si [5, 9].

Стали модифицируют с целью уменьшения содержания кислорода и неметаллических включений для улучшения структуры, что приводит к повышению прочности, пластичности и ударной вязкости. По масштабам применения в модифицировании стали первое место занимает лигатура силикокальций. В зависимости от марки модификатора содержание Ca в силикокальции находится в пределах от 10 до 37 % [5, 9, 11–21]. Составы некоторых широко используемых модификаторов представлены в табл. 2.

Использование модификаторов с высоким содержанием Ca позволило получить сталь с повышенным уровнем ударной вязкости при пониженных температурах для производства высокопрочных труб. Содержание серы в ней не превышало нескольких тысячных процента [14, 19–21].

Таким образом, модифицирование кальцием позволяет, во-первых, изменить форму неметаллических включений, переводя ее из «опасной» в более благоприятную, глобулярную, исключая образование микротрещин в металле, во-вторых, очистить границы зерен от карбонитридов и тем самым повысить механические характеристики металла.

1.2. Сплавы с кальцием для модифицирования силуминов

Еще с 20-х годов прошлого века известна способность небольших добавок щелочных и щелочно-земельных металлов измельчать структуру алюминиево-кремниевых сплавов (силуминов). Эвтектика (Al) + Si (где (Al) — алюминиевый твердый раствор) является основой большинства литейных алюминиевых сплавов. В обычных условиях кристаллизации частицы эвтектического кремния имеют вид крупных грубых пластин, что обуславливает низкие пластичность и ударную вязкость [5]. Модифицированные силумины имеют значительно более тонкую структуру, что благоприятно сказывается на комплексе всех механических свойств. Для обеспечения модифицирующего эффекта в расплав необходимо вводить не менее 1,0 % Ca [22, 23]. Но одновременно с этим кальций считается вредной примесью в силуми-

¹ Здесь и далее по тексту, если не указано иное, содержание элементов приводится в мас. %.

нах, поскольку ничтожно малые его количества приводят к заметному повышению температуры ликвидуса и, как следствие, ухудшению литейных свойств (усиление усадки, увеличение пористости, снижение жидкотекучести и т.д.) [22, 24]. Поэтому использование кальция для модифицирования силуминов довольно ограничено.

2. Кальций — легирующий компонент

2.1. Сплавы на основе свинца, легированные кальцием

Кальций существенно повышает прочность свинца. Было много исследований, посвященных системе Pb—Ca [3, 5, 24]. Показано, что в основном коммерческий интерес представляют сплавы в интервале концентраций Ca до образования соединения Pb_3Ca . Например, уже при добавлении 0,1 % Ca прочность свинца увеличивается с 49 до 274 МПа [5]. В сплавах для производства подшипников необходимо наличие мягкой и твердой составляющих, что реализуется в кальциевых баббитах. Последние являются низколегированными сплавами: суммарная концентрация Ca и Na в них не превышает 2 %. Добавка 1 % Ca приводит к образованию первичных кристаллов Pb_3Ca , которые играют роль твердой составляющей [24]. Баббиты марки БКА применяются для заливки буксовых подшипников трения для вагонов и тендеров железных дорог, а из баббитов БК2 изготавливают вкладыши коренных и шатунных подшипников дизелей и газовых двигателей [24].

В США свинцово-кальциевые сплавы используются для производства оболочек электрических кабелей с 1930 г. [3]. У них высокие значения твердости, прочности и усталостной прочности. Эти свойства достаточно стабильны и достигаются в процессе экструзии за счет выделения из твердого раствора частиц Pb_3Ca , которые укрупняются медленно из-за низкой скорости диффузии кальция. Упрочнение связано с наличием заметной переменной растворимости кальция в свинце в интервале температур от эвтектической до комнатной. Полуфабрикаты из сплава на основе свинца с добавкой 0,03—0,04 % Ca после экструзии при $t = 225\div 250$ °C имеют предел прочности около 280 МПа, а ударную вязкость порядка 105 МПа, что делает их пригодными для широкого промышленного производства оболочек электрических кабелей [3].

Чистый кальций применяется для легирова-

ния свинца для изготовления аккумуляторных пластин и необслуживаемых стартерных свинцово-кислотных аккумуляторов с малым саморазрядом [25, 26].

2.2. Сплавы на основе меди, легированные кальцием

Кальций начали использовать для раскисления меди еще в 1907 г. [3]. В 20-х годах прошлого века его применяли для дегазации медных отливок, из которых затем производили электрические кабели. Кальций малорастворим в меди [24], не меняет ее механические свойства, не снижает электропроводность и предотвращает охрупчивание при отжиге. В обзоре [3] говорится о том, что кальций является более предпочтительным раскислителем для меди, чем кремний, поскольку в значительно меньшей степени влияет на проводимость.

Также кальций был предложен в качестве легирующей составляющей для подшипникового сплава следующего состава, %: $(62\div 46)Cu-(4\div 8)Sn-(3\div 10)Zn-(30\div 35)Pb-(0,2\div 0,5)Ca-(0,1\div 3,0)Na$ [3]. Его вводят в виде Cu—Ca-лигатуры. Добавка 0,4—1,0 % Ca улучшает литейные свойства медных сплавов, снижая их склонность к образованию горячих трещин, поскольку несколько уменьшает температуру ликвидуса и интервал кристаллизации [24].

2.3. Сплавы на основе магния, легированные кальцием

С начала прошлого столетия известно, что добавка нескольких десятых долей процента кальция в магниевые сплавы измельчает их структуру в литом состоянии, снижает окисляемость при литье [27]. Но использовался кальций для легирования магниевых сплавов эпизодически. Возможно, это связано с некоторыми побочными негативными эффектами, возникающими в присутствии кальция. Например, при содержании более 0,5 % Ca увеличивалась хрупкость и снижалась коррозионная стойкость [27, 28].

Кроме того, появились более прочные, но зато и более дорогие сплавы, содержащие неодим, иттрий и торий. В настоящее время вследствие широкого применения магниевых сплавов в областях, где высокая стоимость материалов нежелательна, интерес к кальцию как легирующей добавке возник вновь. Сплавы магния, легированные кальцием, обладают высокими показателями выносливости, ползучести и коррозионной стойкости.

Известно, что добавление к сплавам примерно 0,3 % Ca увеличивает их пластичность за счет измельчения зерна.

В связи с этим в последние годы появилось много публикаций по магниевым сплавам (в том числе на базе систем Mg—Al—Ca и Mg—Zn—Ca), в которых кальций рассматривается как перспективный легирующий компонент [28—49]. Некоторые из магниевых сплавов со значительным содержанием кальция получили маркировку и могут рассматриваться как промышленные, например AX51 (Mg—5Al—1Ca), AX52 (Mg—5Al—2Ca), AX53 (Mg—5Al—3Ca) [30].

В сплавах на основе системы Mg—Al—Ca увеличение сопротивления ползучести при добавлении кальция, как отмечено в работе [31], обусловлено термостойкостью и когерентностью частиц фаз Mg_2Ca и Al_2Ca по отношению к магниевой матрице. Кальций также защищает поверхность расплава за счет взаимодействия со шлаком, тем самым снижая потери металла. В результате сплав с кальцием имеет более высокий предел прочности, чем известный AZ91 [31], при сравнимых жидкотекучести и качественной обработке расплава.

В последнее время опубликовано много работ по изучению системы Mg—Al—Ca [30—41]. Авторы работы [34] провели ее исследование с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), дифрактометрии и металлографического анализа. Полученные ими экспериментальные результаты говорят о необходимости повторно оптимизировать систему Mg—Al—Ca, поскольку обнаружены расхождения с имеющимися версиями. Однако наличие тройной эвтектической точки в магниевом углу подтвердилось при температуре 513 °C.

В работе [34] отмечается, что добавка кальция значительно увеличивает прочность при высоких температурах и сопротивление ползучести. С помощью термического и микроструктурного методов анализа авторы [34] исследовали сплавы системы Mg—Al—Ca, в результате чего была определена проекция ликвидуса (рис. 1). Выявлено, что температура ликвидуса уменьшается с ростом концентраций Ca и Al. Было определено, что затвердевание завершается образованием Mg_2Ca (C14), $(Mg,Al)_2Ca$ (C36) или $\beta\text{-Mg}_{17}Al_{12}$ (A12) эвтектического состава с увеличением содержания алюминия.

Эвтектическая реакция $L \rightarrow \alpha + C36$ протекает при температуре 807 K («седловидная» точка), а с ее

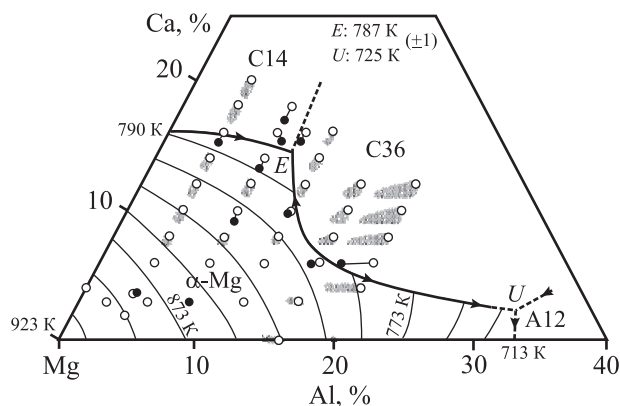


Рис. 1. Проекция ликвидуса системы Mg—Al—Ca в области, богатой магнием, полученная в результате исследований в работе [34]

понижением возможны два невариантных превращения $L \rightarrow \alpha + C14 + C36$ (787 K) и $L + C36 \rightarrow \alpha + A12$ (725 K). Стабильная интерметаллическая фаза C36 $((Mg,Al)_2Ca)$ была обнаружена во время отжига при 573 K образца сплава Mg—5%Al—3%Ca, полученного литьем под давлением.

