

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет  
«МИСИС»

Барыкин Михаил Александрович

Обоснование состава и структуры заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавов  
типа «естественный композит»

2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: к.т.н. Наумова Е.А.

Москва – 2025 год

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы:

В последнее время возрастаёт потребность в новых алюминиевых сплавах, которые могли бы удовлетворять все возрастающим потребностям современной промышленности. В частности, в машиностроении требуются сплавы, которые могли бы иметь высокую технологичность, как при литье, так и при деформационной обработке, а также могли бы обладать высокими механическими свойствами, как при комнатной, так и при повышенной температуре. Помимо этого, требуются сплавы с низкими показателями ТКЛР (температурным коэффициентом термического расширения).

В автомобилестроении есть потребность в замене поршневых сплавов, которые на сегодняшний день представлены эвтектическими и заэвтектическими силуминами. Силумины весьма технологичны при изготовлении литых изделий, обладают малой плотностью, высокой коррозионной стойкостью, износостойкостью и низким ТКЛР, что и обуславливает их широкое применение.

Недостатком марочных сплавов системы Al-Si является то, что изготовление штампованных поршней достаточно дорогостоящее и конечное изделие имеет стоимость в 2,5-3 раза большую, чем аналогичное изделие, изготовленное методом литья. Это обусловлено технологией изотермической штамповки поршней из силумина АК18, которая является сложной и дорогостоящей. Другие методы деформационной обработки для поршней ДВС из сплава АК18 не подходят в связи с технологическими свойствами сплава. Но, при этом, современные высокооборотистые двигатели с малым ходом поршня требуют изготовления поршней именно методами деформационной обработки, поскольку деформированные изделия обладают большим запасом прочности в сравнении с литыми.

В течение последнего десятилетия ведутся разработки алюминиевых сплавов на основе новых систем легирования. Одной из перспективных систем легирования является система Al-Ca. Сплавы на ее основе высокотехнологичны одновременно при литье и деформации, имеют низкую плотность, высокую коррозионную стойкость и сопоставимы по цене с силуминами. В литом состоянии алюминиево-кальциевая эвтектика имеет тонкое строение, подобное модифицированной алюминиево-кремниевой эвтектике, что исключает необходимость в модификации сплавов

системы Al-Ca при выплавке. В более сложных системах Al-Ca-X (где X- это Mn, Ni, Ce, Fe, Si и др.) кальций образует тройные интерметаллидные фазы, имеющие компактную форму и малые размеры. Поэтому в областях заэвтектических концентраций кальция возможно создавать сплавы типа «естественные композиты» с особыми физико-механическими свойствами (высокие жаропрочность, износостойкость, низкий ТКЛР и др.). и получать из них различные деформированные полуфабрикаты.

**Целью работы** являлось обоснование состава высокотехнологичного заэвтектического алюминиево-кальциевого сплава с улучшенным комплексом технологических и физико-механических свойств.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Расчет фазового состава системы Al-Ca-Mn-Ni-(Fe-Si) и ее подсистем в заэвтектических областях.
2. Изучение закономерностей формирования литой структуры заэвтектических сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni-(Fe-Si) и ее подсистем.
3. Обоснование концентрационных областей существования перспективных заэвтектических сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni-(Fe-Si) и ее подсистем.
4. Изучение закономерностей влияния термодеформационной обработки на структуру и свойства заэвтектических сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni-(Fe-Si) и ее подсистем.
5. Выбор сплавов оптимального состава, исследование их технологических и физико-механических свойств.
6. Исследование влияния легирующих компонентов Zn, Mg, Cu, Sc на упрочнение алюминиевого твердого раствора заэвтектических сплавов оптимального состава.
7. Получение отливок, слитков и деформированных полуфабрикатов из отобранных заэвтектических сплавов в полупромышленных условиях.
8. Проведение сравнительного анализа структуры и свойств предложенного сплава в сравнении с силумином типа АК18.

#### **Научная новизна:**

1 С помощью расчетных и экспериментальных методов впервые были обоснованы составы заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавов Al-8Ca-2Mn и Al-8Ca-2Mn-1Ni (масс.-%), которые характеризуются требуемой структурой «естественного композита»: компактные мелкие (не более 25-30 мкм) первичные

кристаллы, равномерно распределенные на фоне высокодисперсных эвтектик. Общее количество интерметаллидов в сплавах превышает 40 об%, а температура солидус выше 600°C.

2. Спрогнозировано строение поверхностей ликвидус систем Al-Ca-Mn и Al-Ca-Mn-Ni, включая области кристаллизации соединений  $Al_{10}CaMn_2$   $Al_9CaNi$ .

3. Установлены закономерности изменения структуры и свойств перспективных алюминиево-кальциевых сплавов в процессе литья (образование компактных первичных кристаллов при замедленном охлаждении) и термодеформационной обработки (сфероидизация и фрагментация интерметаллидов), что приводит к увеличению пластичности сплава.

4. Установлена возможность изготовления перспективных заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавов на основе сырья с повышенным содержанием железа (вторичного сырья). Показано, что уменьшение скорости охлаждения сплавов с высоким содержанием железа (до 1%) способствует получению более благоприятной структуры.

5. Установлена возможность упрочнения твердого раствора перспективного заэвтектического сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni малыми добавками Sc. При этом упрочнение достигается при более высоких температурах по сравнению с доэвтектическими сплавами (350-400°C против 300-350°C), что говорит о более высокой термической стабильности.

### **Практическая значимость:**

1. Разработан и запатентован (патент №2795622) заэвтектический алюминиево-кальциевый сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni, предназначенный для получения фасонных отливок и деформированных полуфабрикатов с высокими механическими свойствами и пониженным ТКЛР (предел прочности 237МПа, относительное удлинение 4,7%, ТКЛР 20,15). Значения из патента!

2. Разработанный в диссертационной работе сплав прошел опробование на предприятии ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики» при получении длинномерных литых заготовок диаметром 13 мм с использованием плавильно-литейного комплекса с электромагнитным кристаллизатором (ЭМК) и деформированного прутка (3,7 мм) с использованием установки Конформ.

3. Из запатентованного сплава была получена отливка в виде кольца методом центробежного литья в ИМЕТ РАН с целью опробования возможности изготовления полых изделий в форме тел вращения. В частности, для изготовления гильз блоков цилиндров для ДВС, втулок, для изготовления тонкостенных фасонных отливок.

4. Результаты работы внедрены в учебный процесс на кафедре ОМД НИТУ МИСИС при подготовке магистров по дисциплинам: Материаловедение легких сплавов» и «Материаловедение и термическая обработка».

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Расчет фрагментов фазовой диаграммы Al-Ca-Mn-Ni-(Fe, Si) и её подсистем в заэвтектической области.
2. Обоснование закономерностей формирования литой структуры заэвтектических сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni-Fe-Si и её подсистем.
3. Обоснование закономерностей влияния термодеформационной обработки на структуру и свойства заэвтектических сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni-(Fe, Si) и её подсистем.
4. Выбор сплавов оптимального состава и исследование их технологических и физико-механических свойств.
5. Оценка влияния легирующих элементов Zn, Mg, Cu, Zr, Sc на упрочнение алюминиевого твердого раствора заэвтектических сплавов оптимального состава.
6. Получение заэвтектических сплавов оптимального состава с помощью полупромышленных методов литья и деформационной обработки.

**Апробация работы:**

Основные результаты работы были изложены на следующих научных конференциях: XIX международный форум-конкурс студентов и Молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования», 2023, Санкт Петербург, СПБГУ; Международная научно-практическая конференция (в рамках Международного кузнецкого фестиваля «Секреты средневековых кузнецов»), Москва, 2023; Инновационные технологии, оборудование и материальные заготовки в машиностроении, Москва, 2022; Abstracts of the IV International Conference and School of Young Scientists. Belgorod, 2022; Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов, Москва, 2022; Abstracts of the IV International Conference and School of Young Scientists. Belgorod, 2022; III Международная школа-конференция молодых ученых, Белгород, 2021; Международная научно-техническая конференция, посвященная 150-летию со дня рождения академика А.А. Байкова. 2020; XXXI международный молодежный научный форум «Ломоносов-2024», 12-26 апреля 2024 года; III международная научная конференция «Новые материалы и технологии для устойчивого развития» Москва 2024; LXVII Международная конференция «Актуальные вопросы прочности». Екатеринбург, 2024; Результаты работы вошли в отчеты по следующему научно-исследовательскому проекту: гранту РНФ №20-19-00746 «Создание научных принципов многокомпонентного легирования заэвтектических

кальций-содержащих сплавов с особыми физико-механическими свойствами» и его продления РНФ №20-19-00746-П.

**Публикации:**

Основное содержание диссертации опубликовано в 10 печатных работах в изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Web of Science и/или Scopus. Получен 1 патент на изобретение РФ.

