

## АЛЮМОМАТРИЧНЫЙ ЕСТЕСТВЕННЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al–Ca–Ni–La–Fe

© 2019 г. Т.К. Акопян, Н.В. Лetyагин, М.Е. Самошина

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 12.02.19 г., доработана 18.03.19 г., подписана в печать 22.03.19 г.

С использованием расчетного анализа в программе Thermo-Calc, включая построение поверхностей ликвидуса и поли-термических разрезов системы Al–Ca–Ni–La–Fe, а также экспериментального анализа микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии уточнена концентрационная область первичной кристаллизации алюминиевого твердого раствора (Al), которая может рассматриваться в качестве перспективной для получения новых алюмоматричных естественных композиционных материалов эвтектического типа, содержащих в структуре свыше 20 об.% интерметаллидных частиц. Исследование микроструктуры перспективной композиции состава, мас. %: Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe выявило, что согласно расчету она содержит до 23 об.% интерметаллидных фаз  $Al_4Ca$  и  $Al_9FeNi$  эвтектического происхождения, отдельные кристаллы которых в составе эвтектики имеют субмикронные размеры: длину 250–400 нм и толщину 100–200 нм. Также установлено, что предсказанная термодинамическим расчетом интерметаллидная фаза  $Al_4La$  не образуется, а сам лантан полностью растворяется в кальцийсодержащей фазе  $Al_4Ca$ . Анализ микроструктуры и твердости в процессе ступенчатого отжига показал, что совместное легирование сплава Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe цирконием и скандием (0,2 % Zr и 0,1 % Sc) ведет к дисперсионному твердению за счет распада твердого раствора (Al) и дальнейшего формирования когерентных наночастиц фазы  $L1_2 - Al_3(Zr, Sc)$  размером до 20 нм. Результаты исследования механических свойств при испытаниях на одноосное растяжение цилиндрических отливок из сплава Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe–0,2Zr–0,1Sc показали относительно высокий уровень прочностных характеристик ( $\sigma_b = 265$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 177$  МПа) при сохранении приемлемого для композиционного материала удлинения (~2%). Таким образом, на основе полученных данных показана перспективность применения системы Al–Ca–Ni–La–Fe для получения новых алюмоматричных естественных композиционных материалов.

**Ключевые слова:** Al-сплавы, эвтектика, композиты, термодинамические расчеты, фазовые равновесия, интерметаллиды, микроструктура.

**Акопян Т.К.** – канд. техн. наук, науч. сотрудник кафедры «Обработка металлов давлением» (ОМД) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: nemiroffandtor@yandex.ru.

**Лetyагин Н.В.** – аспирант кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: n.v.letyagin@gmail.com.

**Самошина М.Е.** – канд.техн. наук, ст. науч. сотрудник кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: samoshina@list.ru.

**Для цитирования:** Аcoпян Т.К., Лetyагин Н.В., Самошина М.Е. Алюмоматричный естественный композиционный материал на основе системы Al–Ca–Ni–La–Fe. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 4. С. 57–69. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-57-69.

*Akopyan T.K., Letyagin N.V., Samoshina M.E.*

### **Al–Ca–Ni–La–Fe in-situ aluminum-matrix eutectic composites**

Computational analysis in the Thermo-Calc program (including construction of liquidus surfaces and polythermal sections of the Al–Ca–Ni–La–Fe system) and experimental analysis of the microstructure (by scanning electron microscopy (SEM)) were used to specify the concentration region of the primary crystallization of the aluminum solid solution (Al). This region can be considered promising for the preparation of new in-situ aluminum-matrix eutectic composites containing over 20 vol.% intermetallics in the structure. An analysis of the promising Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe (wt.%) composition microstructure revealed that it contains up to 23 vol.% (by calculation)  $Al_4Ca$  and  $Al_9FeNi$  eutectic intermetallic phases with individual crystals of eutectics having sub-micron sizes: length of about 250–400 nm and thickness of 100–200 nm. It was also found that the  $Al_4La$  intermetallic phase predicted by thermodynamic calculations is not formed, and La completely dissolves in the calcium-containing  $Al_4Ca$  phase. The microstructure and hardness analysis during the staged annealing showed that the simultaneous alloying of the Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe alloy with zirconium and scandium (0,2 wt.% Zr and 0,1 wt.% Sc) leads to precipitation hardening due to the decomposition of (Al) solid solution and further formation of  $L1_2 - Al_3(Zr, Sc)$  phase coherent nanoparticles up to 20 nm in size. The analysis of mechanical properties obtained in uniaxial tensile tests of Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe–0,2Zr–0,1Sc cylindrical castings showed a relatively high

level of strength properties ( $\sigma_1 = 265$  MPa,  $\sigma_{0.2} = 177$  MPa), while maintaining an elongation acceptable for the composite (~2 %). Thus, the obtained data demonstrates the possibility of Al–Ca–Ni–La–Fe system applicability for preparing new in-situ aluminum-matrix composites.

**Keywords:** Al alloys, eutectic, composites, thermodynamic calculations, phase equilibria, intermetallics, microstructure.

**Akopyan T.K.** – Cand. Sci. (Tech.), Research fellow, Department of metal forming, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskiy pr., 4). E-mail: nemiroffandtor@yandex.ru.

**Letyagin N.V.** – Postgraduate student, Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: n.v.letyagin@gmail.com.

**Samoshina M.E.** – Cand. Sci. (Tech.), Senior research fellow, Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: samoshina@list.ru.

**Citation:** Akopyan T.K., Letyagin N.V., Samoshina M.E. Al–Ca–Ni–La–Fe in-situ aluminum-matrix eutectic composites. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 4. P. 57–69 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-57-69.

## Введение

Последние несколько десятилетий ведутся активные разработки новых алюмоматричных композиционных материалов (КМ), совмещающих пластичную алюминиевую матрицу с равномерно распределенными в ней твердыми армирующими частицами вторых фаз в количестве 10–40 об.% [1]. В зависимости от конкретного состава (SiC, TiB<sub>2</sub>, V<sub>4</sub>C и т.д.) и количества этих фаз для таких материалов удается достичь сочетания высоких свойств — прочности, пластичности, термостойкости, упругости, сопротивляемости к истиранию при низком коэффициенте термического расширения. Благодаря этому алюмоматричные КМ находят широкое применение в машиностроении (из них изготавливаются шатуны, приводные валы, корпуса насосов, тормозные суппорты, роторы и т.д.) взамен более тяжелой стали. Однако введение армирующих частиц требует специальных технологий [2–4] и оборудования, отличного от серийного производства алюминиевых сплавов, что обуславливает высокую стоимость композитов.

Альтернативным является принцип производства так называемых естественных алюмоматричных КМ, который строится на получении тонких интерметаллических фаз эвтектического происхождения в алюминиевой матрице [5]. Причем прочность и пластичность таких материалов связаны с объемной долей, морфологией и размерами эвтектических фазовых составляющих [6–9]. В частности, известны сплавы на базе системы Al–Ni [10, 11], которые благодаря дисперсности и равномерности распределения твердой и жаропрочной интерметаллидной фазы Al<sub>3</sub>Ni обладают относительно высокими прочностью и термической стабильностью. Однако увеличение доли эв-

тектики приводит к характерному для двойных КМ хрупкому разрушению.

Решением данной проблемы может явиться переход к тройным и более сложным системам легирования, обеспечивающим кристаллизацию более дисперсной эвтектики [12, 13]. В частности, в работе [14] показано, что совместное легирование Ni и La позволяет сформировать ультрадисперсную эвтектическую структуру, содержащую более 16 об.% интерметаллидных фаз Al<sub>3</sub>Ni и Al<sub>4</sub>La толщиной 30–70 нм. Однако ввиду высокой плотности и стоимости Ni и La их суммарную концентрацию в сплаве целесообразно поддерживать на уровне 2–5 мас.%, что не обеспечит формирование требуемого для композиционного материала количества вторых фаз.