В работе [35] изучено влияние кальция на кинетику распада пересыщенного твердого раствора в сплавах системы Mg—Al, твердость при комнатной и повышенных (150 и 200 °C) температурах и окисляемость сплавов на воздухе при 460 °C. Исследования проводились на сплавах, содержащих до 9 % Al и до 0,6 % Ca. Выбранные концентрации алюминия соответствовали обычно используемым в промышленных магниевых сплавах на основе системы Mg—Al, а содержание кальция не должно превышать его растворимость в твердом магнии, которая согласно двойной диаграмме состояния Mg—Ca составляла 1,3 % при температуре эвтектики и уменьшалась с понижением температуры. Образцы сплавов подвергались отжигу при 415—420 °C с выдержкой 4 ч и последующей закалке в воде с целью получения пересыщенного твердого раствора на основе магния. Затем проводилось старение при 175 и 200 °C продолжительностью от 30 мин до 256 ч. Было установлено, что добавка кальция задерживает распад пересыщенного твердого раствора, а следовательно, оказывается полезной для упрочнения сплавов системы Mg—Al, причем в большей степени при повышенных температурах и низких концентрациях алюминия.

Влияние кальция на упрочнение сплавов системы Mg—Al можно объяснить, учитывая строение тройной диаграммы состояния Mg—Al—Ca в

области, примыкающей к магниевому углу. При введении кальция в Mg—Al-сплавы в их структуре образуется фаза Al_2Ca , находящаяся в равновесии с магниевым твердым раствором. Эта фаза имеет температуру плавления 1079 °С, которая значительно выше, чем у фазы $Mg_{17}Al_{12}$ (479 °С), находящейся в равновесии с твердым раствором на основе магния в двойной системе, а значит, является более прочной и жаропрочной. Также авторами [35] установлено, что добавление кальция в сплавы на основе системы Mg—Al способствует уменьшению их окисляемости на воздухе при нагревах.

В последнее время сплавы на основе систем Mg—Ca [42—44], Mg—Zn—Ca стали исследовать с точки зрения возможности изготовления биорезорбируемых протезов [42, 45—49]. Модуль упругости и предел текучести при сжатии у Mg-сплавов близок к пределу прочности костной ткани. Магний является одним из важных элементов в организме человека, суточная потребность в котором составляет около 350 г. Но в известных Mg-сплавах содержатся легирующие элементы, которые могут оказывать на организм человека токсическое действие, а чистый магний обладает недостаточной прочностью для изготовления из него конструкции протеза. Поэтому ученых и привлекают двойные сплавы Mg—Ca и тройные Mg—Zn—Ca, поскольку цинк также является важным элементом в организме человека [42].

2.4. Сплавы на основе алюминия, легированные кальцием

В обзоре [3] говорится о том, что в течение некоторого времени кальций в количестве до 2 % добавляли в высокопрочные алюминиевые сплавы, содержащие медь и магний, с целью улучшения их деформируемости при прокатке. Кроме того, в Англии и некоторых других странах Европы кальций вводили в алюминиевые сплавы с целью выделения кремния из твердого раствора и повышения таким образом электропроводности.

При разработке литейных и деформируемых алюминиевых сплавов металловеды использовали разные подходы: литейные сплавы создавались на базе эвтектических композиций (причем преимущественно на базе системы Al—Si), а деформируемые сплавы имели структуру твердого раствора [50—53]. В случае применения кальция для легирования алюминиевых сплавов возможно получить высокую технологичность как при литье, так и при деформации. В работе [54] была обнаруже-

на склонность к сверхпластической деформации сплава эвтектического состава Al—7,6%Ca, а в работах [55, 56] явление сверхпластичности обнаружено в тройном сплаве Al—(2÷7)%Ca—(3÷8)%Zn. Эвтектический сплав Al—7,6 % Ca имеет небольшую прочность, но очень высокую коррозионную стойкость [57]. При добавлении к двойному эвтектическому сплаву цинка в элементарной решетке интерметаллида Al_4Ca один из атомов Al заменяется на атом Zn [58—60] и образуется новый более пластичный интерметаллид $CaZnAl_3$. В 1985 г. автор [57] оптимизировал составы некоторых Al—Ca-сплавов и режимы их сверхпластической деформации. Несмотря на положительные результаты, вплоть до последнего времени эти работы не получили продолжения (по результатам поиска на ведущих международных сайтах в области материаловедения).

Композитный Al—Ca-сплав был изобретен A. Russell и I. Anderson в Лаборатории Эймса Министерства энергетики США [61, 62, 64—66]. Он производится методом порошковой металлургии и деформационной обработки (экструзия, обжиг, волочение проволоки). В работе [61] композиция Al—Ca, содержащая от 9 до 20 об.% Ca, рассматривается как высокопрочный, легкий материал, состоящий из волокон чистого кальция диаметром несколько микрометров, равномерно распределенных в матрице из чистого алюминия. Этот материал предполагается использовать как высокопрочный проводник, обладающий достаточной прочностью, поэтому отпадает необходимость в стальном сердечнике для усиления кабеля. Пока этот сплав находится на стадии разработки. Было установлено, что коррозионная стойкость нового композита аналогична таковой чистого алюминия. Он обладает хорошей микроструктурной стабильностью даже при температурах выше 300 °С [63]. Образование интерметаллических соединений на границе раздела, по мнению авторов [61], стабилизирует микроструктуру при воздействии повышенных температур, которые могут возникать при перегрузках линий электропередач. Но процесс получения такого материала будет примерно в 2—3 раза дороже, чем изготовление провода традиционными методами.

В литературе не обнаружено сведений об использовании Ca—Al-сплавов для получения фасонных отливок, хотя строение фазовой диаграммы этой двойной системы и дисперсное строение

эвтектики (Al) + Al_4Ca свидетельствуют в пользу перспективности исследований в этом направлении.

В 90-х годах прошлого века авторы работ [67–76] создали несколько сплавов на основе систем Al–Ni и Al–Ce, альтернативных силуминам, которые до настоящего времени являются самыми широко применяемыми в технике литейными материалами. Сплавы, содержащие большую долю эвтектики, например (Al) + Al_3Ni , обладают не только высокими литейными свойствами, но также хорошей технологичностью при деформационной обработке, высокими значениями прочности, пластичности и жаропрочности. Но высокая стоимость никеля и церия вынуждает искать более дешевые эвтектикообразующие элементы для разработки новых алюминиевых сплавов. Поэтому с 2013 г. были начаты систематические исследования Al–Ca-сплавов применительно к получению промышленных литейных и деформируемых композиций с улучшенным комплексом механических, физических и технологических свойств, в том числе и так называемых естественных эвтектических композитов [77–82].

2.5. Алюминиевые сплавы, легированные кальцием и упрочняемые без закалки

В системе Al–Ca образуется дисперсная эвтектика (Al) + Al_4Ca при 7,6 % Ca и температуре 617 °C [83–87]. Ее объемная доля в сплаве Al–7,6%Ca составляет ~33 об.%, что примерно в 3 раза больше, чем доля кремния в эвтектических силуминах. При этом Ca-содержащая эвтектика существенно дисперснее алюминиево-кремниевой. По дисперсности она весьма близка к эвтектике (Al) + Al_3Ni , что предполагает возможность достижения значительно улучшенного комплекса свойств у новых сплавов по сравнению с силуминами.

Для легирования алюминиевого твердого раствора экспериментальными эвтектическими композициями перспективным компонентом является скандий. Пересыщенный скандием твердый раствор образуется уже в процессе кристаллизации. Он распадается при последующем нагреве, в результате чего формируются вторичные выделения фазы Al_3Sc ($L1_2$) размером менее 10 нм [89–95]. Причем эффект дисперсионного твердения в силуминах, легированных скандием, незначителен, а в деформируемых сплавах, например системы Al–Mg, проявляется заметно сильнее [94, 95]. Поэто-

му изучение влияния добавки Sc в Al–Ca-сплавах представляет немалый интерес.

Исходя из вышесказанного, авторами [80] были изучены:

- тройная диаграмма состояния Al–Ca–Sc в области, богатой алюминием;
- формоизменение эвтектических интерметаллидов в процессе отжига;
- кинетика распада алюминиевого твердого раствора с выделением фазы Al_3Sc ;
- степень упрочнения алюминиевого твердого раствора сплава Al–7,6%Ca–0,3%Sc в сравнении со сплавами Al–7%Si–0,3%Mg и Al–0,3%Sc.

Экспериментальный сплав Al–7,6%Ca–0,3%Sc был в литом состоянии, а силумин Al–7%Si–0,3%Mg, выбранный в качестве эталона сравнения, — в состоянии максимального упрочнения (режим Т6 — нагрев при 540 °C, 6 ч, закалка в холодной воде, старение при 175 °C, 6 ч) (ГОСТ 1583-93).

Согласно данным и собственным расчетам в программе Thermo-Calc [88], в системе Al–Ca эвтектика $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_4\text{Ca}$ кристаллизуется при содержании 7,6 % Ca и температуре 617 °C (см. рис. 1). В тройной системе Al–Ca–Sc кальций снижает растворимость скандия в твердом растворе (Al) до 0,2 % (рис. 2) [80]. Однако в условиях неравновесной кристаллизации происходит сдвиг

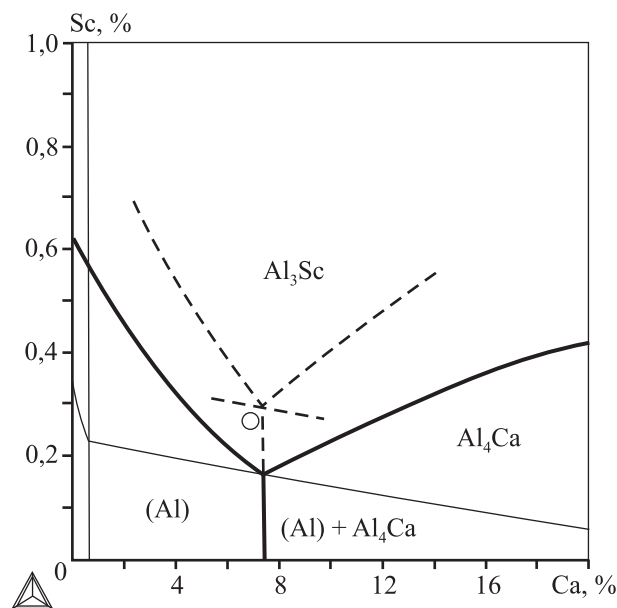


Рис. 2. Фазовая диаграмма Al–Ca–Sc в области, богатой алюминием [80, 81]