**Достоверность научных результатов:**

О достоверности и надежности полученных результатов свидетельствует хорошая корреляция между результатами математического моделирования в программе Thermo-calc и физическим экспериментом, которые выполнялись на современном аналитическом и испытательном оборудовании. О надежности результатов также свидетельствует их повторяемость, высокая оценка представленных данных на многочисленных профильных конференциях, корреляция с другими работами, а также публикации результатов работы в журналах, входящих в Web of Science (Core Collection)/Scopus. Полученные результаты не противоречат общенаучным металловедческим представлениям. Все испытания проводились согласно рекомендациям действующих ГОСТов. Текст диссертации и автореферата проверен на отсутствие плагиата с помощью программы "Антиплагиат" (<http://antiplagiat.ru>).

**Личный вклад автора:**

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

**Вклад соавторов:**

Руководство работой осуществляла к.т.н., доцент Е. А. Наумова. Автор выражает благодарность проф., д.т.н. Н. А. Белову за ценные рекомендации, участие в анализе результатов и подготовке статей, а также благодарность коллективу кафедры обработки металлов давлением.

## **Структура и объем диссертации:**

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, основных выводов, изложенных на 139 страницах машинописного текста, включающего 97 рисунков, 41 таблицу, список использованных источников из 127 наименований отечественных и зарубежных авторов, а также 4 приложений.

## **Основное содержание работы:**

**Введение** посвящено актуальности проблемы, целям и задачам диссертационной работы.

**Глава 1** представляет собой аналитический обзор литературы, направленный на изучения публикаций, предшествующих диссертационному исследованию. В частности, были изучены материалы по двойным системам Al-Ca, Al-Mn, Al-Ni, тройным Al-Ca-Mn, Al-Ca-Ni в доэвтектических областях. Эти системы были выбраны на основании более ранних работ, в которых установлено наличие компактных тройных соединений AlCaX (X - это Mn, Ni и др.), которые не снижают технологичность сплавов в процессе горячей прокатки. Также была проанализирована литература, посвященная технологическим методам получения изделий из литьевых алюминиевых сплавов и области применения этих сплавов.

**Глава 2** Посвящена материалам и методам исследования, применяемым в ходе диссертационной работы. Она включает в себя расчетные методы исследования систем легирования в заэвтектических областях с применением ПО Thermo-calc; технологии плавки и литья; пробоподготовку; методику измерения твердости по Виккерсу и удельной электропроводности с использованием вихревокового структуроскопа; методику горячей продольной и радиально-сдвиговой прокатки; термическую обработку, методику исследования структуры, в том числе с использованием ПО Sizer и Imagej, прочностных свойств и определения ТКЛР.

В ходе работы были проведены расчеты с помощью ПО Thermo-Calc фрагментов фазовой диаграммы Al-Ca-Mn-Ni-(Fe, Si) и ее подсистем (в виде поверхностей ликвидуса, полигермических разрезов, расчетов фазового состава сплавов и др.) в области существования тройных соединений. Возможности ПО Thermo-Calc позволяют производить расчёты многокомпонентных систем легирования по принципу зависимости химических потенциалов и температуры. Также в ходе работы требовалось произвести выплавку экспериментальных сплавов. Плавка осуществлялась в 3 кг (по золоту) печи сопротивления Graficarbo. Получали сплавы на основе высокочистого

алюминия А99, >99.9%Ca (ГОСТ11069-2019), лигатур Al-20Mn, Al-20Ni, Al-10Zr, Al-10Sc, Al-10Fe, (ГОСТ-53777-2010), кремния (ГОСТ 2169-2024),>99% Si, цинка (ГОСТ 3640-94), >99.9%Zn, электродной меди (ГОСТ 859-2014) и магния (ГОСТ 804-93),>99.9% Mg.

При температуре 830°C в расплавленный алюминий вводили лигатуры и чистые компоненты. Затем производилась выдержка 10 минут, после чего снимался шлак и производилась заливка. Литье осуществлялось в графитовые изложницы с размерами 10x20x180 мм и 15x30x200 мм.

Для подготовки металлографических образцов с целью изучения микроструктур сплавов использовались ленточная пила и шлифовальная машина saphir 360 с абразивными кругами с гритностью: 320, 600, 1200, 2500 и полировальный ветошный круг с суспензией и мылом.

Исследование структур сплавов, а также МРСА (микрорентгеноспектральный анализ) проводились на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3, укомплектованном энергодисперсионной приставкой-микроанализатором INCA Energy 15013 X-act с детектором X-act ADD и программным обеспечением INCA Energy для проведения микроанализа, построения профилей состава и карт распределения химических элементов. Также в работе использовался оптический микроскоп Olympus GX51. На полученных изображениях проводили количественный металлографический анализ с использованием ПО Sizer и ImageJ.

Были проведены замеры УЭП (удельной электропроводности) всех экспериментальных сплавов с использованием вихревокового структуроскопа ВЭ-26НП.

Для измерения твердости использовался универсальный твердомер Metkon Duroline MH-6. Нагрузка выставлялась равной (P=10Н или 1Кгс) и время выдержки 5 секунд. Подготовленный образец с финишем на 2500 грит подвергался 5 замерам. По результатам 5 измерений вычислялось среднее арифметическое значение твердости.

Горячая прокатка проводилась на стане ДУО 210. Прокатка осуществлялась с обжатиями по 10% до высоты 2 мм при температуре от 450°C до 500°C.

Термическая обработка экспериментальных сплавов производилась в муфельных печах SNOL 8.2/1100. Сплавы подвергали гомогенизационному отжигу перед горячей прокаткой, а также сфероидизирующему отжигу с целью изменения морфологии первичных кристаллов, а также интерметаллидов эвтектического происхождения.

Испытания на одноосное растяжение проводились согласно ГОСТ 1497-84. Для этого были изготовлены образцы по ГОСТ 1497-84, вырезанные из проката. После удаления с образцов поверхностных дефектов, проводились испытания на разрывной машине Zwick/Roell Z250.

**Глава 3** посвящена расчету фазового состава и исследованию структуры заэвтектических сплавов систем Al-Ca-Mn и Al-Ca-Mn-Ni.

#### *Сплавы системы Al-Ca-Mn*

В ходе работы с применением ПО Thermo-Calc (базы данных TCAL4 и TTAL5) были рассчитаны поверхность ликвидуса, полтермические сечения и кривые неравновесной кристаллизации Sheil-Guliver, а также рассчитаны интервалы кристаллизации и фазовый состав сплавов при комнатной температуре. По результатам расчета были выбраны сплавы: Al-6Ca-1,5Mn, Al-6Ca-2Mn, Al-6Ca-3Mn, Al-8Ca-1Mn, Al-8Ca-2Mn. Эти сплавы обладают наименьшим интервалом кристаллизации в диапазоне от 54°C до 110°C и имеют в своем составе от 30% до 40% интерметаллидных фаз первичного и эвтектического происхождения. Далее в ходе эксперимента были выплавлены сплавы и проведены исследования структур. Было установлено, что сплав Al-8Ca-1Mn является наиболее близким к точке тройной эвтектики и состоит из колоний высокодисперсной тройной эвтектики с малым количеством дендритов (Al) и отдельных мелких включений фазы  $\text{Al}_{11}\text{CaMn}_2$  (по данным МРСА), размерами не более 5-10 мкм. Было показано, что кальций в количестве 8-10 масс. % активирует формирование тройного соединения  $\text{Al}_{11}\text{CaMn}_2$ . Данная фаза может присутствовать либо в виде светлых кристаллов с четкой огранкой или хлопьевидной морфологии. В некоторых случаях кристаллы могут быть и вовсе компактной формы (многогранники). При понижении содержания кальция до 6%, появляется фаза  $\text{Al}_6\text{Mn}$  с растворенным в ней небольшим количеством кальцием. Эти кристаллы имеют серый цвет на фотографиях (СЭМ) и имеют вытянутую форму в виде пластин или многогранников. Но при этом, в сплаве Al-6Ca-3Mn можно наблюдать тройную фазу, по-видимому,  $\text{Al}_{11}\text{CaMn}_2$ . Далее, с применением эмпирических методов, к которым относятся прямой термоанализ и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) было выявлено, что в системе наблюдаются две нонвариантные реакции. Из-за наличия тройной фазы предположили, что это реакции: перитектическая ( $\text{L}+\text{Al}_6(\text{Mn,Ca}) \rightarrow \text{Al}_4(\text{Ca,Mn})$ ) и эвтектическая ( $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_4\text{Ca} + \text{Al}_{11}\text{CaMn}_2$ ). Также с

помощью РФА была установлена формула компактных первичных кристаллов -  $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$ .