В этой связи представляется целесообразным дополнительное легирование кальцием. Плотность Ca составляет 1,542 г/см<sup>3</sup>, поэтому он способен облегчить вес изделий из алюминиевых сплавов. Кальций, как Ni и La, образует с алюминием диаграмму эвтектического типа [15, 16]. При этом объемная доля второй фазы Al<sub>4</sub>Ca, входящей в состав двойной эвтектики, превышает 30 об.%, а сама эвтектика имеет субмикронное строение.

При формировании структуры и свойств алюмоматричных композитов немаловажное влияние оказывает и железо. Как известно, оно способно образовывать хрупкие интерметаллические включения и трещины за счет формирования напряженно-деформированного состояния в эвтектической области, что активно изучается путем микроструктурного, фрактографического, томографического и прочностных методов анализа на классических силуминах [17–19]. В то же время изучение легирующих систем Al–Zn–Mg–Ni–Fe

и Al—Zn—Mg—Ca—Fe показало, что железо входит в состав интерметаллидных фаз эвтектического происхождения (например  $Al_9FeNi$  и  $Al_{10}CaFe_2$ ) с благоприятной морфологией, обеспечивая сочетание высоких механических и технологических свойств сплава [20—23]. Выявление влияния железа на структуру и фазовый состав также является актуальной задачей в случае изучения естественных алюмоматричных композиционных материалов.

Следует отметить, что в последнее время появляется множество работ, посвященных эффекту упрочнения за счет малых добавок Zr и Sc в алюминиевые сплавы [24—29]. Установлено, что такое упрочнение обусловлено распадом пересыщенного алюминиевого твердого раствора (Al) с одновременным формированием в ходе этого процесса когерентных, сферических наночастиц  $Al_3Zr$ ,  $Al_3Sc$  или  $Al_3(Zr, Sc)$  фазы структурного типа  $L1_2$ . Формирование пересыщенного (Al) происходит на стадии кристаллизации сплава, что позволяет исключить дорогостоящую операцию закалки. Результаты работ [30, 31] указывают на возможность такого упрочнения и в эвтектических сплавах Al—Ni и Al—Ca, что позволяет ожидать аналогичного эффекта для изучаемых в настоящей работе сплавов на базе системы Al—Ca—Ni—La (РЗМ) [32].

Таким образом, целью настоящей работы являлось изучение влияния химического состава на структуру, фазовый состав и механические свойства новых естественных композиционных материалов на основе базовой системы Al—Ca—Ni—La(—Fe). Отдельной задачей был анализ склонности данного класса материалов к дисперсионному твердению при легировании малыми добавками циркония и скандия (при их суммарном содержании до 0,3 мас.%).

## Методика исследований

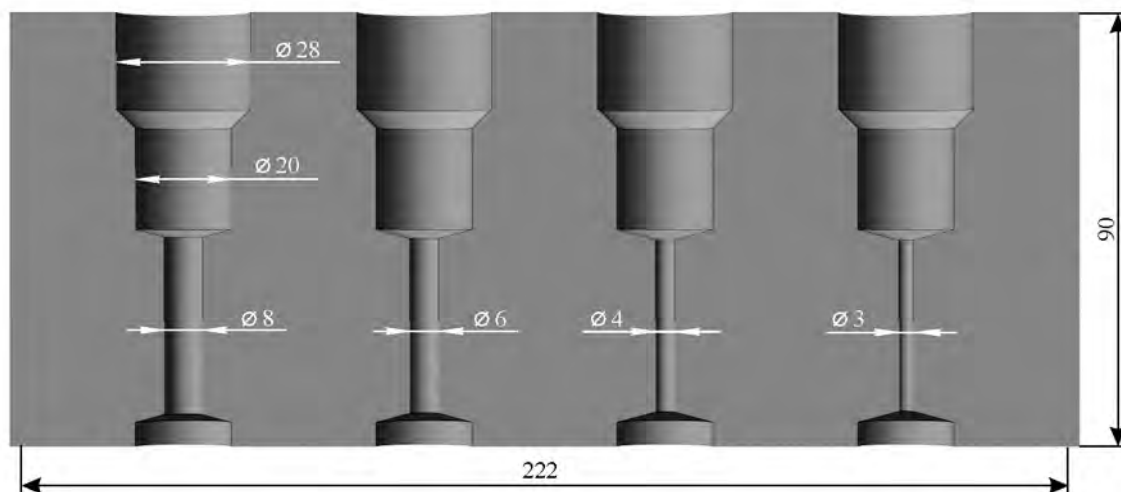
Для изучения сплавов системы Al—Ca—Ni—La—Fe использовали пять модельных составов, представленных в табл. 1. Сплавы готовили на основе алюминия А85 в печи сопротивления фирмы «GRAFICARBO» (Италия). В графитовый тигель помещали алюминий и после его расплавления добавляли лигатуры Al—15мас.%Ca, Al—20мас.%Ni, Al—10мас.%Fe, после полного расплавления которых при температуре расплава 730—740 °С вводили лантан. Добавку циркония и скандия осуществляли с помощью лигатур Al—15%Zr, Al—2%Sc при температуре расплава не ниже 800 °С. После расплавления основных компонентов расплав выдерживали в течение 5—10 мин для обеспечения однородности состава, далее снимали шлак и при 800—830 °С разливали в графитовую изложницу с размерами рабочей полости 15×30×180 мм.

Микроструктуру отливок исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе VEGA 3 («Tescan», Чехия) с программным обеспечением Aztec и приставкой-микроанализатором («Oxford Instruments», Великобритания) для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-2100 («JEOL», Япония). Шлифы подготавливали методами механической и электролитической полировки. Тонкие фольги для ПЭМ получали путем ионной полировки с помощью машины PIPS (Precision Ion Polishing System, «Gatan», США) и исследовали при 160 кВ.

Термообработку образцов сплава 5 проводили в печах SNOL с точностью поддержания температуры 3 °С. Для установления зависимости влияния температуры на особенности распада (Al) при формировании наночастиц фазы  $L1_2$  осуществляли ступенчатый отжиг в диапазоне  $t = 250 \div 500$  °С

Таблица 1  
Химический состав экспериментальных сплавов

№ состава	Сплав	Содержание, мас.%						
		Al	Ca	Ni	La	Fe	Zr	Sc
1	Al—2Ca—2Ni—1La—0,75Fe	Осн.	1,94	1,89	1,06	0,76	—	—
2	Al—2Ca—2Ni—7,5La—0,45Fe	Осн.	1,89	1,86	7,35	0,43	—	—
3	Al—4Ca—2Ni—1La—0,6Fe	Осн.	3,92	1,84	1,00	0,64	—	—
4	Al—4Ca—6La—2Ni—0,2Fe	Осн.	3,89	1,92	5,54	0,17	—	—
5	Al—4Ca—2Ni—1La—0,6Fe—0,2Zr—0,1Sc	Осн.	3,80	1,87	1,08	0,66	0,23	0,11



**Рис. 1.** Карандашная проба для проведения испытаний на склонность к горячим трещинам  
Размеры указаны в мм

Таблица 2  
**Режимы отжига**

Обозначение	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$
T250	250	3
T300	250 + 300	3
T350	300 + 350	3
T400	350 + 400	3
T450	400 + 450	3
T500	450 + 500	3

с шагом  $50\text{ }^\circ\text{C}$  и выдержкой на каждом этапе в течение 3 ч (табл. 2). После каждой стадии образцы охлаждали на воздухе.