Жирные линии — границы поверхностей ликвидуса; тонкие — границы поверхностей солидуса; штриховые — сдвиг границ поверхностей ликвидуса и солидуса при неравновесной кристаллизации

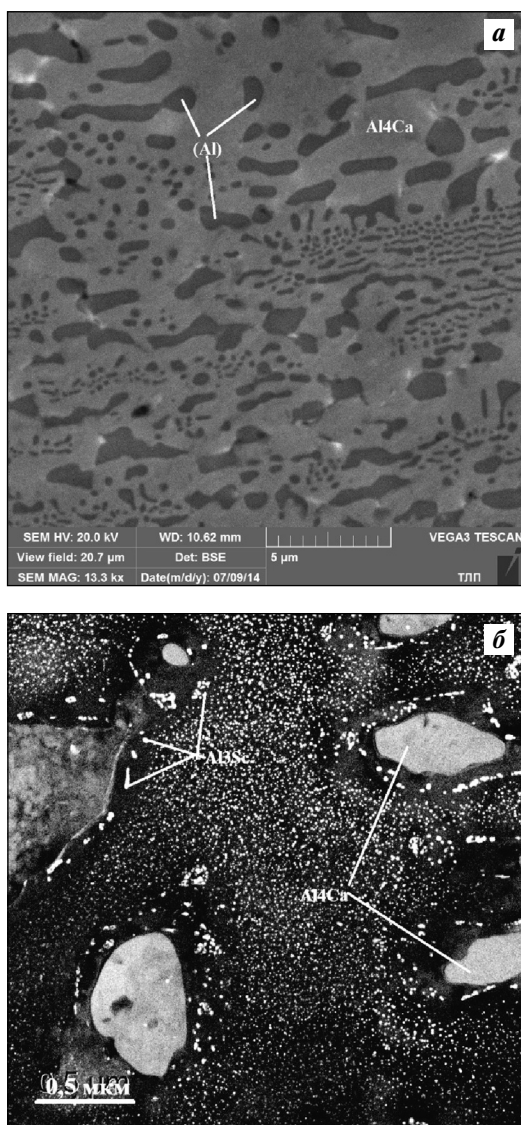


Рис. 3. Структура сплава Al–7,6%Ca в литом состоянии (а) и тонкая структура сплава Al–7,6%Ca–0,3%Sc в процессе нагрева при 300 °С (б) [80, 81]
а – эвтектика (Al) + Al₄Ca, СЭМ, ×7000; б – ПЭМ

фазовых границ (см. штриховую линию на рис. 2), поэтому для экспериментального сплава выбрана концентрация скандия 0,3 %.

Структура сплава Al–7,6%Ca в литом состоянии полностью состоит из дисперсной эвтектики (Al) + Al₄Ca (рис. 3, а). В процессе нагрева при температурах от 450 до 600 °С с интервалом 50 °С и выдержкой на каждой ступени по 3 ч происходят изменения как в строении эвтектики, так и в твердом растворе: каркас из Al₄Ca дробится на фрагменты размерами ~0,5÷2,5 мкм (начиная с $t \sim 500$ °С), затем они округляются (550 °С) и при $t = 600$ °С увеличиваются до ~3÷5 мкм (рис. 3, б). Твердость

при этом закономерно снижается с 95 до 60 НВ. Одновременно происходит распад алюминиевого твердого раствора с выделением частиц фазы Al₃Sc, размер которых в состоянии максимального упрочнения при $t = 300$ °С составляет ~5 нм, а при 450 °С увеличивается до 50 нм, что приводит к разупрочнению материала.

Размер выделений фазы Al₃Sc на границах с частицами фазы Al₄Ca значительно больше, чем внутри дендритных ячеек твердого раствора (Al) (см. рис. 3, б).

Изменение твердости в зависимости от температуры отжига является следствием двух выше-рассмотренных процессов. Сплав с кальцием достигает максимального упрочнения при $t = 300$ °С так же, как и двойной Al–Sc-сплав. Прирост твердости в них тоже примерно одинаков (рис. 4). Это позволяет сделать вывод о примерно схожем процессе формирования частиц фазы Al₃Sc. В состоянии максимального упрочнения твердость сплава с кальцием имеет то же значение, что и твердость силумина в состоянии Т6 (рис. 5).

Расчет объемных долей упрочняющих выделе-

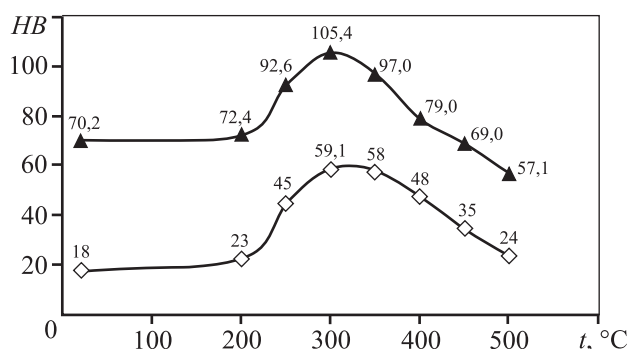


Рис. 4. Упрочнение экспериментальных сплавов Al–0,3% Sc (◊) и Al–7,6% Ca–0,3% Sc (▲) в процессе дисперсионного твердения [80, 81]

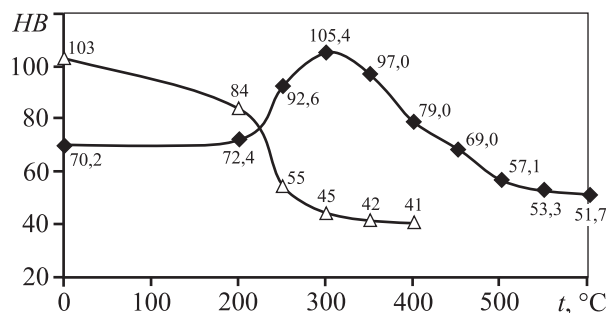


Рис. 5. Упрочнение сплава Al–7,6%Ca–0,3%Sc (◆) в сравнении с Al–7%Si–0,3%Mg (типа А356) (△) [80, 81]
Состояние Т6: нагрев при 540 °С, 6 ч, закалка в холодной воде, старение при 175 °С, 6 ч

ний в сравниваемых сплавах показывает близкие значения: $Q_v = 0,74$ об.% Al_3Sc и $0,80$ об.% Mg_2Si , что объясняет и схожие показатели твердости этих материалов (после максимального упрочнения). Однако если фаза Al_3Sc является термически стабильной до $300\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$, то для Mg_2Si нагрев свыше $200\text{ }^\circ\text{C}$ уже критичен, поскольку эта температура отвечает стадии перестаривания [96—99].

В работе [81] описано влияние четвертого компонента на морфологию Ca -содержащей эвтектики и способность (Al) в этих сплавах к дисперсионному твердению (за счет наночастиц $L1_2$). Экспериментальные сплавы содержали $0,3\%$ Sc , $4\text{--}10\%$ Ca и различные концентрации четвертого компонента (Mg , Zn , Cu , Si , Fe , Ni , Zr , Mn).

В результате проведенных исследований установлено, что добавки Mg , Zn и Cu несколько огрубляют эвтектику (Al) + Al_4Ca , а структура сплавов с добавками Si , Fe , Ni и Mn становится более дисперсной. В композициях с Si , Fe и Ni установлено наличие тройных эвтектик — более тонких, чем двойная алюминиево-кальциевая. При отжиге эвтектические интерметаллиды фрагментируют в разной степени, соответственно, уменьшается и твердость сплавов. Степень этих изменений зависит как от дисперсности интерметаллидов, так и от их состава. Например, в системе $Al\text{—}Ca\text{—}Sc\text{—}Mg$ фрагментация проходит медленно, скорее всего из-за более грубого строения эвтектики [79], а в системе $Al\text{—}Ca\text{—}Sc\text{—}Ni$ высокодисперсная тройная эвтектика требует повышения температуры сфероидизирующего отжига из-за наличия в ее составе сложной фазы Al_9NiCa [81]. Для оптимизации режимов термообработки всех экспериментальных композиций требуются дополнительные исследования.

Так же, как в двойном и тройном сплавах $Al\text{—}0,3\%Sc$ и $Al\text{—}7,6\%Ca\text{—}0,3\%Sc$, в четверных композициях скандий полностью входит в (Al) в процессе кристаллизации, а затем, при отжиге, выделяется в виде упрочняющих частиц фазы Al_3Sc ($L1_2$). Установлено, что наличие четвертого элемента практически не сказывается ни на характере зависимости твердости сплавов от температуры отжига, ни на температуре максимального упрочнения, которая составляет для всех сплавов $300\text{ }^\circ\text{C}$. Упрочнение за счет дисперсионного твердения во всех композициях достигается без операции закалки.

Таким образом, экспериментальные сплавы на основе Ca -содержащей эвтектики с добавкой Sc позволяют добиться следующих преимуществ

по сравнению с промышленными сплавами типа AA356:

- при использовании упрощенной термообработки (без закалки, типа T5) получить упрочнение, достигаемое в сплавах типа AA356 после термообработки T6;

- совместить режим упрочняющей термообработки с термостабилизацией (т.е. устойчивость к нагревам ниже температуры отжига);

- максимальные рабочие температуры деталей, полученных из экспериментальных сплавов, потенциально могут быть существенно выше, чем у сплавов типа AA356 (примерно $300\text{ }^\circ\text{C}$ против $200\text{ }^\circ\text{C}$).

2.6. Высокопрочные алюминиевые сплавы, легированные кальцием

В 2007—2008 гг. были проведены предварительные исследования алюминиевых сплавов системы $Al\text{—}Ca\text{—}Zn\text{—}Mg$, которые показали, что в этих композициях можно получить высокий эффект дисперсионного твердения после старения ($HB > 200$), а входящая в состав эвтектики фаза Al_4Ca обнаружила способность к значительной сфероидизации. На основе полученных результатов в 2013 г. был запатентован высокопрочный сплав на основе эвтектики (Al) + Al_4Ca [82].