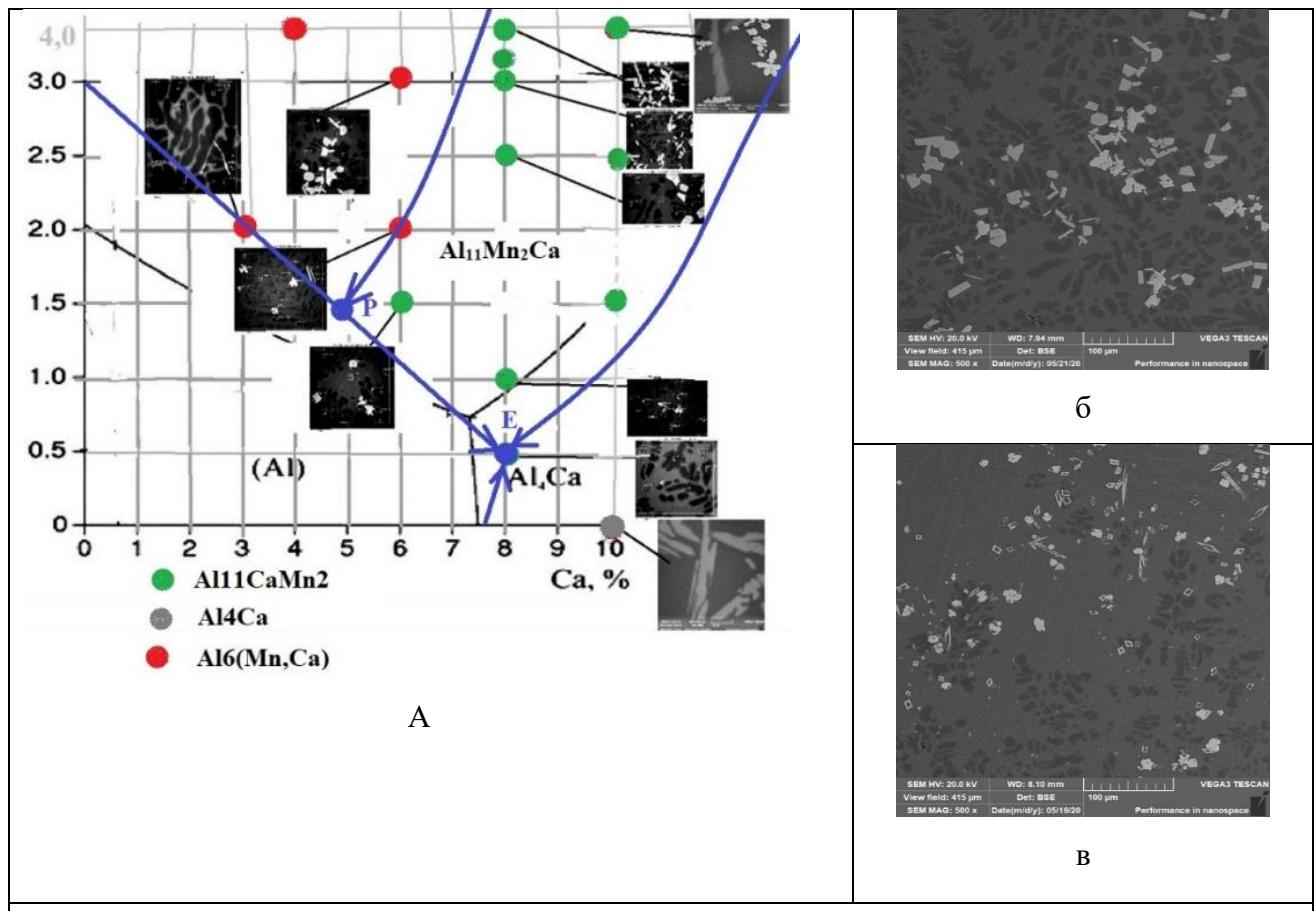


Рисунок 1 – Проекция поверхности ликвидус, полученная по экспериментальным данным (СЭМ, МРСА); б – микроструктура сплава Al-6Ca-3Mn; в - микроструктура сплава Al-8Ca-2Mn.

Исходя из результатов эксперимента было предположено строение поверхности ликвидуса системы Al-Ca-Mn (рисунок 1а). Также было установлено, что наиболее подходящими составами для изготовления сплавов типа «естественный композит» являются Al-8Ca-2Mn и Al-6Ca-3Mn, имеющие в структуре 7-8% первичных кристаллов малого размера (не более 30 мкм), компактной формы, равномерно распределенные на фоне высокодисперсных эвтектик (рисунок 1б, в).

В процессе деформационной обработки экспериментальных сплавов было установлено, что сплав Al-8Ca-2Mn обладает более высокой технологичностью, как при горячей, так и при холодной прокатке по сравнению со сплавом Al-6Ca-3Mn, поэтому в дальнейшем в качестве базовой заэвтектической композиции рассматривался сплав Al-8Ca-2Mn.

### *Сплавы системы Al-Ca-Mn-Ni*

Из более ранних работ известно, что добавка никеля способствует повышению прочности и жаропрочности алюминиевых сплавов, а в алюминиево-кальциевых сплавах образуется компактная тройная фаза  $\text{Al}_9\text{CaNi}$ , предположительно соответствующая требованиям к первичным кристаллам в алюминиевых «естественных композитах». В ходе работы был осуществлен расчет поверхности ликвидус системы Al-Ca-Mn-Ni (Рис.3а), кривых неравновесной кристаллизации, а также построены полтермические разрезы в ПО Thermo-calc. На основании расчетов были отобраны и выплавлены сплавы Al-8Ca-2Mn-(0,5-4,0)Ni, исследована их структура при обычном (графитовая форма) и медленном (с печью) охлаждении. Согласно данным МРСА, серые кристаллы соответствуют формуле  $\text{Al}_{10}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{Ca}$ , а белые –  $\text{Al}_9\text{Ca}(\text{Ni},\text{Mn})$ . В структуре медленно охлажденного сплава Al-8Ca-2Mn-0.5Ni (рисунок 4а) видны кристаллы фазы  $\text{Al}_{10}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{Ca}$ , двойная эвтектика  $[(\text{Al})+\text{Al}_4\text{Ca}]$  и более сложные эвтектики.

Согласно расчету, сплавы заканчивают кристаллизацию в области четверной эвтектики. В ней содержатся фазы:  $\text{Al}_{31}\text{Mn}_6\text{Ni}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ,  $\text{Al}_4\text{Ca}$  и  $(\text{Al})$ . Из более ранних исследований известно, что в системе Al-Ca-Ni присутствует соединение  $\text{Al}_9\text{CaNi}$ , а в системе Al-Ca-Mn формируется фаза  $\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Ca}$ , поэтому предположили, что четверная эвтектика в исследуемой системе может содержать эти фазы. Согласно данным МРСА, в фазе  $\text{Al}_9\text{CaNi}$  растворен марганец, а в фазе  $\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Ca}$  растворен никель. Предположительно, в системе Al-Ca-Mn-Ni содержится эвтектика  $[(\text{Al})+\text{Al}_4\text{Ca}+\text{Al}_9\text{Ca}(\text{Ni},\text{Mn})+\text{Al}_{10}(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{Ca}]$ .

На фоне эвтектик с высокодисперсной структурой равномерно распределены равноосные кристаллы малого размера (не более 30-40 мкм). Из расчетов было получено, что общая доля интерметаллидных фаз при увеличении концентрации никеля увеличивается до 45%, что говорит о перспективности этих композиций. На базе полученных данных предположили распределение фазовых областей в твердом состоянии в алюминиевом углу системы Al-Ca-Mn-Ni (рисунок 3б).