Твердость по Виккерсу определяли на установке МН-6 («DUROLINE», Болгария) при нагрузке 1 Н в течение 10 с.

Склонность сплавов к горячим трещинам оценивали путем определения минимального диаметра залитого образца карандашной пробы (рис. 1) [33]. Затем сравнивали по этому показателю модельные и марочные сплавы А356 [34–36] и А339 [37].

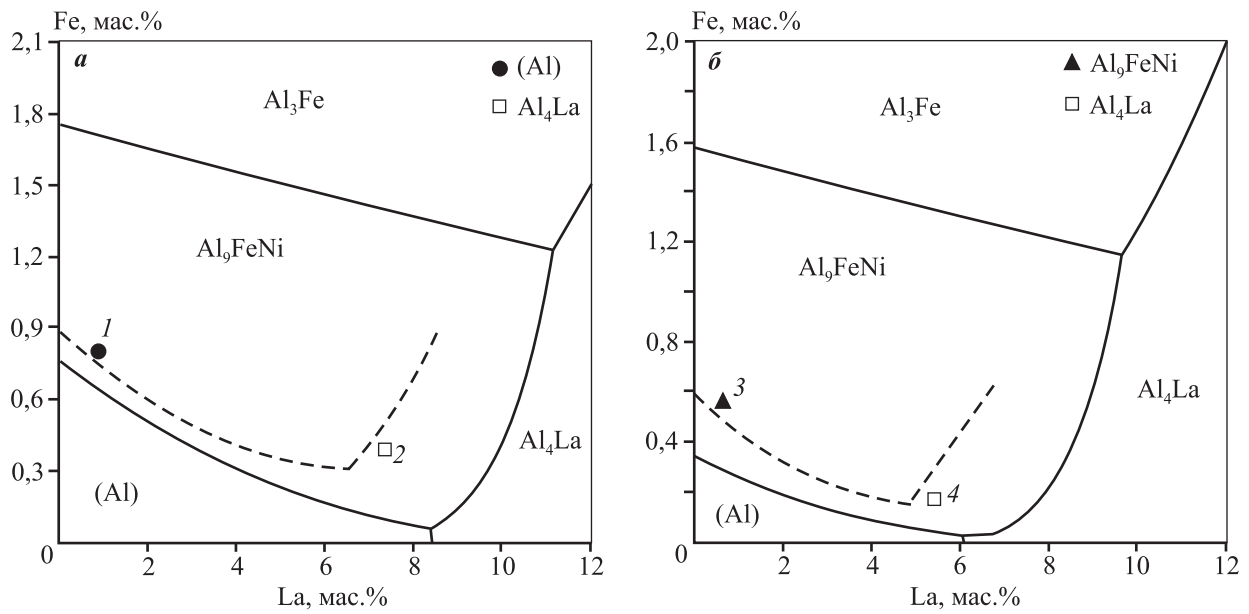
## Результаты и их обсуждение

### Микроструктура и фазовый состав сплавов системы Al–Ca–Ni–La–Fe

Для предварительного анализа фазового состава многокомпонентной системы проводили термодинамический расчет в программном комплексе Thermo-Calc (база данных TTAL5). Чтобы исклю-

чить возможность появления в микроструктуре первичных кристаллов интерметаллидных фаз, были построены поверхности ликвидуса системы Al–Ca–Ni–La–Fe при различных содержаниях кальция, железа и лантана. Как можно видеть из рис. 2, а, область появления первичных кристаллов (Al) при содержании 2 мас.% Ca оказывается достаточно широкой. При низкой концентрации La (до 1 мас.%) допустимое количество железа, согласно равновесной диаграмме, не должно превышать 0,6–0,7 мас.%. При этом увеличение содержания лантана приводит к снижению пороговой концентрации железа. Однако в условиях ускоренного охлаждения, реализуемого при получении реальных отливок, происходит сдвиг области кристаллизации (Al) в сторону повышения допустимого содержания железа (обозначено штриховой линией на рис. 2).

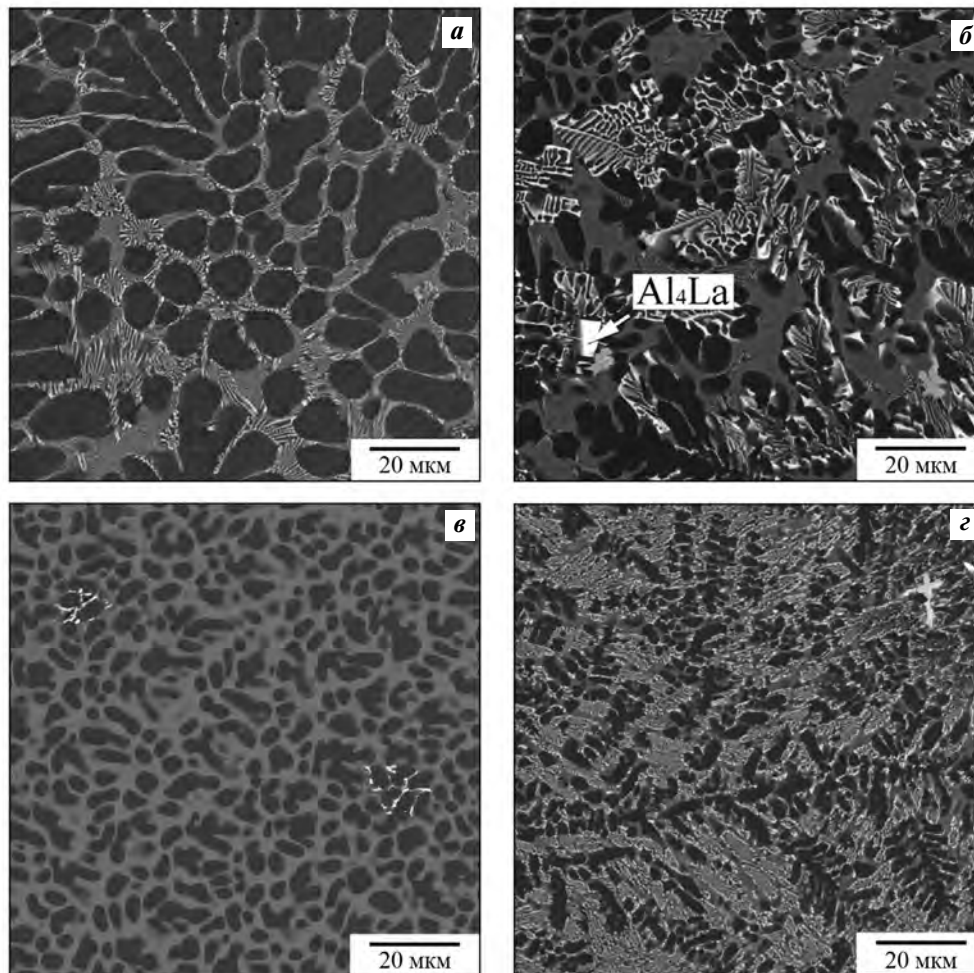
В результате заэвтектический сплав 1 имеет доэвтектическую структуру (рис. 3, а). Также наблюдается сдвиг области первичных кристаллов  $\text{Al}_4\text{La}$  в сторону больших концентраций алюминия, что приводит к появлению в структуре заэвтектического сплава 2 первичных кристаллов  $\text{Al}_4\text{La}$  (рис. 3, б) вместо  $\text{Al}_9\text{FeNi}$ . При 4 мас. % Ca область первичной кристаллизации (Al) сужается и, по расчету, ограничивается 6 мас.% La и 0,35 мас.% Fe (см. рис. 2, б). Сплав 3 (рис. 3, в) обладает преимущественно доэвтектической структурой и содержит, согласно результатам МРСА, единичные кристаллы первичной фазы  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  (светлые прожилки), имеющие компактную морфологию. Полученный результат также свидетельствует о