В 2013 г. авторы работ [77, 78, 81] продолжили изучение системы $Al\text{—}Ca\text{—}Mg\text{—}Zn$, выбрав объектом исследования сплав $Al\text{—}4\%Ca\text{—}9\%Zn\text{—}3\%Mg$. Он имеет доэвтектическую структуру, а эвтектика (Al) + Al_4Ca характеризуется дисперсным строением (см. рис. 3). В микроструктуре сплава обнаружены прожилки фазы T , сформировавшиеся в процессе неравновесной кристаллизации, вероятно по реакции $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + T$. Согласно данным термического анализа температура этой реакции составляет $\sim 465\text{ }^\circ\text{C}$.

Из более ранних исследований подобных эвтектических композиций известно [71—76], что для достижения оптимального сочетания прочности и пластичности необходимо изменить морфологию литой эвтектики — получить округлые частицы интерметаллида, входящего в ее состав (размером несколько микрометров), равномерно распределенные в алюминиевой матрице, с помощью двухступенчатого отжига, в частности, для частиц Al_3Ni в сплавах на основе системы $Al\text{—}Zn\text{—}Mg\text{—}Ni$ использовать режим $450\text{ }^\circ\text{C}$, 3 ч + $540\text{ }^\circ\text{C}$, 3 ч.

Термообработку проводили по двухступенчатым режимам, температура второй стадии варь-

Таблица 3

Прочность сплава Al–3,5%Ca–10%Zn–3%Mg после горячей прокатки и термической обработки [77, 78]

Направление	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %	σ_B , МПа	δ , %
	После прокатки		После закалки		После закалки и иск. старения (Т6)	
Долевое	361	13,1	—	—	584	3,2
Поперечное	353	9,0	395	2,5	465	1,85

ровалась от 500 до 600 °С. После отжига при $t = 500$ °С частицы Al_4Ca начинают дробиться и округляться. С ростом температуры их размер увеличивается и при 550 °С достигает 5 мкм. Твердость снижается со 113 НВ (в литом состоянии) до 100 НВ.

Степень упрочнения сплава Al–4%Ca–9%Zn–3%Mg в процессе термической обработки определялась после закалки с двухступенчатым нагревом (450 °С, 3 ч + 540 °С, 3 ч) и старения. Выдержки при старении варьировались в пределах 100–240 °С с интервалом в 20 °С. Распад твердого раствора предположительно протекает так же, как в сплавах серии AA 7xxx [100–107]. Наибольшее значение твердости (153 НВ) было достигнуто после старения при 160 °С, что можно связать с максимальной плотностью вторичных выделений (вероятно, метастабильной фазы T'). После старения при более высоких температурах происходит существенное разупрочнение, что очевидно обусловлено огрублением вторичных выделений стабильной фазы T .

Поскольку, как было установлено в работе [77], значительная часть цинка находится в эвтектических Ca-содержащих включениях, его концентрация в (Al) существенно ниже, чем в сплаве. Поэтому состав последнего был скорректирован с целью получения большего пересыщения алюминиевого твердого раствора после закалки. Концентрация цинка была увеличена до 10 %. Пониженное содержание кальция должно было обеспечить чуть меньшее количество эвтектических интерметаллидов, поскольку исследовалась возможность подвергать новые сплавы горячей и холодной прокаткам.

После закалки сплава Al–3,5%Ca–10%Zn–3%Mg (450 °С, 3 ч + 520 °С, 3 ч) проводилось старение в интервале $t = 100\div 200$ °С с шагом в 20 °С и выдержкой 3 ч на каждой ступени. В данном случае максимальная твердость 200 НВ была получена при температуре старения 180 °С. Затем плоские отливки из указанного сплава с размерами

10×15×180 мм отжигались при 500 °С в течение 3 ч (для сфероидизации эвтектических интерметаллидов), а потом деформировались при температуре 450 °С [81]. Степень деформации при проходах составляла от 10 до 50 % (задаваемое расстояние между валками от 13,2 до 2,4 мм соответственно). Толщина образца экспериментального сплава после прокатки была 3,22 мм. Максимальная общая деформация составила 78,5 %. Прочностные характеристики проката исследовались на образцах, вырезанных в продольном и поперечном направлениях после термической обработки по режиму Т6: закалка 500 °С, 3 ч и искусственное старение при 170 °С, 3 ч (табл. 3, рис. 6).

Горячекатаные образцы сплава Al–3,5%Ca–10%Zn–3%Mg отжигались при температуре 400 °С в течение 1 ч, а затем подвергались холодной прокатке на электромеханических вальцах со смазочной системой ВЭМ-ЗСМ. Общая деформация в процессе холодной прокатки до разрушения составила около 65 %. Структуры холоднокатаного образца и излома показаны на рис. 7. После холодной прокатки образцы нагревались под закалку до 450 °С, выдерживались в течение 0,6 ч и охлаждались в воде. Температура старения варьировалась

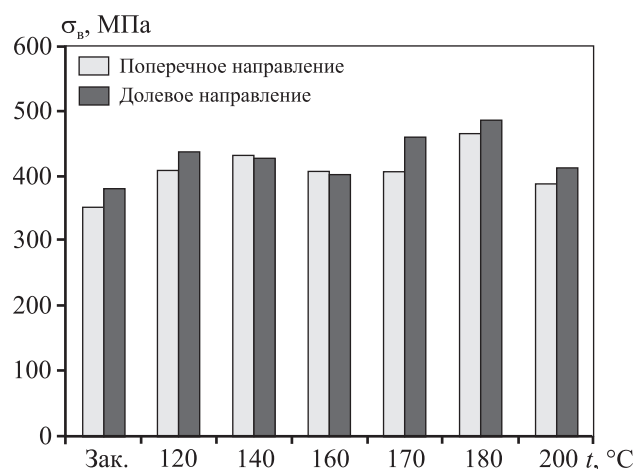
**Рис. 6.** Зависимость предела прочности сплава Al–3,5%Ca–10%Zn–3%Mg от температуры старения [77, 78]

Таблица 4

Свойства высокопрочных алюминиевых сплавов*

Сплав	Q_v , %	HB	σ_B , МПа	δ , %	Лит. источник
Al–3,5%Ca–10%Zn–3%Mg	14,2 (Al ₄ Ca)	180–200	465–584	1,85–3,2	Наст. работа
B95	—	150	540	10,0	[50]
ВАЛ12	—	175	550	3,0	[123]
АЦ6Н4	9,5 (Al ₃ Ni)	180	540	3,0	[81]

* Термообработка по режиму Т6.

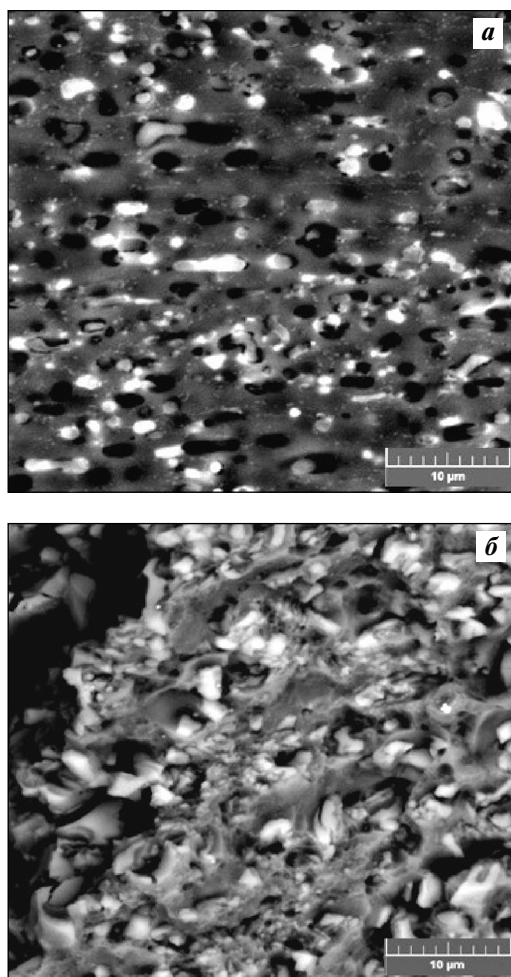


Рис. 7. Микроструктура холоднокатаного образца сплава Al–3,5%Ca–10%Zn–3%Mg (а) и структура излома (б) (СЭМ, $\times 5000$)

следующим образом: 120, 140, 160, 170, 180 и 200 °С, а время выдержки на каждой ступени составляло 3 ч.

Таким образом, сплав на основе Al–Ca-эвтектики, имеющий в своем составе около 15 % эвтектической фазы Al₄Ca (согласно расчетам в программе Thermo-Calc [88]), может подвергаться го-

рячей и холодной прокаткам с довольно высокими степенями обжатия. А после упрочняющей термообработки по режиму Т6 его прочность будет не ниже, чем у сплавов типа B95. Сравнение свойств некоторых высокопрочных алюминиевых сплавов приведено в табл. 4.

2.7. Алюминиевые сплавы типа естественных композитов, легированные кальцием

С середины 1990-х годов были разработаны высокопрочные и жаропрочные сплавы на основе Ni- и Се-содержащих эвтектик [72–75]. Суммарная доля эвтектических интерметаллидов в них составляла до 25 %. После отжига эти сплавы по структуре напоминали композиционные материалы [108–113], а также порошковые или гранулированные сплавы, в которых округлые твердые частицы интерметаллидов равномерно распределены в пластичной матрице — алюминиевом твердом растворе [114–117]. Например, в работе [81] показано, что сплав Al–12%Ce–5%Ni–0,5%Zr на основе тройной эвтектики (Al) + Al₄Ce + Al₃Ni по совокупности низко- и высокотемпературных механических свойств, а также по литейным характеристикам превосходит известные жаропрочные литейные сплавы AM5 (AL19), AK12MMgH (AL30) и АЦр1у. В этой же работе сформулированы и обоснованы основные принципы создания эвтектических сплавов типа естественных композитов. Они должны удовлетворять следующим условиям:

— сравнительно малая эвтектическая концентрация (до 15 %) эвтектикообразующего легирующего элемента при высоком объемном содержании интерметаллида (20–30 %) в эвтектическом сплаве;

— дисперсное строение эвтектической структуры и способность эвтектических интерметаллидов фрагментироваться и сфероидизироваться при сравнительно непродолжительном отжиге (поряд-

ка 3–4 ч), так как округлые частицы не создают значительных препятствий для деформирования;

— желательно, чтобы эвтектикообразующие элементы имели очень малую растворимость в алюминии для обеспечения возможности легирования твердого раствора элементами — упрочнителями алюминиевой матрицы (Cr, Ti, Mn, Sc, Zr и др.), которые обеспечивают упрочнение при дисперсионном твердении.