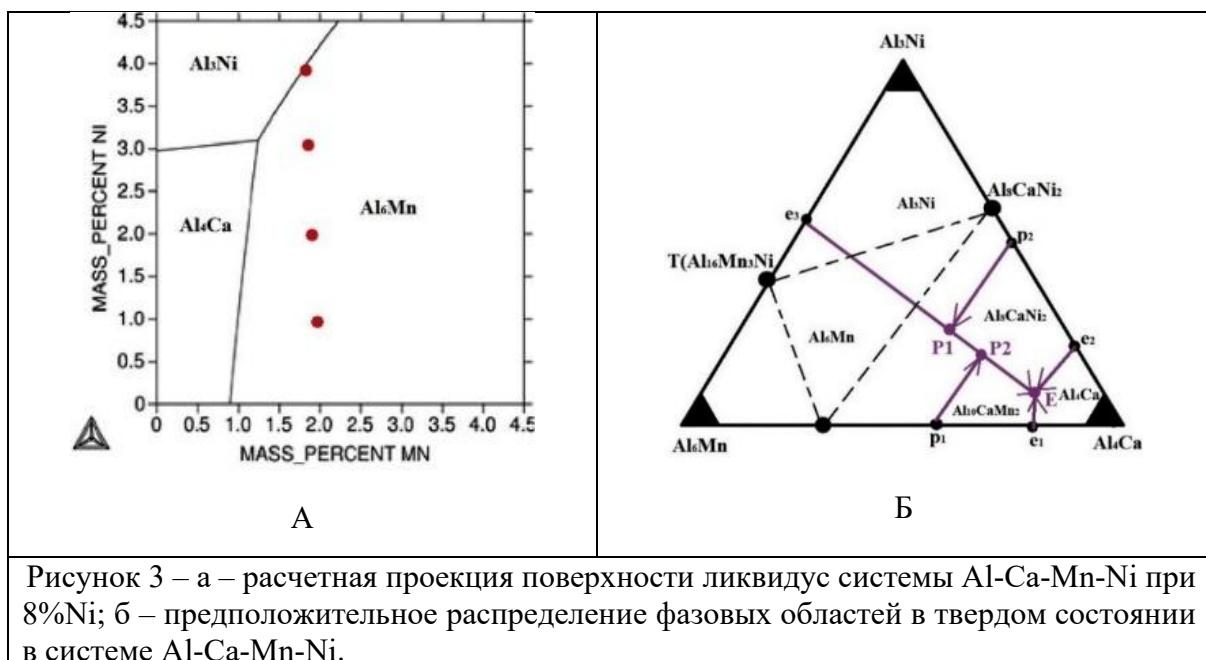


Рисунок 3 – а – расчетная проекция поверхности ликвидус системы Al-Ca-Mn-Ni при 8%Ni; б – предположительное распределение фазовых областей в твердом состоянии в системе Al-Ca-Mn-Ni.

Исходя из экспериментальных данных было установлено, что в системе Al-Ca-Mn-Ni реализуются три нонвариантные реакции. Из них две перитектические  $L+Al_3Ni \rightarrow (Al)+Al_6Mn+Al_8CaNi_2$  (P1);  $L+Al_6Mn \rightarrow (Al)+Al_{10}Mn_2Ca+Al_8CaNi_2$  (P2) и одна эвтектическая  $L \rightarrow (Al)+Al_4Ca+Al_{10}Mn_2Ca+Al_8CaNi_2$  (E).

При этом, исходя из морфологии фаз  $Al_{10}Mn_2Ca$  и  $Al_8CaNi_2$  предположили, что сплавы четверных систем легирования могут обладать достаточной технологичностью при деформационной обработке за счет того, что эти фазы достаточно мелкодисперсные и обладают окружлой формой, что вполне удовлетворяет требованиям к структуре сплавов типа «Естественный композит». В таблице 1 представлены твердость и удельная электропроводность (УЭП) сплавов в литом состоянии, а также после термической обработки (отжига) по режиму (500°C 3 часа).

Из результатов следует (таблица 1), что все сплавы обладают высокой твердостью в литом состоянии, при увеличении содержания никеля в сплаве твердость закономерно увеличивается. После термической обработки твердость сплавов становится практически одинаковой. При этом у всех сплавов после отжига увеличилась электропроводность, но точной корреляции между количеством никеля и УЭП не обнаружено. При этом УЭП довольно низкий для алюминиевых сплавов, что характерно для заэвтектических сплавов из-за высокой доли интерметаллидов. Одновременно предполагалось, что у этих сплавов может быть низкий коэффициент линейного термического расширения.

Таблица 1 – Твердость и УЭП сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni в литом и термообработанном состоянии.

Сплав	HVгр.	$\Omega^*$ , МСм/м	Сплав	HVгр.	$\Omega$ , МСм/м
			Литые		
Al-8Ca-2Mn-0,5Ni	91±3	8,30	Al-8Ca-2Mn-0,5Ni	74±2	12,79
Al-8Ca-2Mn-1Ni	97±3	9,51	Al-8Ca-2Mn-1Ni	72±2	13,22
Al-8Ca-2Mn-2Ni	96	9,18	Al-8Ca-2Mn-2Ni	73	10,5
Al-8Ca-2Mn-3Ni	100	9,12	Al-8Ca-2Mn-3Ni	78,3	11,9
Al-8Ca-2Mn-4Ni	103	7,00	Al-8Ca-2Mn-4Ni	77	10,1

В ходе работы проводили деформационную обработку сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni и было показано, что только один сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni обладает достаточной пластичностью при горячей прокатке. Остальные сплавы с более высоким содержанием никеля разрушились. Причиной разрушения стали интерметаллиды  $Al_8CaNi_2$ , которые выступили в качестве концентратора напряжений. Данный интерметаллид отсутствует в сплаве Al-8Ca-2Mn-1Ni. При этом показано, что фаза  $Al_{10}CaMn_2$  не охрупчивает сплав.

Таким образом показано, что только сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni удовлетворяет поставленным требованиям. На рисунке 5 представлены фрактограммы изломов сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni и сплава AK18. Также в таблице 2 представлены физико-механические свойства сплавов Al-8Ca-2Mn-1Ni и AK18.

Таблица 2 – Физико-механические свойства сплавов Al-8Ca-2Mn-1Ni и AK18 в ГП состоянии

Сплав	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	HV	$\Omega$ , МСм/м
Al-8Ca-2Mn-1Ni	321	428	3,2	98	15,75
AK18	250	314	0,56	111	18,2

Помимо прокатки, проводили прямое прессование и дальнейшее деформирование прессованных прутков из сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni методом РСП, что также показало превосходство экспериментального сплава над силумином (рисунки 6-7). В силумине в процессе деформационной обработки начали развиваться трещины по телу первичных кристаллов кремния. В то же время у сплава системы Al-8Ca-2Mn-1Ni не наблюдается растрескивание кристаллов в процессе деформационной обработки.

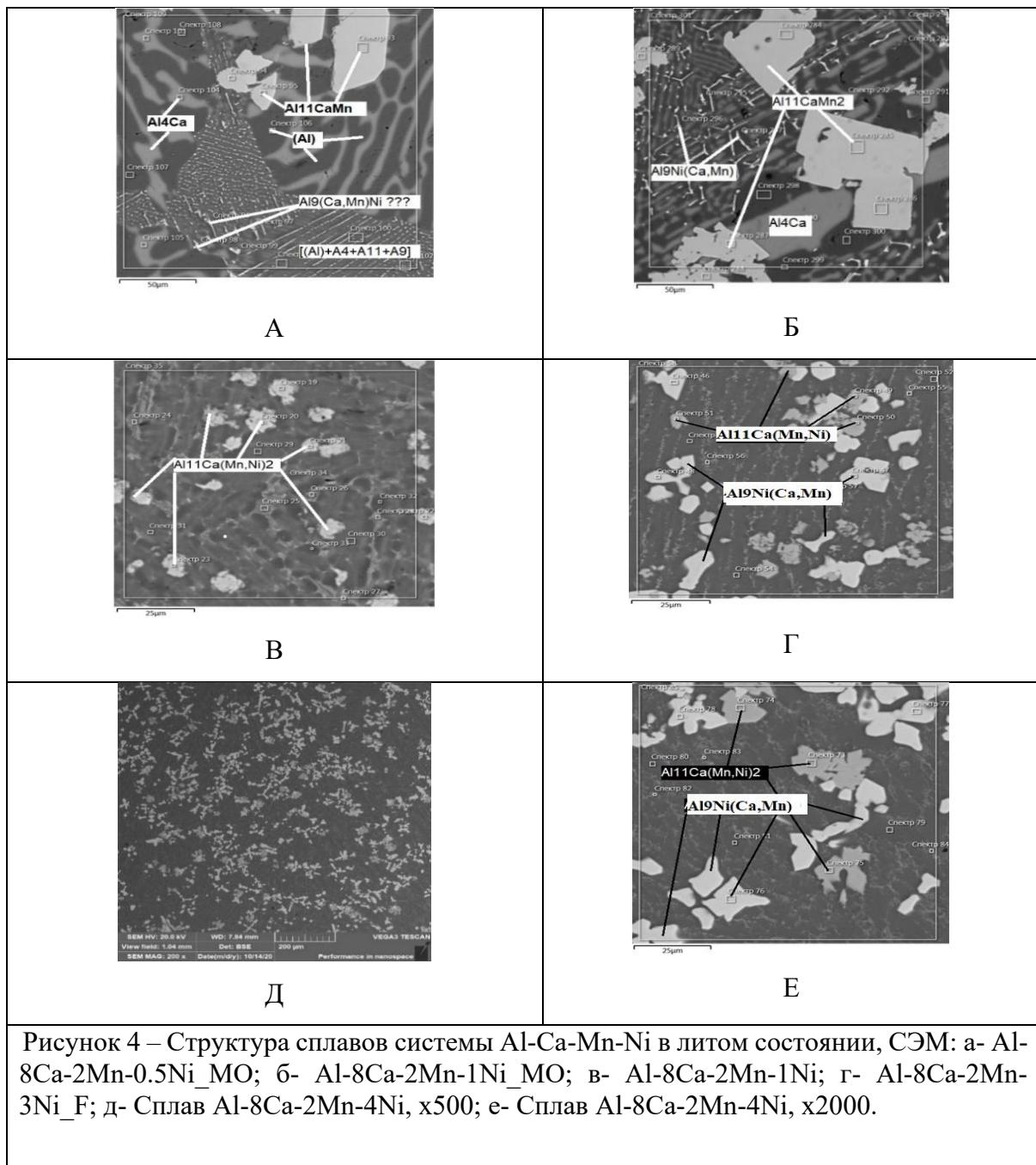


Рисунок 4 – Структура сплавов системы Al-Ca-Mn-Ni в литом состоянии, СЭМ: а- Al-8Ca-2Mn-0.5Ni\_MO; б- Al-8Ca-2Mn-1Ni\_MO; в- Al-8Ca-2Mn-1Ni; г- Al-8Ca-2Mn-3Ni\_F; д- Сплав Al-8Ca-2Mn-4Ni, x500; е- Сплав Al-8Ca-2Mn-4Ni, x2000.