**Рис. 2.** Проекция поверхностей ликвидуса систем Al–2Ca–2Ni–Fe–La (а) и Al–4Ca–2Ni–Fe–La (б)

Символы обозначают соответствующий тип первичных кристаллов, обнаруженных экспериментально

Штриховая линия схематически изображает сдвиг границы появления первичных кристаллов фазы Al<sub>9</sub>FeNi при ускоренном охлаждении



**Рис. 3.** Микроструктуры экспериментальных сплавов 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г), обозначенных на рис. 2

Таблица 3

## Расчетный количественный фазовый состав сплавов системы Al–Ca–La–Ni–Fe

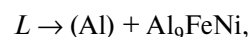
Хим. состав сплавов на основе Al, мас.% (ат.%)				Доля фаз в сплавах, мас.% (об.%)				
Ca	La	Ni	Fe	Al <sub>4</sub> Ca	Al <sub>4</sub> La	Al <sub>9</sub> FeNi	Al <sub>3</sub> Ni	Сумма
2 (1,4)	1 (0,2)	2 (1)	0,7 (0,3)	5,6 (6,7)	1,7 (1,3)	8,3 (6,7)	–	15,6 (14,7)
2 (1,4)	2 (0,4)	2 (1)	0,6 (0,3)	5,6 (6,7)	3,4 (2,5)	8,0 (6,5)	–	17,0 (15,7)
2 (1,4)	4 (0,8)	2 (1)	0,4 (0,2)	5,7 (6,9)	6,8 (5,1)	7,3 (5,9)	–	19,8 (17,9)
4 (2,8)	1 (0,2)	2 (1)	0,5 (0,2)	13,1 (15,3)	1,65 (1,2)	7,65 (6,1)	–	22,4 (22,6)
4 (2,8)	2 (0,4)	2 (1)	0,35 (0,2)	13,1 (15,4)	3,4 (2,5)	7,2 (5,7)	–	23,7 (23,6)
4 (2,9)	4 (0,8)	2 (1)	0,2 (0,1)	13,2 (15,6)	6,8 (5,0)	4,1 (3,3)	2,0 (1,4)	26,1 (25,3)

расширению области первичной кристаллизации (Al) в сторону повышения концентрации железа, что отражено штриховой линией на рис. 2, б. Микроструктура образца 4 (рис. 3, з) аналогично сплаву 2 (рис. 3, б) содержит первичные кристаллы фазы Al<sub>4</sub>La взамен предсказанной расчетом фазы Al<sub>9</sub>FeNi.

Таким образом, на основе расчетно-экспериментальных исследований уточнена доэвтектическая область, которую можно рассматривать в качестве перспективной (с точки зрения фазового состава) для получения новых алюмоматричных естественных композиционных материалов с высокой долей интерметаллидных соединений. Расчетный количественный анализ фазового состава сплавов при варьируемых содержаниях Ca, La и Fe (см. табл. 3) показал, что в рассматриваемом диапазоне концентраций возможное суммарное количество интерметаллидных фаз может изменяться в широких пределах — от 15 до 25 об.%. Среди рассматриваемых композиций особо следует выделить сплав 3 (рис. 3, в), в котором основной структурной составляющей является ультрадисперсная эвтектика. Как следует из литературы [6, 33], такая структура благоприятна для достижения баланса механических свойств — прочности и пластичности.

Согласно результатам ПЭМ (см. рис. 4, а, б), эвтектические частицы обладают вытянутой формой, которая является следствием роста кристаллов в направлении теплоотвода, и имеют длину 250–400 нм, толщину 100–200 нм. Для детального анализа фазового состава эвтектики структура сплава была изучена после медленной кристаллизации в камере термической печи (скорость охлаждения в интервале кристаллизации ~1 °С/мин). Полученные данные представлены на рис. 4, в, г.

Проследить последовательность фазовых превращений в процессе равновесной кристаллизации сплава можно при помощи соответствующих политермических разрезов. На рис. 5, а показан разрез системы Al–Ca–Ni–La–Fe, рассчитанный в программе Thermo-Calc. Можно видеть, что кристаллизация сплава с ~0,65 % Fe должна начинаться с появления первичных кристаллов тройной фазы Al<sub>9</sub>FeNi, после чего следует ряд эвтектических превращений:

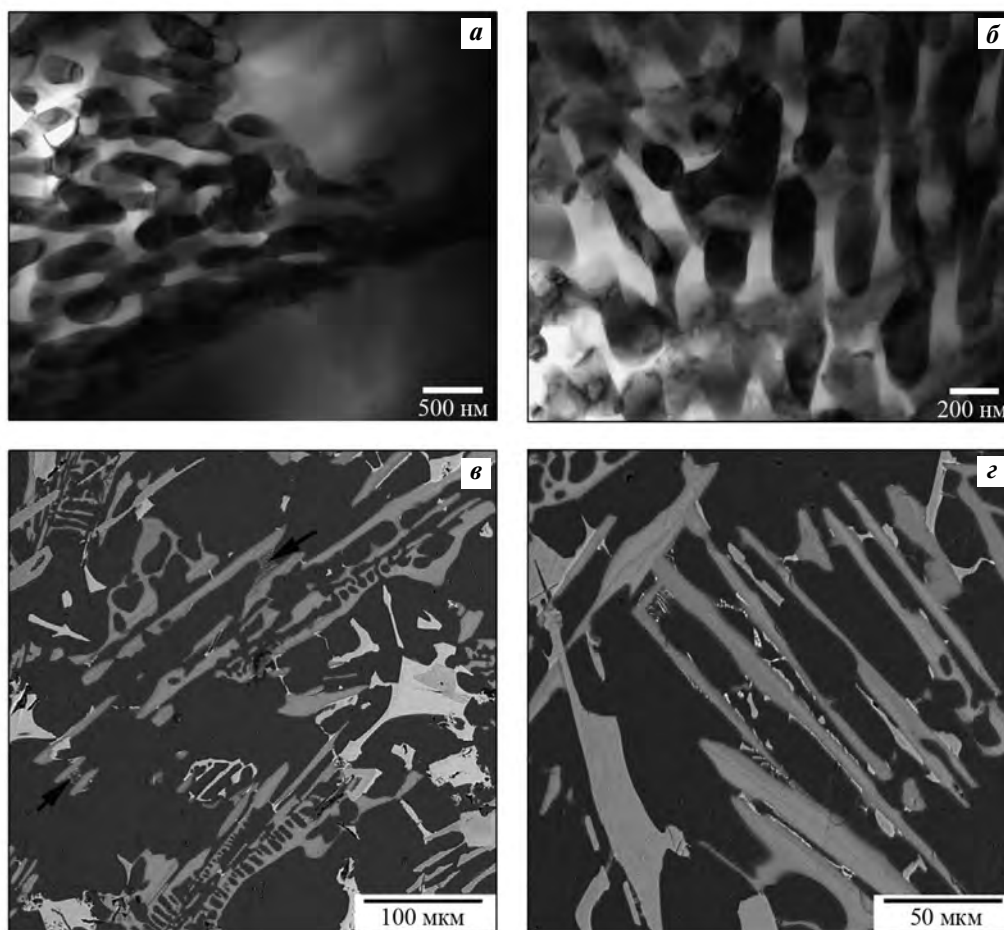


Для экспериментального подтверждения расчетных результатов применялся метод МРСА медленно закристаллизованной структуры для идентификации фазовых составляющих (рис. 4, в, г). Полученные данные подтверждают, что микроструктура содержит преимущественно кристаллы фазы Al<sub>4</sub>Ca (серые) и Al<sub>9</sub>FeNi (светлые), имеющие грубое пластинчатое строение. Химический состав структурных составляющих, по результатам МРСА, представлен в табл. 4. Установлено, что лантан растворяется в фазе Al<sub>4</sub>Ca и, соответственно, не образует предсказанного расчетом соединения Al<sub>4</sub>La. На фоне грубых кристаллов выявляются также отдельные области (отмечены стрелками на рис. 4, в), имеющие эвтектическое строение, но при этом, несмотря на невысокую скорость охлаждения, обладающие весьма тонким строением. Согласно результатам МРСА (табл. 4), эти области отвечают эвтектической смеси, содержащей фазы, обогащенные кальцием, никелем и лантаном. Конструирование сплавов на основе данной эвтектики