Всем этим требованиям удовлетворяют композиции на основе системы Al—Ca. Поэтому в работе [95] были исследованы структура и свойства (твердость) сплавов систем Al—Ca—Ni, Al—Ca—Cu, Al—Ca—Fe и Al—Ca—Si (табл. 5) в литом и отожженном состояниях, проведена оценка их деформируемости в горячем и холодном состояниях, а также определены некоторые механические и литейные свойства.

Согласно данным [87] во всех исследованных системах в области алюминиевого угла должны проходить тройные эвтектические реакции, в результате которых образуются тройные эвтектики, содержащие тройные интерметаллиды. Состав

Таблица 5

Составы экспериментальных сплавов [81]

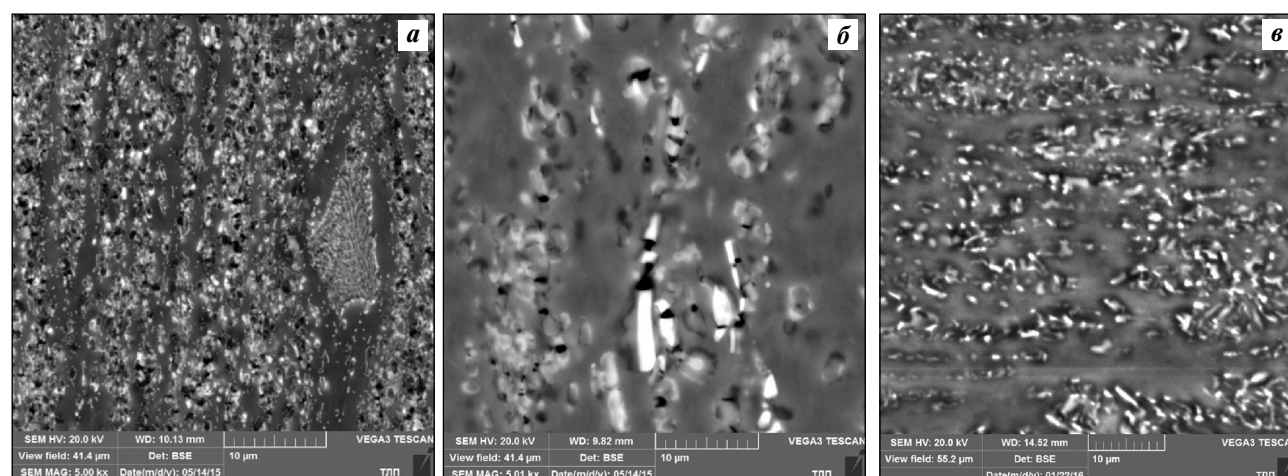
№ сплава	Ca, мас. %	X, мас. %
1	4	5 Cu
2	4	4 Ni
3	6	1 Ni
4	6	0,7 Fe
5	6	0,6 Si

последних был уточнен авторами [81]: Al_9NiCa , $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$ и $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}$.

Экспериментальные сплавы должны иметь доэвтектическую структуру (дендриты алюминиевого твердого раствора и дисперсную эвтектику), поскольку в заэвтектических сплавах хрупкие первичные интерметаллиды являются местами зарождения трещин при деформировании. Композиции выбирали на основании предыдущих исследований фазового состава и структуры Ca-содержащих сплавов [80, 81], для которых с помощью программы Thermo-Calc (база данных TTAL5) [88] были построены тройные диаграммы состояния Al—Ca—X (где X — Cu, Ni, Fe, Si) в области, богатой алюминием.

В работах, посвященных изучению литейных эвтектических сплавов [68–76], даны рекомендации по режимам сфероидизирующего отжига дисперсных эвтектик. Для сплавов на основе эвтектики (Al) + Al_4Ca оптимальным условием является отжиг при 500 °C в течение 3 ч [77]. Именно по такому режиму экспериментальные сплавы отжигались перед прокаткой. Прокатка сплавов Al—4%Ca—5%Cu и Al—4%Ca—4%Ni (1 и 2 в табл. 5) проводилась при температуре 450 °C, а Al—6%Ca—1%Ni, Al—6%Ca—0,6%Si и Al—6%Ca—0,7%Fe (сплавы 3–5) прокатывалась при 400 °C, поскольку структура последних более дисперсна и однородна. Процессы сфероидизации эвтектических интерметаллидов в них прошли более полно, чем в первых двух. Микроструктура проката представлена на рис. 8.

Из прокатанных полос вырезались образцы в продольном и поперечном направлениях для испытаний на растяжение. Результаты прокатки и

Рис. 8. Микроструктура образцов после горячей прокатки (СЭМ, $\times 5000$)

a — Al—4Ca—5Cu; *б* — Al—4Ca—4Ni; *в* — Al—6Ca—0,6Si

Таблица 6

Результаты прокатки и механические свойства образцов экспериментальных сплавов

№ сплава	Состав, мас. %	ϵ , %	Механические свойства после прокатки				Литейные свойства
			HV	σ_B^* , МПа		δ , %	α^{**} , мм
				Попер.	Прод.		
1	Al–4Ca–5Cu	79,6	64,0±1,7	—	—	—	—
2	Al–4Ca–4Ni	78,5	66,5±2,9	212	248	2,5–3,8	—
3	Al–6Ca–1Ni	48	76,2±1,2	276	289	6,7–4,6	310
4	Al–6Ca–0,7Fe	82	77,8±1,4	252	267	5,3–9,7	290
5	Al–6Ca–0,6Si	49	71,8±2,0	184	230	2,4–3,2	275

* Первое значение σ_B — поперечные образцы, второе — продольные.
 ** Жидкотекучесть (α) — длина дуги U-образной формы.

механические свойства сплавов представлены в табл. 6.

По наличию небольшого деформационного упрочнения (значения твердости после деформации увеличились) можно судить о том, что структура проката не рекристаллизованная. На наш взгляд, на деформируемость экспериментальных композиций могут влиять следующие структурные факторы: размер, степень сфероидизации и объемная доля эвтектических интерметаллидов. В сплавах 1 и 2 структура менее дисперсна, сфероидизация прошла не полностью. Доля эвтектических интерметаллидов Al_4Ca в образцах с 4 % Ca составила около 15 % (расчет с помощью ThermoCalc), а в сплавах с 6 % Ca — 20 %. Помимо структурных факторов на деформируемость влияют технологические параметры — температура сфероидизирующего отжига (от нее зависит степень округлости частиц) и температура горячей прокатки. Для определения влияния каждой из них необходимо проводить дополнительные эксперименты. А по результатам настоящего исследования можно сказать, что все эвтектические сплавы хорошо деформируются, особенно композиция Al–6%Ca–0,7%Fe.

Кроме того, исследовали литейные свойства сплавов 2–5 оптимального состава и с наиболее дисперсной структурой в сравнении с модельной композицией Al–7%Si — основой наиболее широко используемого силумина. Результаты исследования жидкотекучести экспериментальных сплавов представлены в табл. 6. Сплав Al–7%Si (в таблице не указан) в условиях данного эксперимента заполнил пробу на 295 мм, что вполне соответствует

уровню жидкотекучести экспериментальных композиций.

В настоящее время ведутся исследования сплавов типа естественных композитов, совместно легированных кальцием и редкоземельными элементами, такими как Ce, La, Pr и др. Все они могут быть дополнительно упрочнены добавками циркония и скандия за счет дисперсионного твердения без использования операции закалки [118–123].

Заключение

Таким образом, показано, насколько разнообразно и неоднозначно воздействие добавок кальция на сплавы разных металлов. Кальций начинали использовать в виде малых модифицирующих и легирующих добавок в сплавах тяжелых металлов, таких, как железо, медь, свинец, а в настоящее время его в достаточно больших количествах (до нескольких процентов) добавляют в легкие сплавы на основе алюминия и магния. Влияние кальция во многом обусловлено строением соответствующих диаграмм состояния.

По мнению автора этой публикации, кальций особенно перспективен в качестве легирующего элемента легких металлов, поскольку позволяет улучшить комплекс их эксплуатационных свойств, дополнительно снизить вес и обеспечить защиту от коррозии. При этом стоимость сплавов остается низкой не только из-за невысокой цены самого кальция, но и из-за возможности производства полуфабрикатов при помощи обычных традиционных технологий (литья и деформационной обработки). Быстрому развитию алюминиевых и

магниевого сплава с кальцием содействуют новые расчетные и экспериментальные методы построения многокомпонентных диаграмм состояния.

Работа проведена при поддержке гранта РНФ 14-19-00632-П.

Автор благодарит своего научного консультанта, проф., докт. техн. наук Н.А. Белова за ценные советы при написании статьи и рекомендации по ее оформлению.