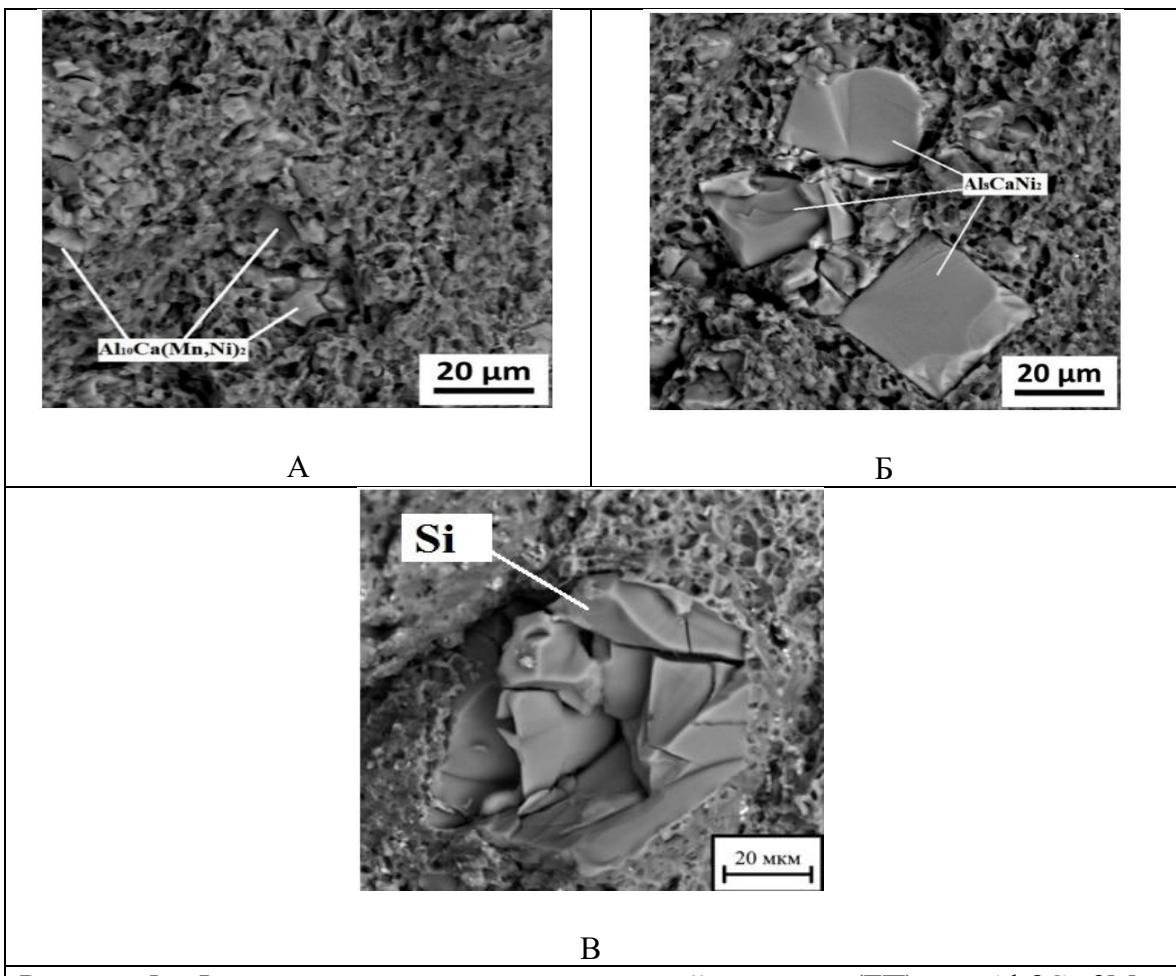


Рисунок 5 - Фрактограммы листов после горячей прокатки (ГП): а – Al-8Ca-2Mn-1Ni; б – Al-8Ca-2Mn-2Ni; в – AK18.

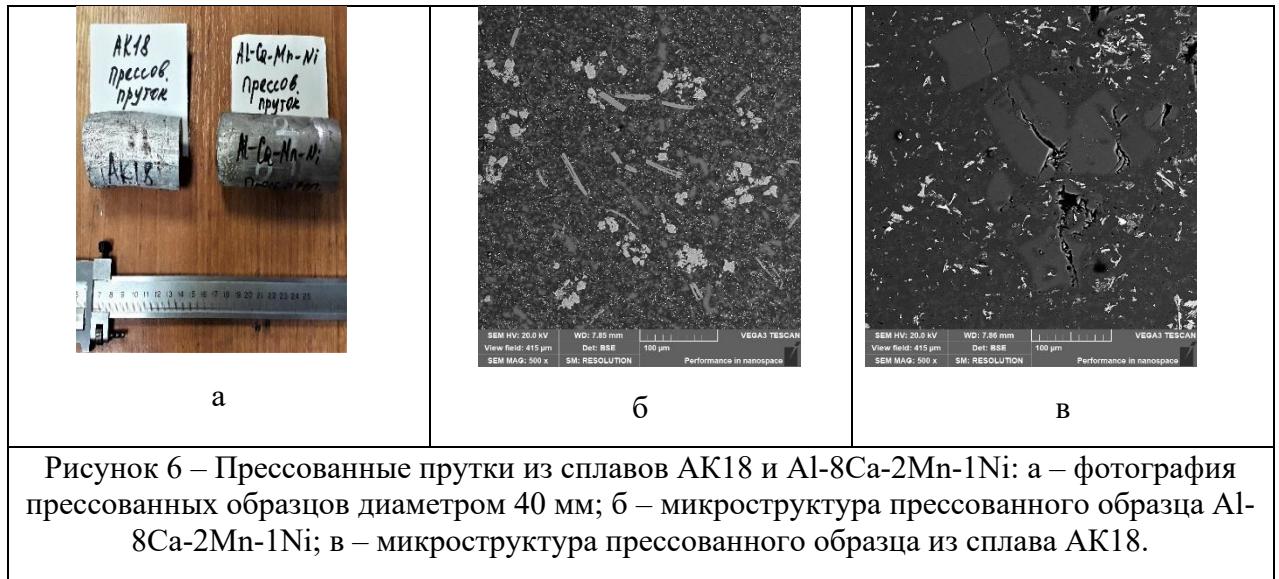
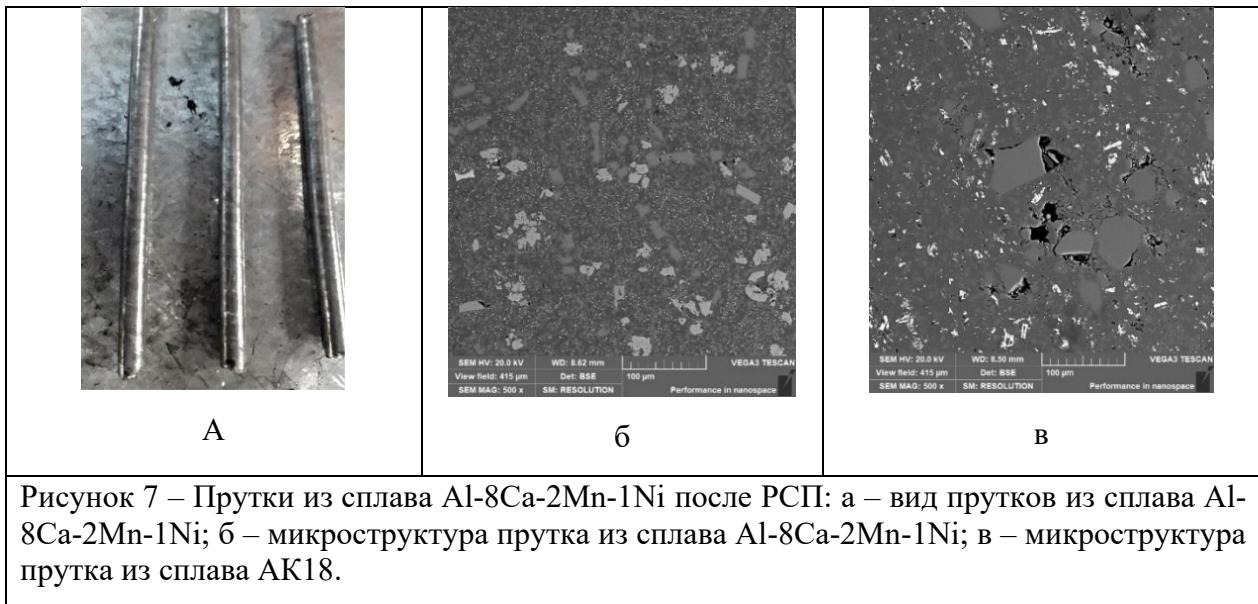