Таблица 4

**Химический состав структурных составляющих в сплаве Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe, определенный по результатам МРСА**

Фаза	Содержание, ат.%				
	Ca	Ni	La	Fe	Al
Al <sub>9</sub> FeNi	–	9,5±0,25	–	8,1±0,2	Ост.
Al <sub>4</sub> Ca	18,5±0,18	–	2,0±0,25	–	Ост.
Эвтектика	4,0±0,13	2,4±0,20	0,2±0,18	–	Ост.



**Рис. 4.** Структура сплава Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe после ускоренного (*а, б*) и медленного охлаждения с печью (*в, г*) в интервале кристаллизации  
*а и б* – ПЭМ, *в и г* – СЭМ

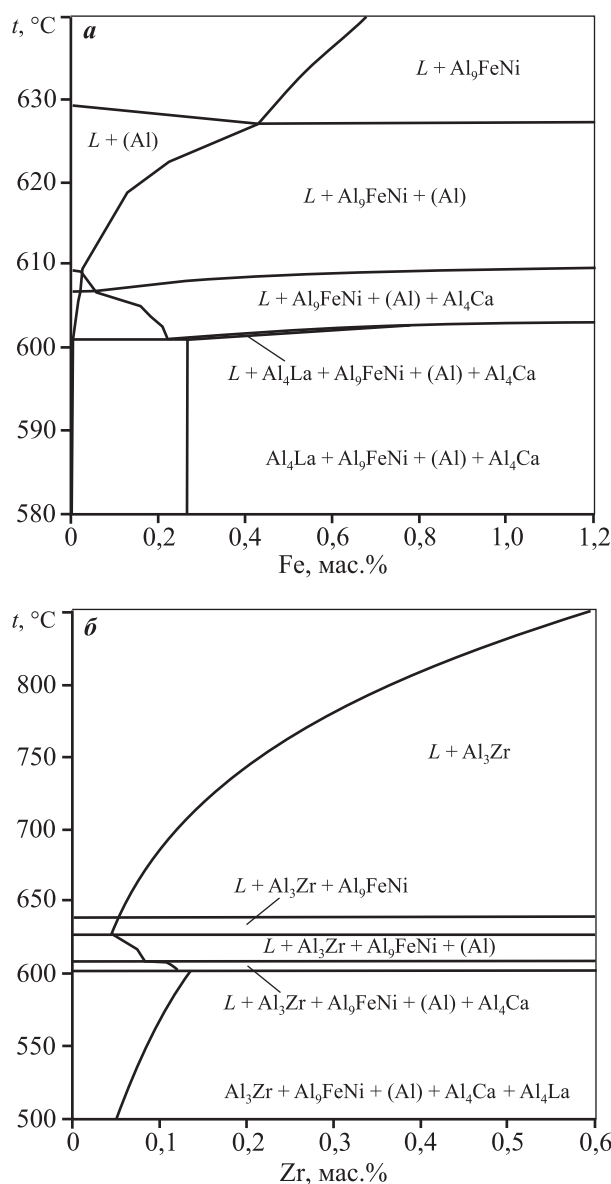
может представлять значительную ценность при получении отливок литьем в холоднотвердеющие смеси, обеспечивающие относительно невысокие скорости охлаждения в интервале кристаллизации сплавов.

Сравнивая расчетные и экспериментальные результаты, следует констатировать их относительно низкую сходимость, что объясняется отсутствием в существующих термодинамических базах дан-

ных описания свойств изучаемой многокомпонентной системы.

Фазовый состав перспективной композиции на основе Al–4Ca–2Ni–1La был также изучен с точки зрения влияния малых добавок переходных металлов Zr и Sc. Работы, проведенные ранее, например [38], показывают, что оптимальное сочетание малых добавок, обеспечивающих баланс эксплуатационных и технологичес-





**Рис. 5.** Политермический разрез систем Al–4Ca–2Ni–1La–Fe (а) и Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe–0,1Sc–Zr (б)

ких свойств при приемлемой себестоимости материала, соответствует концентрациям 0,2 мас.% Zr и 0,1 мас.% Sc. При этом скандий в количестве до 0,3 мас.% полностью растворяется в (Al) без необходимости в специальных режимах плавки и литья сплавов.

Влияние циркония оказывается несколько сложнее. Границу появления первичных кристаллов интерметаллических фаз в выбранном сплаве, дополнительно легированном Zr, можно определить при помощи политермического разреза, приведенного на рис. 5, б. Видно, что при

содержании 0,2 мас.% циркония должен первично образовываться его алюминид —  $Al_3Zr$ . Однако известно, что при скоростях охлаждения, характерных для литья в металлические и графитовые формы (5–20 К/с), граница фазовой области сдвигается к более высоким значениям концентраций циркония в (Al) [39–41]. Поэтому предполагается, что все количество Zr и Sc при кристаллизации должно войти в (Al) и, следовательно, не будет оказывать влияния на фазовый состав сплава. Однако, как следует из политермического сечения, температура литья сплава должна быть выше температуры появления первичных кристаллов  $Al_3Zr$ .

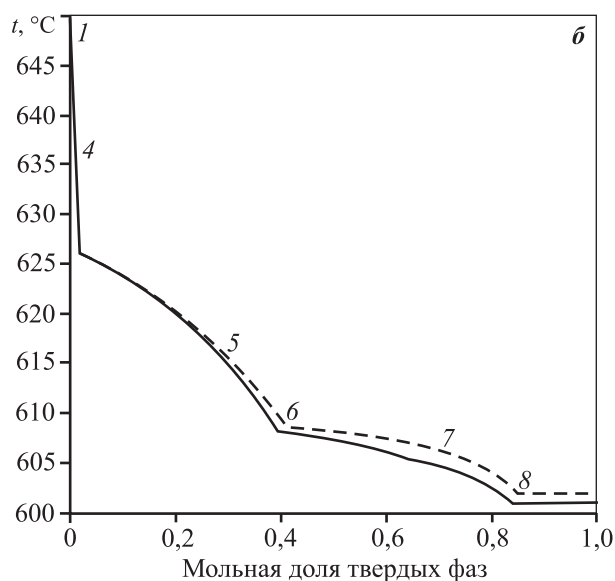
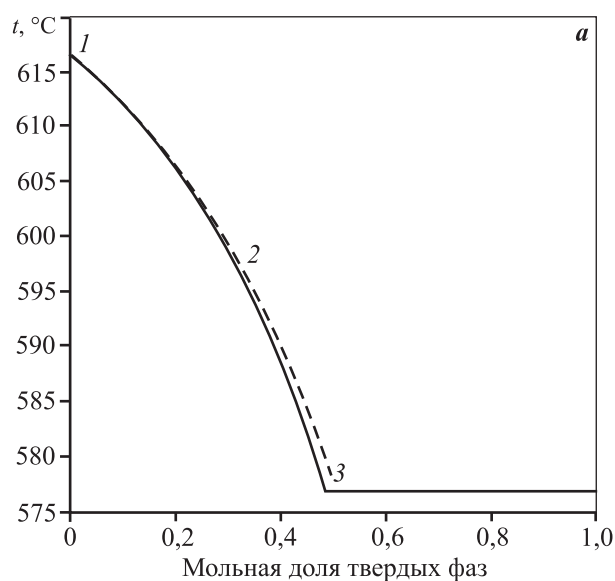
**Склонность к горячеломкости сплавов системы Al–Ca–Ni–La–Fe**