Литература/References

1. Цегельник Э. Из него строили Великую китайскую стену. *Атомная стратегия*. 2005. No. 19. С. 27–30; Tsegelnik E. Iz nego stroili Velikuyu kitayskuyu stenu [From it built the Great Wall of China]. *Atomnaya strategiya*. 2005. No.19. P. 27–30.
2. Доронин Н.А. Металлургия кальция. М.: Атомиздат, 1959; Doronin N.A. Metallurgiya kal'tsiya [Metallurgy of calcium]. Moscow: Atomizdat, 1959.
3. Mantell C.L., Hardy C. Calcium: its metallurgy and technology: Mater. 66-th General Meeting. New York, 1934.
4. Доронин Н.А. Кальций. М.: Госатомиздат, 1962; Doronin N.A. Kal'tsii [Calcium]. Moscow: Gosatomizdat, 1962.
5. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов: Справочник. М.: Металлургия, 1986; Drits M.E., Zusman L.L. Splavy shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh metallov: Spravochnik [Alloys of alkali and alkaline-earth metals: Directory]. Moscow: Metallurgiya, 1986.
6. Shaw A., Tian L., Russell A. Tensile properties of high-purity Ca metal. *British J. Appl. Sci. Technol.* 2016. Vol. 15(6). P. 1–6.
7. Гуляев А.П. Металловедение. М.: Металлургия, 1986; Gulyaev A.P. Metallovedenie [Metal science]. Moscow: Metallurgiya, 1986.
8. Зиновьев Ю.А., Колпаков А.А., Кузнецов С.В., Швецов В.Д., Белявский Г.И. Влияние модифицирующих добавок на образование графита в высокопрочном чугуна и усадочные дефекты в отливках. *Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева*. 2015. No. 02 (109); Zinov'ev Yu.A., Kolpakov A.A., Kuznetsov S.V., Shvetsov V.D., Belyavskii G.I. Vliyanie modifitsiruyushchikh dobavok na obrazovanie grafita v vysokoprochnom chugune i usadochnye defekty v otlivkakh [The effect of modifying additives on the formation of graphite in high-strength cast iron and shrinkage defects in castings]. *Trudy Nizhegorodskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. R.E. Alekseeva*. 2015. No. 02 (109).
9. Давыдов С.В., Панов А.Г. Тенденции развития модификаторов для чугуна и стали. *Заготовит. пр-ва в машиностроении*. 2007. No. 1. С. 3–11; Davydov S.V., Panov A.G. Tendentsii razvitiya modifikatorov dlya chuguna i stali [Trends in the development of modifiers for iron and steel]. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroyeni*. 2007. No. 1. P. 3–11.
10. Бор, кальций, ниобий, цирконий в чугуне и стали. Пер. с англ. Под ред. Винарова С.М. М.: Металлургиздат, 1961; Vinarov S.M. (Ed.) Bor, kal'tsii, niobii, tsirkonii v chugune i stali [Boron, calcium, niobium, zirconium in cast iron and steel]. Moscow: Metallurgizdat, 1961.
11. Свяхин А.А., Крушке Э., Свяхин А.Г. Применение карбида кальция при выплавке низкоуглеродистой стали. *Металлург*. 2004. No. 11. С. 43–45; Svyazhin A.A., Krushke E., Svyazhin A.G. Primenenie karbida kal'tsiya pri vyplavke nizkouglerodistoi stali [Application of calcium carbide in low-carbon steel smelting]. *Metallurg*. 2004. No. 11. P. 43–45.
12. Архаров В.И. Теория микролегирования сплавов. М.: Металлургия, 1975; Arkharov V.I. Teoriya mikrolegirovaniya splavov [Theory of microalloying of alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1975.
13. Голубцов В.А., Мизин В.Г., Кадарметов А.Х. Повышение качества стали с использованием способов микролегирования, модифицирования и инокулирования. *Бюлл. НТИ ЧМ*. 1990. No. 2. С. 19–23; Golubtsov V.A., Mizin V.G., Kadarmetov A.Kh. Povyshenie kachestva stali s ispol'zovaniem sposobov mikrolegirovaniya, modifitsirovaniya i inokulirovaniya [Improving the quality of steel using microalloying, modifying and inoculating methods]. *Byulleten' NTI ChM*. 1990. No. 2. P. 19–23.
14. Дюдкин Д.А. Особенности комплексного воздействия кальция на свойства жидкой и твердой стали. *Сталь*. 1999. No. 1. С. 20–25; Dyudkin D.A. Osobennosti kompleksnogo vozdeistviya kal'tsiya na svoistva zhidkoi i tverdoi stali [Features of the complex effect of calcium on the properties of liquid and solid steel]. *Stal*. 1999. No. 1. P. 20–25.
15. Санбонги К. Регулирование формы сульфидов в стали с помощью редкоземельных металлов или кальция. *Тэцу то хаганэ*. 1978. Т. 64. No. 1. С. 145–154; Sanbon-gi K. Regulirovanie formy sul'fidov v stali s pomoshch'yu redkozemel'nykh metallov ili kal'tsiya [Regulation of the shape of sulphides in steel using rare earth metals or calcium]. *Tetsu to khagane*. 1978. Vol. 64. No. 1. P. 145–154.
16. Хайда О. Оптимизация морфологического контроля сульфидов в крупногабаритных слитках за счет обработки расплавленной стали кальцием и редкоземельными элементами. *Тэцу то хаганэ*. 1978. Т. 64. No. 10. С. 48–57; Khaida O. Optimizatsiya morfologicheskogo kontrolya sul'fidov v krupnogabaritnykh slitkakh za schet obrabotki rasplavlennoi stali kal'tsiem i redkozemel'nymi elementami [Optimization of morphological

- control of sulphides in large ingots due to the treatment of molten steel with calcium and rare earth elements]. *Tetsu to khagane*. 1978. Vol. 64. No. 10. P. 48–57.
17. Lu D.-Z., Irons G.A., Lu W.-K. Kinetics and mechanisms of calcium absorption and inclusion modification of steel. In: *Proc. Scaninject VI* (Luleå, Sweden, 2–4 June, 1992). P. 239–263.
 18. Zhang L., Thomas B.G. Literature review: inclusions in steel ingot casting. *Metall. Mater. Trans. B*. 2006. Vol. 37B. No. 5. P. 733–761.
 19. Holappa L., Lind M., Liukkonen M., Hamalainen M. Thermodynamic examination of inclusion modification and precipitation from calcium treatment to solidified steel. *Ironmaking and Steelmaking*. 2003. Vol. 30. P. 111–115.
 20. Herrera M., Castro F., Castro M., Mendez M., Solis H. Modification of Al_2O_3 inclusions in medium carbon aluminum steels by AlCaFe additions. *Ironmaking and Steelmaking*. 2006. Vol. 33(151). P. 33–35.
 21. Pires C.S.S., Garcia A. Modification of oxide inclusions present in aluminum-killed low carbon steel by addition of calcium. *Metal. Mater.* 2004. Vol. 57. P. 183–189.
 22. Строгонов Г.Б., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. М.: Металлургия, 1977; Stroganov G.B., Rotenberg V.A. Gershman G.B. Splavy alyuminiya s kremniem [Alloys of aluminum with silicon]. Moscow: Metallurgiya, 1977.
 23. Слетова Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П., Розум В.А., Панасюгин А.С. Термодинамическое моделирование химических реакций карбоната кальция в расплаве алюминия. *Литейщик России*. 2013. No. 4. С. 31–35; Sletova N.V., Chaikin V.A., Zadrutskii S.P., Rozum V.A., Panasyugin A.S. Termodinamicheskoe modelirovanie khimicheskikh reaktsii karbonata kal'tsiya v rasplave alyuminiya [Thermodynamic modeling of chemical reactions of calcium carbonate in aluminum melt]. *Liteishchik Rossii*. 2013. No. 4. P. 31–35.
 24. Новиков И.И., Золоторевский В.С., Портной В.К., Белов Н.А., Ливанов Д.В., Медведева С.В., Аксенов А.А., Евсеев Ю.В. Металловедение: Учебник. В 2-х т. Т. 2. Термическая обработка. Сплавы. М.: МИСиС, 2009; Novikov I.I., Zolotarevskii V.S., Portnoi V.K., Belov N.A., Livanov D.V., Medvedeva S.V., Aksenov A.A., Evseev Yu.V. Metallovedenie: Uchebnik. T. 2. Termicheskaya obrabotka. Splavy [Metal science: Textbook. Vol. 2. Heat treatment. Alloys]. Moscow: MISIS, 2009.
 25. Русин А., Хегай Л., Токарчук С. Свинцовые сплавы для современных аккумуляторов. Теория и практика. Владивосток: Дальнаука, 2008; Rusin A., Hegaj L., Tokarchuk S. Svintsovyye splavy dlya sovremennykh akkumulyatorov. Teoriya i praktika [Lead alloys for advanced batteries. Theory and practice]. Vladivostok: Dal'nauka, 2008.
 26. Prengaman R.D. Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing. *J. Power Sources*. 2001. Vol. 95. P. 224–233.
 27. Портной К.И., Лебедев А.А. Магниево-алюминиевые сплавы (свойства и технология): Справочник. М.: Металлургиздат, 1952; Portnoi K.I., Lebedev A.A. Magnievye splavy (svoystva i tekhnologiya): Spravochnik [Magnesium alloys (properties and technology): Directory]. Moscow: Metallurgizdat, 1952.
 28. Колтыгин А.В. Улучшение свойств литейных магниевых сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn. Тр. 2-й Междунар. науч.-практ. конф. «Современные материалы и технологии в машиностроении». М.: МИСиС, 2011. С. 54–55; Koltygin A.V. Uluchshenie svoystv liteinykh magnievyykh splavov sistemy Mg–Al–Zn–Mn [Improvement of the properties of magnesium alloys found in the Mg–Al–Zn–Mn system]. In: *Trudy 2 Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii «Sovremennyye materialy i tekhnologii v mashinostroyeni»* [Works of the 2nd International scientific and practical conference «Modern Materials and Technologies in Mechanical Engineering»]. Moscow: MISIS, 2011. P. 54–55.
 29. Polmear I.J. Light metals: From traditional alloys to nanocrystals. 4-rd ed. Butterworth-Heinemann: Elsevier, 2006.
 30. Trojanová Z., Palček P., Lukáč P., Drozd Z. Chapter 1. Influence of solute atoms on deformation behaviour of selected magnesium alloys. In: *Materials Science «Metals and Nonmetals»*. F. Czerwinski (Ed.). 2014. Vol. 5. P. 3–47.
 31. Nie J.F. Magnesium alloys. *Scripta Mater.* 2003. Vol. 48. P. 981–984.
 32. Wadsworth J., Ruano O.A., Sherby O.D. Denuded zones, diffusional creep, and grain boundary sliding. *Metall. Mater. Trans. A*. 2002. Vol. 33A. P. 219–229.
 33. Aljarrah M., Medraj M. Thermodynamic modelling of the Mg–Ca, Mg–Sr, Ca–Sr and Mg–Ca–Sr systems using the modified quasichemical model. *Calphad*. 2008. Vol. 32. P. 240–251.
 34. Aljarrah M., Medraj M., Wanga X., Essadiqi E., Muntasar A., Denes G. Experimental investigation of the Mg–Al–Ca system. *J. Alloys and Compounds*. 2007. Vol. 436. P. 131–141.
 35. Suzuki A., Saddock N.D., Jones J.W., Pollock T.M. Solidification paths and eutectic intermetallic phases in Mg–Al–Ca ternary alloys. *Acta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 2823–2834.
 36. Рохлин Л.Л., Никитина Н.И. Влияние кальция на свойства сплавов системы Mg–Al. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2003. No. 5. С. 14–17; Rokhlin L.L., Nikitina N.I. Vliyanie kal'tsiya na svoystva splavov sistemy Mg–Al [Effect of calcium on the properties of alloys of the Mg–Al system]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 2003. No. 5. P. 14–17.