Рисунок 6 – Прессованные прутки из сплавов AK18 и Al-8Ca-2Mn-1Ni: а – фотография прессованных образцов диаметром 40 мм; б – микроструктура прессованного образца Al-8Ca-2Mn-1Ni; в – микроструктура прессованного образца из сплава AK18.



## Глава 4 посвящена изучению фазового состава и структуры сплавов систем Al-Ca-Mn-Fe-Si и Al-Ca-Mn-Ni-Fe-Si

## Глава 4 посвящена изучению фазового состава и структуры сплавов систем Al-

-Fe-Si и Al-Ca-Mn-Ni-Fe-Si.

Сплавы Al-8Ca-2Mn-xFe-ySi

Целью данного эксперимента было установление возможности изготовления экспериментальных композиций на базе вторичного сырья. В ходе работы были проведены расчеты сплавов Al-8Ca-2Mn с добавками железа и кремния. Было установлено, что наиболее дисперсная структура наблюдается у сплава с содержанием железа 0,3%. При этом наличие кремния нежелательно в этих сплавах по причине формирования первичных кристаллов Al<sub>6</sub>Mn. На рисунках 8–9 показаны структуры сплавов Al-8Ca-2Mn-xFe-ySi. В ходе горячей прокатки было подтверждено, что наличие мелкодисперсной и компактной морфологии железистых фаз (Al<sub>10</sub>CaFe<sub>2</sub>) эвтектического происхождения позволяет проводить горячую прокатку с общей степенью обжатия до 80%. Показано, что горячий прокат из сплава Al-8Ca-2Mn-0,3Fe обладает лучшими механическими свойствами (предел прочности 262 МПа, относительное удлинение 1,7 МПа) по сравнению с другими композициями. На рисунке 8 видно, что с уменьшением количества железа уменьшается количество фазы Al<sub>6</sub>(Mn, Fe), которая имеет игольчатую морфологию. Формирование данной фазы может быть обусловлено увеличением интервала кристаллизации и сдвигом равновесия в сторону образования фазы Al<sub>6</sub>Mn в сплавах с железом.

Кремний не формирует отдельные первичные кристаллы и не растворяется, но при этом входит в состав соединения  $\text{Al}_2\text{CaSi}_2$  эвтектического происхождения. Данные

криSTALLы мелкодисперсные и не оказывают значительного влияния на пластичность эвтектической матрицы. При этом в структуре сплавов с кремнием наблюдаются первичные кристаллы  $\text{Al}_6\text{Mn}$ . Они также, как в случае с железом, могут образовываться за счет смещения равновесия в область первичной кристаллизации марганцевой фазы.

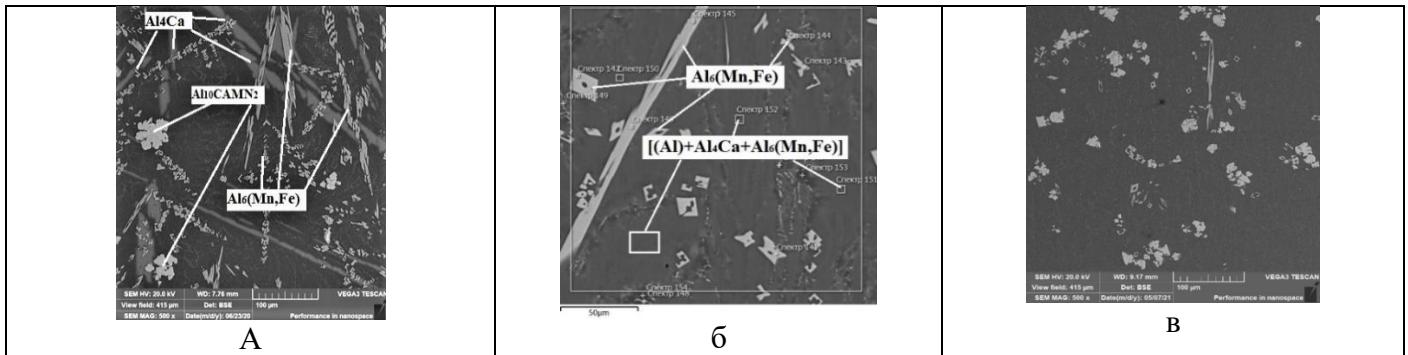


Рисунок 8 - Микроструктура сплавов в литом состоянии, СЭМ: а- $\text{Al}-8\text{Ca}-2\text{Mn}-1\text{Fe}$ ; б-  $\text{Al}-8\text{Ca}-2\text{Mn}-0.5\text{Fe}$ ; в -  $\text{Al}-8\text{Ca}-2\text{Mn}-0.3\text{Fe}$ .

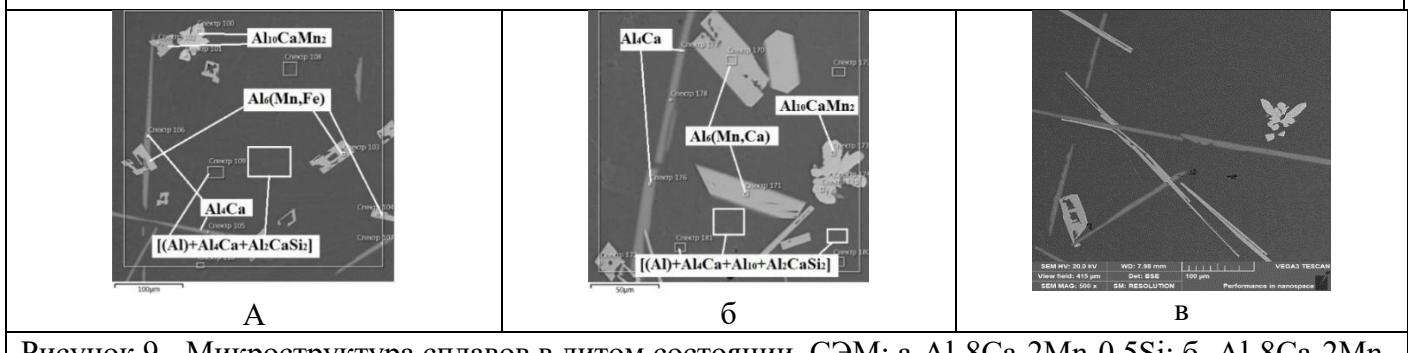


Рисунок 9 - Микроструктура сплавов в литом состоянии, СЭМ: а- $\text{Al}-8\text{Ca}-2\text{Mn}-0.5\text{Si}$ ; б-  $\text{Al}-8\text{Ca}-2\text{Mn}-0.3\text{Si}$  увеличение 1000x; в-  $\text{Al}-8\text{Ca}-2\text{Mn}-0.3\text{Si}$  увеличение 500x.

### Сплавы $\text{Al}-8\text{Ca}-2\text{Mn}-1\text{Ni}-x\text{Fe}-y\text{Si}$

В ходе исследования фазового состава сплавов системы  $\text{Al}-\text{Ca}-\text{Mn}-\text{Ni}-x\text{Fe}-y\text{Si}$  было установлено, что в системе присутствует интерметаллид  $\text{Al}_{10}\text{Ca}(\text{Mn},\text{Fe},\text{Ni},\text{Si})_2$  (по данным МРСА) игольчатой формы (Рис.10а), который отсутствует в базах данных Thermo-calc. С целью получения наиболее равновесной структуры сплава было проведено медленное охлаждение с печью. Эксперимент показал, что интерметаллид  $\text{Al}_{10}\text{Ca}(\text{Mn},\text{Fe},\text{Ni},\text{Si})_2$  приобрел компактную морфологию, которая является наиболее благоприятной для деформационной обработки (Рис.10б). С целью воспроизведения данной структуры в полноразмерном слитке было решено отлить его в нагретую изложницу до температуры 200 °C. На рисунке 10г представлена структура слитка, отлитого в нагретую изложницу. На фотографии видно, что первичные кристаллы имеют благоприятную морфологию в виде компактных кристаллов на фоне мелкодисперсной эвтектики в сплаве  $\text{Al}-8\text{Ca}-2\text{Mn}-1\text{Ni}-1\text{Fe}-0.5\text{Si}$ , который был отлит в нагретую

изложницу ( $T=200^{\circ}\text{C}$ ). Похожая структура получается после отжига по режиму  $520^{\circ}\text{C}$ , 3ч исходного слитка, отлитого в графит (Рис.10в).