Склонность к горячеломкости сплавов исследуемой системы в сравнении с марочными сплавами А356 и А339 была оценена при помощи карандашной пробы (см. рис. 1). В качестве ее показателя определяли минимальный диаметр ( $d_{min}$ ) залитого образца карандашной пробы. Экспериментальные сплавы показали практически равную склонность к горячеломкости на уровне классического силумина А356 (табл. 5) и существенно превосходят этот показатель для марочного заэвтектического силумина А339, содержащего сопоставимое количество эвтектических фаз. Полученный результат находится в хорошем соответствии с представлением о сниженной склонности к образованию горячих трещин сплавов с узким интервалом кристаллизации [33]. Как можно видеть из расчетных зависимостей, построенных по модели Sheil (рис. 6), равновесный и неравновесный интервалы кристаллизации модельного образца Al–4Ca–1La–2Ni–0,6Fe и марочного сплава А356 примерно равны и составляют менее 50 °С.

**Таблица 5**  
**Склонность сплавов к образованию горячих трещин**

Сплав	$d_{min}$ , мм	Интервал кристаллизации $\Delta t$ , °С
А356	3	40
А339	6	58
Al–2Ca–1La–2Ni–0,75Fe	3–4	40
Al–4Ca–1La–2Ni–0,6Fe	3–4	47

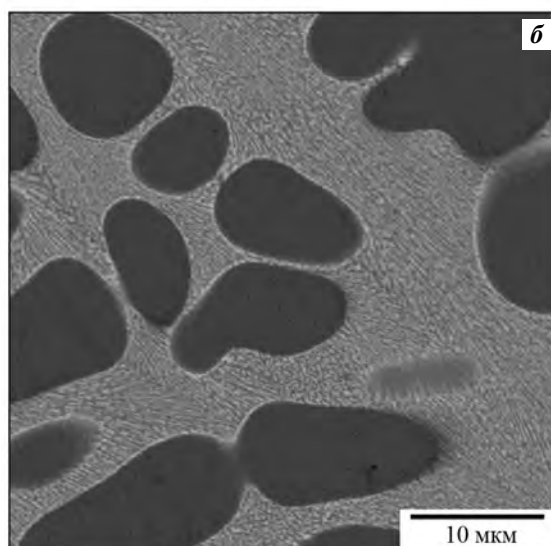
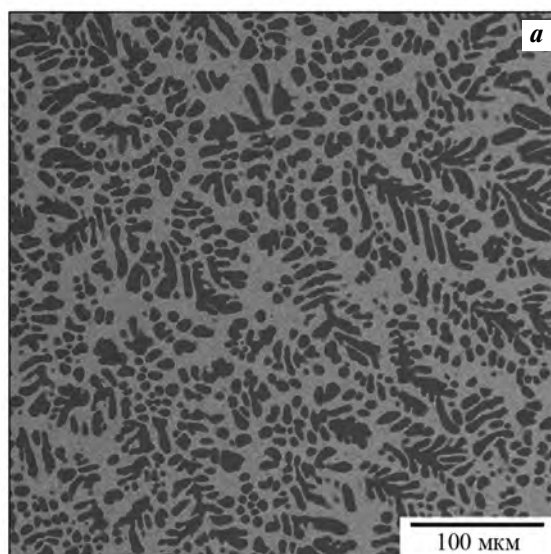




**Рис. 6.** Зависимость мольной доли твердых фаз в интервале кристаллизации, рассчитанная по модели Scheil для сплавов A356 (а) и Al-4Ca-1La-2Ni-0,6Fe (б) Цифрами обозначены фазовые превращения: 1 – L; 2 – L → (Al); 3 – L → (Al) + Si; 4 – L → Al<sub>9</sub>FeNi; 5 – L → (Al) + Al<sub>9</sub>FeNi; 6 – L → (Al) + Al<sub>4</sub>Ca + Al<sub>9</sub>FeNi; 7 – L → (Al) + Al<sub>3</sub>Ni + Al<sub>4</sub>Ca + Al<sub>9</sub>FeNi; 8 – L → (Al) + Al<sub>4</sub>La + Al<sub>3</sub>Ni + Al<sub>4</sub>Ca + Al<sub>9</sub>FeNi

### Микроструктура и механические свойства сплава Al-4Ca-2Ni-1La-0,6Fe с добавками Zr и Sc

В микроструктуре экспериментального сплава Al-4Ca-2Ni-1La-0,6Fe, дополнительно легированного Zr и Sc (рис. 7), новых фаз, за исключением тех, что описаны для базового сплава (см. рис. 3,



**Рис. 7.** Микроструктура сплава Al-4Ca-2Ni-1La-0,6Fe-0,2Zr-0,1Sc при разных увеличениях

6), не выявлено. Для анализа распределения Zr и Sc использовали МРСА. Результаты исследования представлены в табл. 6. Можно видеть, что Zr и Sc равномерно распределяются между эвтектикой и алюминиевым твердым раствором (Al), имея в последнем достаточную концентрацию, позволяющую ожидать упрочнения сплава при отжиге. В некоторых случаях наблюдаемое завышенное содержание циркония в (Al) объясняется тем, что коэффициент его распределения больше единицы. В результате этого концентрация циркония максимальна в центре дендритной ячейки, в которой фокусировался электронный зонд при измерениях. Кальций, железо, лантан и никель практически

Таблица 6  
Химический состав структурных составляющих в сплаве Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe–0,2Zr–0,1Sc, определенный по результатам МРСА

Фаза	Содержание, мас. %						
	Zr	Sc	Ca	Ni	La	Fe	Al
(Al)	0,38±0,20	0,10±0,07	–	–	–	–	Ост.
Эвтектика	0,23±0,20	0,14±0,08	6,8±0,12	2,7±0,18	1,9±0,21	1,0±0,10	Ост.

Таблица 7  
Механические свойства при испытаниях на одноосное растяжение

Сплав	№ опыта	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe	1	196	141	2,6
	2	195	142	2,2
	3	195	141	2,3
	4	194	140	2,5
Среднее		195	141	2,4
Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe–0,2Zr–0,1Sc	1	268	178	1,5
	2	265	177	2,4
	3	270	178	1,9
	4	260	176	2,0
Среднее		265	177	2,0

полностью входят в состав многокомпонентной эвтектики, а их содержание в (Al) пренебрежимо мало.