37. Xu S.W., Oh-ishi K., Kamado S., Uchida F., Homma T., Hono K. High-strength extruded Mg—Al—Ca—Mn alloy. *Scripta Mater.* 2011. Vol. 65. P. 269—272.
38. Kim W.J., Lee Y.G. High-strength Mg—Al—Ca alloy with ultrafine grain size sensitive to strain rate. *Mater. Sci. Eng.* 2011. Vol. 528. P. 2062—2066.
39. Olivier B. The influence of Ca-additions on the mechanical properties of T300-Cfibre/MG(Al) metal matrix composites. In: *Magnesium Alloys and their Applications*. Kainer K.U. (Ed.). Weinheim: Wiley-VCH, 2000. P. 215—220.
40. Pekguleryuz M. Creep Resistance in Mg—Al—Ca casting alloys. *Magnesium Technol.* 2000. Vol. 3. P. 279—284.
41. 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. Vol. 2. P. 682—694.
42. Koray O., Zhong Y., Liu Z.K. and Luo A. Computational thermodynamics and experimental investigation of the Mg—Al—Ca—Sr alloys. *Proc. Miner., Metal. Mater. Soc. (TMS)*. 2002. Vol. 17-21. P. 69—73.
43. Xue-Nan Gu, Yu-Feng Zheng. A review on magnesium alloys as biodegradable materials. *Front. Mater. Sci. China*. 2010. Vol. 4. P. 111—115.
44. Rosemann P., Schmidt J., Heyn A. Short and long term degradation behaviour of Mg—1Ca magnesium alloys and protective coatings based on plasma chemical oxidation and biodegradable polymer coating in synthetic body fluid. *Mater. and Corrosion*. 2013. Vol. 64. No. 8. P. 714—722.
45. Berglund I.S., Brar H.S., Dolgova N., Acharya A.P., Kesselowsky B.G., Sarntinoranont M., Manuel M.V. Synthesis and characterization of Mg—Ca—Sr alloys for biodegradable orthopedic implant applications. *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.* 2012. Vol. 100B. No. 6. P. 1524—1534.
46. Rosalbino F., De Negri S., Saccone A., Angelini E., Delfino S. Bio-corrosion characterization of Mg—Zn—X (X = Ca, Mn, Si) alloys for biomedical applications. *J. Mater. Sci.: Materials in Medicine*. 2010. Vol. 21. No. 4. P. 1091—1098.
47. Bakhsheshi Rad H.R., Hamzah E., Lotfabadi A.F., Daroonparvar V., Yajid M.A.M., Islam M.M. Micro-structure and bio-corrosion behavior of Mg—Zn and Mg—Zn—Ca alloys for biomedical applications. *Mater. and Corrosion*. 2014. Vol. 65. No. 12. P. 1178—1187.
48. Zhang B., Hou Y., Wang X., Wang Y., Geng L. Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg—Zn—Ca biomedical alloys with different compositions. *Mater. Sci. Eng.: C*. 2011. Vol. 31. No. 8. P. 1667—1673.
49. Hofstetter J., Becker M., Martinelli E., Weinberg A.M., Mingler B., Kilian H., Pogatscher S., Uggowitzer P.J., Löffler J.F. High-strength low-alloy (HSLA) Mg—Zn—Ca alloys with excellent biodegradation performance. *JOM*. 2014. Vol. 66. No. 4. P. 566—572.
50. Hatch J.E. (Ed.). Aluminum: properties and physical metallurgy. Ohio: ASM, 1984.
51. Altenpohl D.G. Aluminum: technology, applications, and environment. The Aluminum Association Inc. and TMS, 1998.
52. Epstein S.G. (Ed.) Aluminum and its alloys. The Aluminum Association Inc., 1994.
53. King F. Aluminum and its alloys. Ellis Horwood Ltd., 1987.
54. Piatti G., Pellegrini G., Trippodo D. The tensile properties of a new superplastic alluminum alloy: Al—Al₄Ca eutectic. *J. Mater. Sci.* 1976. Vol. 1. P. 168—190.
55. Moore D.M., Morris L.R. Superplastic aluminium alloy products and method of preparation: Pat. 1580281 (UK). 1978.
56. Moore D.M., Morris L.R. A new superplastic aluminum sheet alloy. *Mater. Sci. Eng.* 1980. Vol. 43. No. 1. P. 85—92.
57. Ильенко В.М. Сверхпластичность эвтектических сплавов на основе системы алюминий-кальций и разработка материалов для сверхпластической формовки: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 1985; Il'enko V.M. Sverkhplastichnost' evtekticheskikh spлавov na osnove sistemy alyuminii-kal'tsii i razrabotka materialov dlya sverkhplasticheskoi formovki [Superplasticity of eutectic alloys based on the aluminum-calcium system and development of materials for superplastic forming]: Diss. of PhD. Moscow: MISIS, 1985.
58. Swaminathan K., Padmanabhan K. A. Tensile flow and fracture behaviour of a superplastic Al—Ca—Zn alloy. *J. Mater. Sci.* 1990. Vol. 25. No. 11. P. 4579—4586.
59. Perez-Prado M.T., Cristina M.C., Ruano O. A., Gonza G. Microstructural evolution of annealed Al—5%Ca—5% Zn sheet alloy. *J. Mater. Sci.* 1997. Vol. 32. P. 1313—1318.
60. Kono N., Tsuchida Y., Muromachi S., Watanabe H. Study of the AlCaZn ternary phase diagram. *Light Metals*. 1985. Vol. 35. P. 574—580.
61. Russell A.M., Chumbley L.S., Tian Y. Structure-property relationships in an Al matrix Ca nanofilamentary composite conductor with potential application in high-voltage power transmission. *Adv. Eng. Mater.* 2000. Vol. 2. P. 11—22.
62. Shaw A., Tian L., Russell A.M. Tensile properties of high-purity Ca metal. *British J. Appl. Sci. Technol.* 2016. Vol. 15. No. 6. P. 1—6.
63. Sakata M., Nakamoto Y., Shimizu K., Matsuoka T., Ohishi Y. Superconducting state of Ca-VII below a critical temperature of 29 K at a pressure of 216 GPa. *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 83. P. 220—512.
64. Tian L., Kim H., Anderson I., Russell A. The microstructure-strength relationship in a deformation processed Al—Ca composite. *Mater. Sci. Eng.* 2013. Vol. 570. P. 106—113.
65. Tian L., Anderson I., Riedemann T., Russell A., Kim H. Prospects for novel deformation processed Al/Ca composite conductors for overhead high voltage direct current (HVDC) power transmission. *Electr. Pow. Syst. Res.* 2013. Vol. 105. P. 105—114.