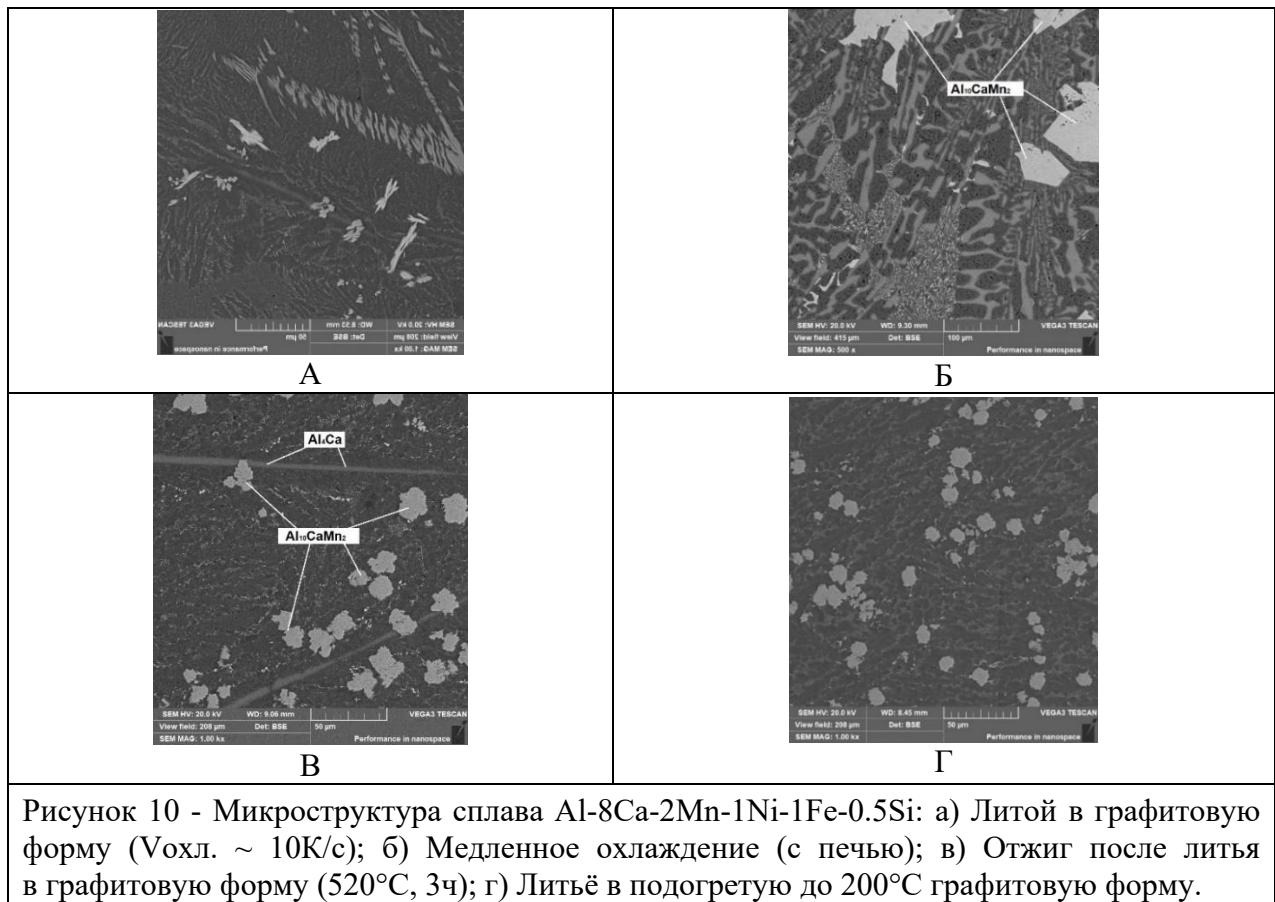


Рисунок 10 - Микроструктура сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-1Fe-0.5Si: а) Литой в графитовую форму (Вохл.  $\sim 10\text{K/c}$ ); б) Медленное охлаждение (с печью); в) Отжиг после литья в графитовую форму ( $520^{\circ}\text{C}$ , 3ч); г) Литьё в подогретую до  $200^{\circ}\text{C}$  графитовую форму.

В ходе горячей прокатки было показано, что сплав выбранного состава обладает высокой деформационной пластичностью. Также показано, что сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni-1Fe-0.5Si, отлитый в изложницу с температурой  $200^{\circ}\text{C}$  и прокатанный при температуре  $520^{\circ}\text{C}$  с 10 до 2 мм имеет следующие механические свойства (без отжига): предел прочности 194 МПа; предел текучести 177 МПа; относительное удлинение 0,3%. Таким образом можно сделать вывод, что данная композиция весьма интересна для изготовления сплава на базе четверной системе с использованием вторичного сырья.

**Глава 5** посвящена изучению свойств экспериментального сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni.

#### *Сварка трением с перемешиванием*

В контексте работы производилась сварка горячекатанных (ГП) листов из сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni методом сварки трением с перемешиванием (СТП). Сваренные СТП разрывные образцы после испытаний показаны на рисунке 11.

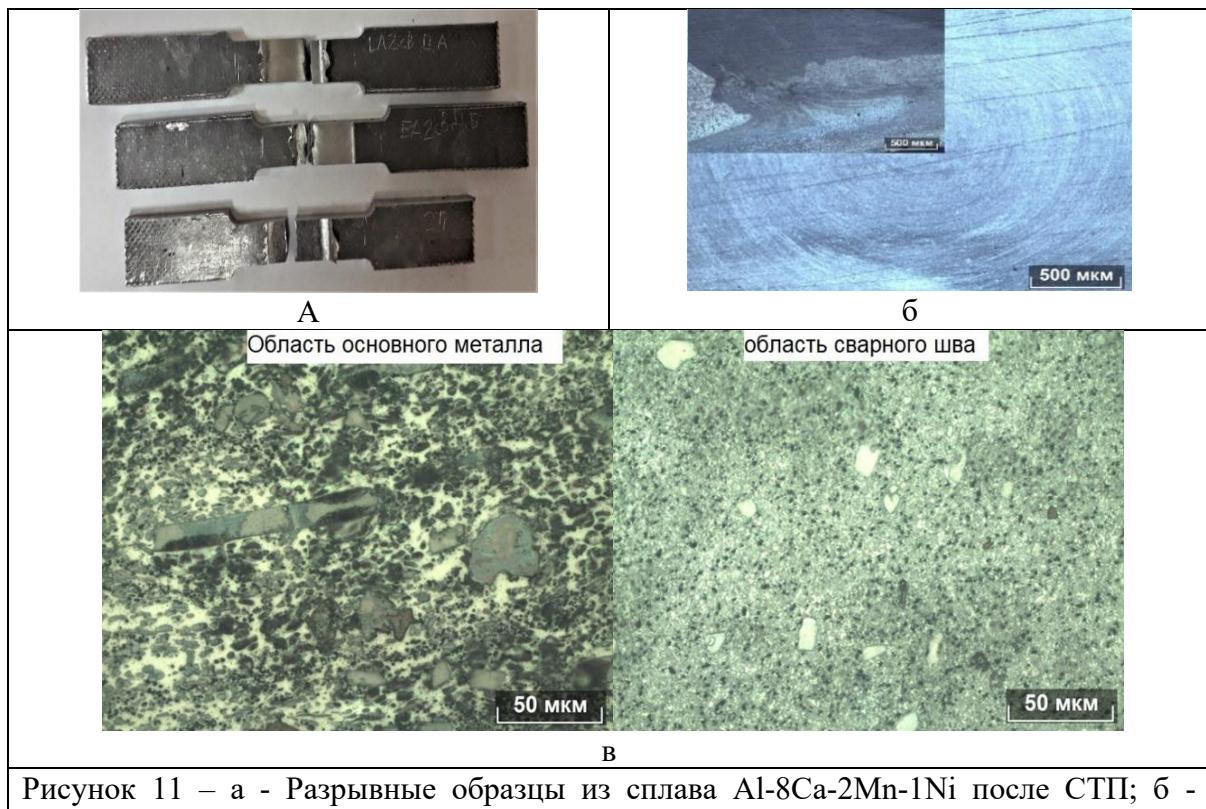


Рисунок 11 – а - Разрывные образцы из сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni после СТП; б - структура в области основного металла 500х; в - структура в области шва 500х.