Наличие растворимости Zr и Sc в (Al) обуславливает возможность дисперсионного упрочнения сплава в ходе отжига. Этот процесс был изучен путем измерения твердости при ступенчатом отжиге литых образцов (рис. 8). Видно, что после отжига по режиму T350 (см. табл. 1) твердость повышается

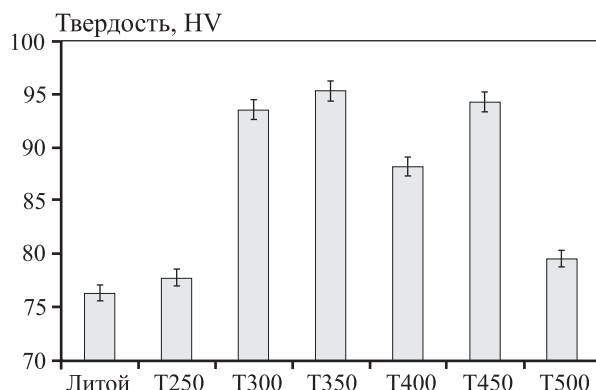
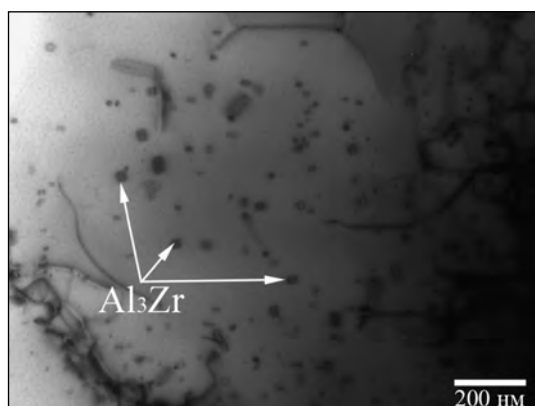


Рис. 8. Изменение твердости по Виккерсу сплава Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe–0,2Zr–0,1Sc, подвергнутого ступенчатому отжигу в интервале  $t = 250+500$  °C с шагом 50 °C и выдержкой на каждой ступени по 3 ч

до ~95 HV, что на 25 % выше, чем в исходном литом состоянии (~76 HV). Наблюдаемое упрочнение связано с распадом алюминиевого твердого раствора и одновременным формированием когерентных наночастиц фазы типа  $L1_2$  ( $Al_3(Zr,Sc)$ ), которые имеют средний размер ~20 нм (рис. 9). Дальнейшее повышение температуры отжига вплоть до 450 °C слабо влияет на твердость, что свидетельствует об относительно высокой термической стабильности структуры материала. При температуре ступени 500 °C (режим T500) наблюдается резкое падение твердости, что связано с деградацией субмикро- и наноструктуры сплава.

В частности, в процессе длительного высокотемпературного отжига происходят снижение плотности распределения частиц  $Al_3(Zr,Sc)$ , увеличение их размеров и, как следствие, частичная или полная потеря когерентности с матрицей. Данные процессы в совокупности с огрублением эвтектических частиц путем их коагуляции приводят к снижению твердости.

Анализ механических свойств при испытаниях на одноосное растяжение базового сплава Al–4Ca–2Ni–1La–0,6Fe в литом состоянии показал средний уровень прочности (табл. 7) при сохранении приемлемого относительного удлинения



**Рис. 9.** Микроструктура сплава Al—4Ca—2Ni—1La—0,6Fe—0,2Zr—0,1Sc после ступенчатого отжига по режиму T350 (ПЭМ)

для композиционного материала, содержащего в структуре более 20 об.% интерметаллидных частиц. Следует отметить, что достигнутый уровень прочности существенно выше в сравнении с марочными силуминами в литом состоянии. Эффект от легирования добавками циркония и скандия определяли при механических испытаниях сплава Al—4Ca—2Ni—1La—0,6Fe—0,2Zr—0,1Sc в состоянии максимального упрочнения (после отжига по режиму T350). Установлено существенное повышение прочностных свойств (табл. 7) при близких значениях относительного удлинения, которое для эвтектических сплавов определяется, прежде всего, строением эвтектики. Аналогичный уровень свойств достигается для марочных силуминов после полного цикла термической обработки, включающей закалку и старение [34].

В целом на основе полученных экспериментальных данных следует констатировать, что базовую систему Al—Ca—Ni—La—Fe можно рассматривать в качестве перспективной для получения новых алюмоматричных естественных композиционных материалов с ультрадисперсной структурой эвтектики сразу после литья при стандартных скоростях охлаждения для промышленного производства алюминиевых слитков и отливок. При этом малые добавки Zr и Sc позволяют достичь дополнительного упрочнения после обычного отжига без применения операции закалки.

## Выводы

1. С помощью расчетно-экспериментального анализа сплавов состава, мас. %: Al—(2,0÷4,0)Ca—2Ni—(1÷8)La—(0,2÷1,0)Fe выполнена оценка кон-

центрационной области первичной кристаллизации алюминиевого твердого раствора (Al), которую можно рассматривать в качестве перспективной для получения новых алюмоматричных естественных композиционных материалов эвтектического типа, содержащих в структуре свыше 20 об.% интерметаллидных частиц.

2. Анализ микроструктуры сплава Al—4Ca—2Ni—1La—0,6Fe выявил, что для отливки, полученной литьем в графитовую изложницу, эвтектика имеет ультрадисперсное строение, состоящее из вытянутых вдоль направления теплоотвода кристаллов длиной 250—400 нм и толщиной 100—200 нм. Установлено, что основными фазами, образующими эвтектическую структуру, являются интерметаллидные соединения Al<sub>4</sub>Ca и Al<sub>9</sub>FeNi. Предсказанная термодинамическим расчетом фаза Al<sub>4</sub>La не образуется, а сам лантан полностью растворяется в Ca-содержащей фазе.

3. Установлено, что совместное легирование сплава Al—4Ca—2Ni—1La—0,6Fe малыми добавками циркония (0,2 мас.%) и скандия (0,1 мас.%) ведет к дисперсионному твердению за счет распада твердого раствора (Al) и дальнейшего формирования когерентных наночастиц фазы L<sub>12</sub> (Al<sub>3</sub>(Zr, Sc)) размером до 20 нм.

4. Показано, что перспективная композиция Al—4Ca—2Ni—1La—0,6Fe—0,2Zr—0,1Sc обеспечивает относительно высокую прочность ( $\sigma_B = 265$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 177$  МПа) при сохранении приемлемого относительного удлинения ( $\delta \sim 2\%$ ) для композиционного материала, содержащего в структуре более 20 об.% интерметаллидных частиц.

5. Таким образом, на основе полученных данных показана перспективность применения системы Al—Ca—Ni—La—Fe для получения новых алюмоматричных естественных композиционных материалов, имеющих тонкое дисперсное строение эвтектики и содержащих свыше 20 об.% интерметаллидных частиц. При этом, в отличие от марочных силуминов, новые композиции могут быть дополнительно упрочнены малыми добавками Zr и Sc.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-00345).*