66. Kim H. Al—Ca and Al—Fe metal-metal composite strength, conductivity, and microstructure relationships: PhD thesis submitted to Iowa State University. Ames. 2011. P. 1—95.
67. Zolotarevskiy V.S., Belov N.A., Glazoff M.V. Casting aluminum alloys. Amsterdam: Elsevier, 2007.
68. Belov N.A., Alabin A.N., Eskin D.G. Improving the properties of cold rolled Al—6%Ni sheets by alloying and heat treatment. *Scripta Mater.* 2004. Vol. 50. No. 1. P. 89—94.
69. Ratke L., Alkemper J. Ordering of the fibrous eutectic microstructure of Al—Al₃Ni due to accelerated solidification conditions. *Acta Mater.* 2000. Vol. 48. P. 1939—1948.
70. Li Xi, Fautrelle Yves, Ren Zhongming, Zhang Yudong, Esling Claude. Effect of a high magnetic field on the Al—Al₃Ni fiber eutectic during directional solidification. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. P. 2430—2441.
71. Belov N.A., Zolotarevskij V.S. The effect of nickel on the structure, mechanical and casting properties of aluminium alloy of 7075 type. *Mater. Sci. Forum.* 2002. Vol. 396-402. P. 935—940.
72. Belov N.A., Naumova E.A., Eskin D.G. Casting alloys of the Al—Ce—Ni system: microstructural approach to alloy design. *Mater. Sci. Eng. A.* 1999. Vol. 271. P. 134—142.
73. Goto S., Kim B., Park H., Belov N.A., Zolotarevskij V.S., Aso S., Komatsu Y. Application of eutectics to development of high strength cast aluminum alloys. *J. Soci. Mater. Eng. Res. Japan.* 2002. Vol. 15. No. 2. P. 66—73.
74. Belov N.A., Khvan A.V. The ternary Al—Ce—Cu phase diagram in the aluminum-rich corner. *Acta Mater.* 2007. Vol. 55. P. 5473—5782.
75. Belov N.A., Khvan A.V., Alabin A.N. Microstructure and phase composition of Al—Ce—Cu alloys in the Al-rich corner. *Mater. Sci. Forum.* 2006. Vol. 519-521. P. 395—400.
76. Belov N.A. Principles of optimising the structure of creep-resisting casting aluminium alloys using transition metals. *J. Adv. Mater.* 1994. Vol. 1. No. 4. P. 321—329.
77. Naumova E.A., Belov N.A., Bazlova T.A. Effect of heat treatment on structure and strengthening of cast eutectic aluminum alloy Al₉Zn₄Ca₃Mg. *Metal Sci. Heat Treatment.* 2015. Vol. 57. P. 1—7.
78. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K. Effect of calcium on structure, phase composition and hardening of Al—Zn—Mg alloys containing up to 12 wt.%Zn. *Mater. Res.* 2015. Vol. 18. No. 6. P. 1384—1391.
79. Belov N.A., Naumova E.A., Bazlova T.A., Alekseeva E.V. Structure, phase composition, and strengthening of cast Al—Ca—Mg—Sc alloys. *Phys. Metal. Metallograp.* 2016. Vol. 117. No. 2. P. 199—205.
80. Belov N.A., Naumova E.A., Alabin A.N., Matveeva I.A. Effect of scandium on structure and hardening of Al—Ca eutectic alloys. *J. Alloys and Compnd.* 2015. Vol. 646. P. 741—747.
81. Белов Н.А., Наумова Е.А., Акопян Т.К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: Руда и металлы, 2016; Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K. Evtecticheskie splavy na osnove alyuminiya: novye sistemy legirovaniya [Eutectic alloys based on aluminum: new alloying systems], Moscow: Ruda i metally, 2016.
82. Белов Н.А. Высокопрочный сплав на основе алюминия с добавкой кальция: Пат. 2478132 (РФ). 2013; Belov N.A. Vysokoprochnyi splav na osnove alyuminiya s dobavkoi kal'tsiya [High-strength aluminum-based alloy with calcium supplement]: Pat. 2478132 (RF). 2013.
83. Kevorkov D., Schmid-Fetzer R. The Al—Ca system. Pt. 1: Experimental investigation of phase equilibria and crystal structures. *Z. Metallkd.* 2001. Bd. 92. No. 8. S. 946—952.
84. Kevorkov D., Schmid-Fetzer R., Pisch A., Hodaj F., Colinet C. The Al—Ca system. Pt. 2: Calorimetric measurements and thermodynamic assessment. *Z. Metallkd.* 2001. Bd. 92. No. 8. S. 953—958.
85. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: В 2 т. Пер. с англ. М.: Металлургиздат, 1962. Т. 1; Hansen M., Anderko K. Struktury dvoynykh splavov: v dvukh tomakh [The structures of binary alloys]. 1962. Vol. 1.
86. Mondolfo L.F. Aluminum alloys: Structure and properties. London/Boston: Butterworths, 1976.
87. Petzow G., Effenberg G. (Eds.) Ternary alloys: A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams. Wiley-VCH, 1990. Vol. 3.
88. Information on www.thermocalc.com (accessed: 05.10.2017).
89. Toropova L.S., Eskin D.G., Kharakterova M.L., Dobatkina T.V. Advanced aluminum alloys containing scandium: structure and properties. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publ., 1998.
90. Øyset R., Ryum N. Scandium in aluminum alloys. *Int. Mater. Rev.* 2005. Vol. 50. P. 19—44.
91. Marquis E.A., Seidman D.N. Nanoscale structural evolution of Al₃Sc precipitates in Al (Sc) alloys. *Acta Mater.* 2001. Vol. 49. P. 1909—1919.
92. Costa S., Puga H., Barbosa J., Pinto A.M.P. The effect of Sc additions on the microstructure and age hardening behaviour of as cast Al—Sc alloys. *Mater. and Design.* 2012. Vol. 42. P. 347—352.
93. Van Dalen M.E., Gyger T., Dunand D.C., Seidman D.N. Effects of Yb and Zr microalloying additions on the microstructure and mechanical properties of dilute Al—Sc alloys. *Acta Mater.* 2011. Vol. 59. P. 7615—7626.
94. Filatov Yu.A. Deformable Al—Mg—Sc alloys and possible regions of their application. *J. Adv. Mater.* 1995. Vol. 5. P. 386—390.
95. Filatov Yu.A., Yelagin V.I., Zakharov V.V. New Al—Mg—Sc alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2000. Vol. 280. P. 97—101.
96. Yu-Chih Tzeng, Chih-Ting Wu, Hui-Yun Bor, Jain-Long Horng, Mu-Lin Tsai, Sheng-Long Lee. Effects of scandium

- addition on iron-bearing phases and tensile properties of Al–7Si–0,6Mg alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. Vol. 593. P. 103–110.
97. Bao Li, Hongwei Wang, Jinchuan Jie, Zunjie Wei. Effects of yttrium and heat treatment on the microstructure and tensile properties of Al–7,5Si–0,5Mg alloy. *Mater. and Design*. 2011. Vol. 32. P. 1617–1622.
 98. Abdulwahab I.A., Madugu S.A., Yaro S.B., Hassan A.P., Popoola I. Effects of multiple-step thermal ageing treatment on the hardness characteristics of A356.0-type Al–Si–Mg alloy. *Mater. and Design*. 2011. Vol. 32. P. 1159–1166.
 99. Hengcheng Liao, Yuna Wu, Ke Ding. Hardening response and precipitation behavior of Al–7%Si–0,3%Mg alloy in a pre-ageing process. *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. Vol. 560. P. 811–816.
 100. Marlaud T., Deschamps A., Bley F., Lefebvre W., Baroux B. Evolution of precipitate microstructures during the retrogression and re-ageing heat treatment of an Al–Zn–Mg–Cu alloy. *Acta Mater*. 2010. Vol. 58. P. 4814–4826.
 101. Marlaud T., Deschamps A., Bley F., Lefebvre W., Baroux B. An influence of alloy composition and heat treatment on precipitate composition in Al–Zn–Mg–Cu alloys. *Acta Mater*. 2010. Vol. 58. P. 248–260.
 102. Du Z.W., Sun Z.M., Shao B.L., Zhou T.T., Chen C.Q. Quantitative evaluation of precipitates in an Al–Zn–Mg–Cu alloy after isothermal aging. *Mater. Characterization*. 2006. Vol. 56. P. 121–128.
 103. Junzhou Chen, Liang Zhen, Shoujie Yang, Wenzhu Shao Dai. Investigation of precipitation behavior and related hardening in AA 7055 aluminum alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2009. Vol. 500. P. 34–42.
 104. Starink M.J., Wang S.C. A model for the yield strength of overaged Al–Zn–Mg–Cu alloys. *Acta Mater*. 2003. Vol. 51. P. 5131–5150.
 105. Marlaud T., Deschamps A., Bley F., Lefebvre W., Baroux B. Influence of alloy composition and heat treatment on precipitate composition in Al–Zn–Mg–Cu alloys. *Acta Mater*. 2010. Vol. 58. P. 248–260.
 106. Senkov O.N., Shagiev M.R., Senkova S.V., Miracle D.B. Precipitation of Al₃(Sc,Zr) particles in an Al–Zn–Mg–Cu–Sc–Zr alloy during conventional solution heat treatment and its effect on tensile properties. *Acta Mater*. 2008. Vol. 56. P. 3723–3738.
 107. Yanxia Li, Ping Li, Gang Zhao, Xiaotao Liu, Jianzhong Cui. The constituents in Al–10Zn–2.5Mg–2.5Cu aluminum alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2005. Vol. 397. P. 204–208.
 108. Webster D., Wald C., Cremens W. S. Mechanical properties and microstructure of argon atomized aluminum-lithium powder metallurgy alloys. *Metall. Mater. Trans. A*. 1981. Vol. 12. No. 8. P. 1495–1502.
 109. Gilman P.S., Nix W.D. The structure and properties of aluminum alloys produced by mechanical alloying powder processing and resultant powder structures. *Metall. Mater. Trans. A*. 1981. Vol. 12A. P. 813–824.
 110. Millan P.P. Applications of high-temperature powder metal aluminum alloys to small gas turbines. *J. Metals*. 1983. Vol. 35. No. 3. P. 76–81.
 111. Prasad S.D., Krishna R.A. Production and mechanical properties of A356.2/RHA. Composites. *Int. J. Adv. Sci. Technol*. 2011. Vol. 33. P. 51–58.
 112. Mizuuchi K., Takeuchi T., Fukusumi M., Sugioka M., Nagai H. Effect of processing condition on the properties of Al/Al₃Ti composites produced by LCCS process. *J. Japan Inst. of Metals*. 1998. Vol. 62. No. 10. P. 893–898.
 113. Tham L.M., Gupta M., Cheng L. Effect of limited matrix-reinforcement interfacial reactions on enhancing the mechanical properties of aluminum-silicon carbide composites. *Acta Mater*. 2001. Vol. 49. No. 16. P. 3243–3253.
 114. Konkevich V.Yu. Granulated aluminum alloys for aircraft application welded structure. *Welding in World*. 1994. Vol. 33. No. 6. P. 430–432.
 115. Jones H. Development in aluminum alloys by solidification at higher cooling rates. *Aluminum*. 1978. Vol. 4. P. 274–288.
 116. Adkins N.J.E., Saunders N., Tsakiropoulos P. Rapid solidification of peritectic aluminum alloys. *Mater. Sci. Eng*. 1988. Vol. 98. P. 217–219.
 117. Bose S. K., Kumar R. Structure of rapidly solidified aluminium-silicon alloys. *J. Mater. Sci*. 1973. Vol. 8. No. 12. P. 1795–1799.
 118. Belov N.A. Aluminium casting alloys with high content of zirconium. *Mater. Sci. Forum*. 1996. Vol. 217–222. P. 293–298.
 119. Belov N.A., Alabin A.N., Eskin D.G., Istomin-Kastrovskiy V.V. Optimization of hardening of Al–Zr–Sc casting alloys. *J. Mater. Sci*. 2006. Vol. 41. P. 5890–5899.
 120. Knippling K.E., Karnesky R.A., Lee C.P., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al–0,1Sc, Al–0,1Zr and Al–0,1Sc–0,1Zr (at.%) alloys during isochronal ageing. *Acta Mater*. 2010. Vol. 58. P. 5184–5195.
 121. Fuller C.B., Seidman D.N. Temporal evolution of the nanostructure of Al(Sc,Zr) alloys. Pt. II. Coarsening of Al₃(Sc_{1–x}Zr_x) precipitates. *Acta Mater*. 2005. Vol. 53. P. 5415–5428.
 122. Lefebvre W., Danoix F., Hallem H., Forbord B., Marthinsen K. Precipitation kinetic of Al₃(Sc,Zr) dispersoids in aluminum. *J. Alloys and Compnd*. 2009. Vol. 470. P. 107–110.
 123. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов М.: МИСиС, 2005; Zolotarevskii V.S., Belov N.A. Metallovedenie liteinykh alyuminievykh splavov [Metallurgy of foundry aluminum alloys]. Moscow: MISIS, 2005.