## Литература/References

1. Polmear I.J. Light metals: From traditional alloys to nanocrystals. 4-th ed. Elsevier, 2005.

2. *Amouri K., Kazemi Sh., Momeni A., Kazazi M.* Microstructure and mechanical properties of Al-nano/micro SiC composites produced by stir casting technique. *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. Vol. 674. P. 569—578.
3. *Jianke Liu, Chuxuan Liang.* Microstructure characterization and mechanical properties of bulk nanocrystalline aluminium prepared by SPS and followed by high-temperature extruded techniques. *Mater. Lett.* 2017. Vol. 206. P. 95—99.
4. *Mobasherpour I., Tofigh A.A., Ebrahimi M.* Effect of nano-size Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforcement on the mechanical behavior of synthesis 7075 aluminum alloy composites by mechanical alloying. *Mater. Chem. Phys.* 2013. Vol. 138. P. 535—541.
5. *Yang Xue, Rujuan Shen, Song Ni, Min Song, Daihong Xiao.* Fabrication, microstructure and mechanical properties of Al—Fe intermetallic particle reinforced Al-based composites. *J. Alloy Compd.* 2015. Vol. 618. P. 537—544.
6. *Chaubey A.K., Scudino S., Mukhopadhyay N.K., Samadi Khoshkhou M., Mishrac B.K., Eckerta J.* Effect of particle dispersion on the mechanical behavior of Al-based metal matrix composites reinforced with nanocrystalline Al—Ca intermetallics. *J. Alloy Compd.* 2012. Vol. 536. P. 134—137.
7. *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.
8. *Kakitani R., Reyes R.V., Garcia A., Spinelli J.E., Cheung N.* Relationship between spacing of eutectic colonies and tensile properties of transient directionally solidified Al Ni eutectic alloy. *J. Alloy Compd.* 2018. Vol. 733. P. 59—68.
9. *Yurong Jiang, Xi Shi, Xiaoheng Bao, Ye He, Shuaixiong Huang, Di Wu, Weimin Bai, Libin Liu and Ligang Zhang.* Experimental investigation and thermodynamic assessment of Al—Ca—Ni ternary system. *J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 52. P. 12409—12426.
10. *Ratke L., Alkemper J.* Ordering of the fibrous eutectic microstructure of Al±Al<sub>3</sub>Ni due to accelerated solidification conditions. *Acta Mater.* 2000. Vol. 48. P. 1939—1948.
11. *Xi Li, Yves Fautrelle, Zhongming Ren, Yudong Zhang, Claude Esling.* Effect of a high magnetic field on the Al—Al<sub>3</sub>Ni fiber eutectic during directional solidification. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. P. 2430—2441.
12. *Kashyap S., Tiwary C.S., Chattopadhyay K.* Microstructure and mechanical properties of oxidation resistant suction cast Nb—Si—Al alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. Vol. 559. P. 74—85.
13. *Tiwary C.S., Kashyap S., Kim D.H., Chattopadhyay K.* Al based ultra-fine eutectic with high room temperature plasticity and elevated temperature strength. *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. Vol. 639. P. 359—369.
14. *Akopyan T.K., Belov N.A., Naumova E.A., Letyagin N.V.* New in-situ Al matrix composites based on Al—Ni—La eutectic. *Mater. Lett.* 2019. Vol. 245. P. 110—113.
15. *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. Alloy Compd.* 2015. Vol. 646. P. 741—747.
16. *Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K., Doroshenko V.V.* Phase diagram of the Al—Ca—Fe—Si system and its application for the design of aluminum matrix composites. *JOM*. 2018. Vol. 70. P. 2710—2715
17. *Bacaicoa I., Wicke M., Luetje M., Zeismann F., Brueckner-Foit A., Geisert A., Fehlbier M.* Characterization of casting defects in a Fe-rich Al—Si—Cu alloy by microtomography and finite element analysis. *Eng. Fract. Mech.* 2017. Vol. 183. P. 159—169.
18. *Ma Z., Samuel A.M., Doty H.W., Valtierra S., Samuel F.H.* Effect of Fe content on the fracture behaviour of Al—Si—Cu cast alloys. *Mater. Design*. 2014. Vol. 57. P. 366—373.
19. *Puncreobutr C., Lee P.D., Kareh K.M., Connolley T., Fife J.L., Phillion A.B.* Influence of Fe-rich intermetallics on solidification defects in Al—Si—Cu alloys. *Acta Mater.* 2014. Vol. 68. P. 42—51.
20. *Shurkin P.K., Dolbachev A.P., Naumova E.A., Doroshenko V.V.* Effect of iron on the structure, hardening and physical properties of the alloys of the Al—Zn—Mg—Ca system. *Tsvet. Metall.* 2018. No. 5. P. 69—77.
21. *Shurkin P.K., Belov N.A., Akopyan T.K., Alabin A.N., Aleshchenko A.S., Avxentieva N.N.* Formation of the structure of thin-sheet rolled product from a high-strength sparingly alloyed aluminum alloy «nikalin». *Phys. Metal. Metallograph.* 2017. Vol. 118. No. 9. P. 896—904.
22. *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. Цветная металлургия*. 2017. No. 6. С. 53—62.  
*Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Avxentieva N.N.* Combined effect of calcium and silicon on the phase composition and structure of Al—10%Mg alloy. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. No. 1. P. 67—75.
23. *Mann V.Kh., Alabin A.N., Krokhin A.Yu., Frolov A.V., Belov N.A.* New generation of high strength aluminum casting alloys. *Light Metal Age*. 2015. Vol. 73. No. 5. P. 44—47.
24. *Knipling 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.
25. *Clouet E., Barbu A., Lae L., Martin G.* Precipitation kinetics of Al<sub>3</sub>Zr and Al<sub>3</sub>Sc in aluminum alloys modeled with cluster dynamics. *Acta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 2313—2325.
26. *Zhou W.W., Cai B., Li W.J., Liu Z.X., Yang S.* Heatresistant

- Al—0.2Sc—0.04Zr electrical conductor. *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. Vol. 552. P. 353—358.
27. Booth-Morrison C., Mao Z., Diaz M., Dunand D.C., Wolverton C., Seidman D.N. Role of silicon in accelerating the nucleation of Al<sub>3</sub>(Sc, Zr) precipitates in dilute Al—Sc—Zr alloys. *Acta Mater.* 2012. Vol. 60(12). P. 4740—4752.
28. Sumiha Ikeshita, Ansis Strodahs, Zineb Saghi. Hardness and microstructural variation of Al—Mg—Mn—Sc—Zr alloy. *Micron*. 2016. Vol. 82. P. 1—8.
29. Lefebvre W., Danoix F., Hallem H., Forbord B., Bostel A., Marthinsen K. Precipitation kinetic of Al<sub>3</sub>(Sc, Zr) dispersoids in aluminium. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 470. P. 107—110.
30. Belov N.A., Batyshev K.A., Doroshenko V.V. Microstructure and phase composition of the eutectic Al—Ca alloy, additionally alloyed with small additives of zirconium, scandium and manganese. *Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 43. No. 2. P. 49—54.
31. 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. P. 89—94.
32. Naumova E.A., Akopyan T.K., Letyagin N.V., Vasina M.A. Investigation of the structure and properties of eutectic alloys of the Al—Ca—Ni system containing REM. *Non-Ferr. Met.* 2018. No. 2. P. 25—30.
33. Glazoff M.V., Khvan A.V., Zolotarevsky V.S., Belov N.A., Dinsdale A.T. Casting aluminum alloys. their physical and mechanical metallurgy. Oxford: Elsevier, 2019.
34. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2010. Belov N.A. Phase composition of industrial and prospective aluminum alloys. Moscow: MISIS, 2010 (In Russ.).
35. Deev V.B., Prusov E.S., Kutsenko A.I. Theoretical and experimental evaluation of the effectiveness of aluminum melt treatment by physical methods. *Metal. Ital.* 2018. No. 2. P. 16—24.
36. Деев В.Б., Пономарева К.В., Приходько О.Г., Сметанюк С.В. Влияние температур перегрева и заливки расплава на качество отливок из алюминиевых сплавов при литье по газифицируемым моделям. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2017. No. 3. С. 65—71. Deev V.B., Ponomareva K.V., Prikhodko O.G., Smetanyuk S.V. Influence of temperatures of melt overheating and pouring on the quality of aluminum alloy lost foam castings. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No.4. P. 373—377.
37. Белов Н.А., Белов В.Д., Савченко С.В. Поршневые силумины. М.: Руда и металлы, 2011. Belov N.A., Belov V.D., Savchenko S.V. Piston silumins. Moscow: Ruda i metally, 2011 (In Russ.).
38. 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.
39. Deschamp A., Guyo P. In situ small-angle scattering study of the precipitation kinetics in an Al—Zr—Sc alloy. *Acta Mater.* 2007. Vol. 55. P. 2775—2783.
40. 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.
41. Lefebvre W., Danoix F., Hallem H., Forbord B., Bostel A., Marthinsen K. Precipitation kinetic of Al<sub>3</sub>(Sc, Zr) dispersoids in aluminium. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 470. P. 107—110.