Микроструктура зон шва и основного металла в сравнении показаны на рисунке 11 (в). В зоне шва первичные и эвтектические интерметаллиды заметно измельчились. Первичные кристаллы и интерметаллиды эвтектического происхождения измельчаются в зоне сварного шва примерно в 2-3 раза. При испытании на растяжение разрушение образцов происходит по сварному шву, несмотря на значительное измельчение структуры в этой зоне. Предел прочности образцов сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni составляет 140 МПа, относительное удлинение - 4,7%. В структуре преобладают вытянутые деформированные зерна (Рис. 11б). Следовательно, для упрочнения зоны сварного шва, необходима разработка специальных режимов СТП для заэвтектических сплавов.

#### *Исследование коррозионной стойкости заэвтектических сплавов*

Исследовались два экспериментальных сплава тройной и четверной систем легирования (Al-8Ca-2Mn и Al-8Ca-2Mn-1Ni), а при снятии поляризационных кривых исследовали стандартный поршневой силумин АК18 в качестве сплава для сравнения. Сплавы были исследованы в литом состоянии. Образцы испытывались в 3% растворе поваренной соли NaCl с выдержкой в течение 36 часов. Рассчитывались массовые и

глубинные показатели коррозии. Результаты представлены в таблице 3. Добавка никеля несколько снижает коррозионную стойкость.

Таблица 3 - Показатели коррозии экспериментальных сплавов

Состав сплава	m, г	$\Delta m$ , г	S, см <sup>2</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Km, г/м <sup>2</sup> *час	$\Pi$ , мм/год
Al-8Ca-2Mn	3,764	0,01	4,5	2,35	0,06	0,223
Al-8Ca-2Mn-1Ni	2,386	0,05	4,9	2,65	0,28	0,925

Также проводили исследование коррозионно-электрохимического поведения литых алюминиевых сплавов состава Al-8Ca-2Mn-1Ni и АК 18. Испытание проводили путем снятия анодных поляризационных кривых в растворах 0.5 М (3%) NaCl. Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке. Установлено, что скорость коррозии сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni несколько превышает скорость коррозии тройного сплава без никеля. Анализ кривых анодной поляризации показывает сопоставимые характеристики у экспериментальных сплавов Al-8Ca-2Mn-1Ni и стандартного силумина АК18. Все сплавы характеризуются довольно широкой областью пассивного состояния.

#### *Физико-механические свойства заэвтектических сплавов*

У заэвтектических сплавов твердость и электропроводность после сфероидизирующего отжига меняются незначительно. Это связано, видимо, с высоким содержанием интерметаллидов, поскольку перераспределения частиц почти не происходит, хотя форма их становится окружной. В прутках РСП твердость снижается, скорее всего, из-за значительного измельчения всех интерметаллидов. Прочностные свойства листов из четверных сплавов соответствуют свойствам безмединых силуминов, поскольку алюминиевый твердый раствор не содержит упрочняющих компонентов (Таблица 4). При этом относительное удлинение в среднем составило всего 1.6% у ГП листов, что связано с технологией изготовления слитков в лабораторных условиях. Влияет повышенное количество неметаллических включений и окисных пленок.

Таблица 4 - Физико-механические свойства слитков и прутков из AK18 и Al-8Ca-2Mn-1Ni.

Сплав	Слитки		Слитки ТО		Листы		Прессованные прутки		Pрутки после РСП
	HV	$\Omega$ , МСм/м	HV	$\Omega$ , МСм/м	HV	$\Omega$ , МСм/м	HV	$\Omega$ , МСм/м	HV
Al-8Ca-2Mn-1Ni	65±2	14,1±0,3	61±2	11,5±0,1	71±2	15,5±0,4	65±3	14,14±0,7	51±2
AK18	65±2	16,3±0,4	78±2	14,4±0,2	-	-	65±3	16,3±0,4	60±2

Таблица 5. Результаты испытаний на одноосное растяжение

	Результаты испытаний на одноосное растяжение ГП листов		
	$\sigma_{v, MPa}$	$\sigma_{0,2, MPa}$	$\delta, \%$
Al-8Ca-2Mn-1Ni	207	168	0,6
	204	171	0,5
	210	171	0,6
	<b>207</b>	<b>170</b>	<b>0,57</b>
	179	129	1,6
	172	128	1,2
<b>Среднее значение</b>	<b>178</b>	<b>128</b>	<b>1,6</b>
Al-8Ca-2Mn-1Ni	Результаты испытаний на одноосное растяжение прутков диаметром 13 мм		
	$\sigma_{v, MPa}$	$\delta, \%$	
<b>Среднее значение</b>	<b>237</b>	<b>4,7</b>	

Также в работе проводилось исследование ТКЛР сплавов AK 18, Al-8Ca-2Mn, Al-8Ca-2Mn-1Ni и Al-8Ca-2Mn-4Ni в диапазоне температур от 25°C до 500°C. Результаты приведены в таблице 6.

В интервале температур 30-200°C ТКЛР сплава AK18, отлитого в кокиль, с размером кристаллов первичного кремния 40–50 мкм составляет  $19,75 \times 10^{-6} 1/\text{°C}$ .

ТКЛР экспериментальных сплавов в интервале температур 20-100°C не отличается от стандартных алюминиевых сплавов (AK12M2, AM5K). Но в сплавах Al-8Ca-2Mn и Al-8Ca-2Mn-1Ni после 400°C наблюдается небольшое снижение ТКЛР до  $(19-20) \times 10^{-6} 1/\text{°C}$ .

Таблица 6. Значение ТКЛР заэвтектических сплавов с благоприятной структурой

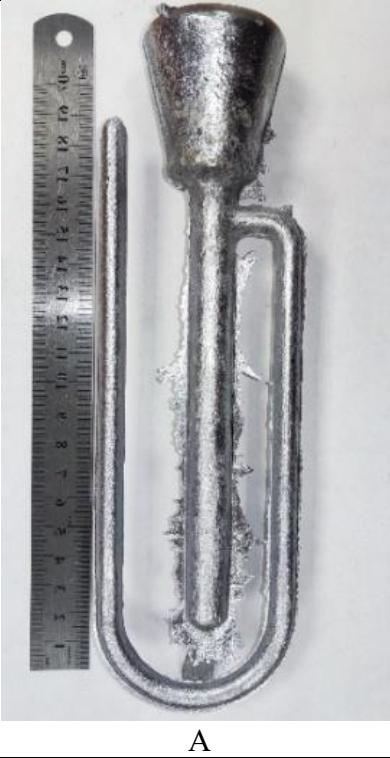
Сплав	ТКЛР, $10^{-6} \text{ 1/}^{\circ}\text{C}$				
	Интервал температур, $^{\circ}\text{C}$				
	25-100	25-200	25-300	25-400	25-500
Al-8Ca-2Mn	21,58	21,7	21,57	19,12	19,35
Al-8Ca-2Mn-1Ni	21,24	21,48	21,3	20,29	18,19
Al-8Ca-2Mn-4Ni	20,44	21,01	21,61	21,98	22,19
AK18	20,48	21,32	23,90	23,60	22,95

*Сравнительный анализ литьевых свойств сплавов систем Al-Ca-Mn, Al-Ca-Mn-Ni и силумина AK18.*

В ходе работы проводились исследования литьевых свойств сплавов AK18, Al-Ca-Mn и Al-Ca-Mn-Ni. Температура заливки всех сплавов составляла  $830^{\circ}\text{C}$ . Было показано, что по характеристикам жидкотекучести, горячеломкости и формозаполняемости сплавы системы Al-Ca-Mn, как эвтектический, так и заэвтектический, не уступают широко применяемым силуминам.

Были определены параметры затрудненной усадки алюмо-кальциевых сплавов в сравнении с силуминами. Показано, что эвтектический сплав имеет соизмеримую линейную усадку с силуминами, а усадка заэвтектического сплава не значительно превышает усадку эвтектического силумина. Также проводили исследование на жидкотекучесть и горячеломкость сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni и было показано, что по литьевым свойствам (жидкотекучести и горячеломкости) сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni сопоставим со стандартным заэвтектическим силумином AK18 (рисунки 12-13).





A



б

Рисунок 13 – U-образные пробы на жидкотекучесть: а – сплав АК18; б – сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni.

**Глава 6** посвящена упрочнению твердого раствора заэвтектического сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni.

#### *Легирование базового сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni цинком, магнием и медью*

Цинк, магний и медь являются элементами, которые традиционно используются для легирования алюминиевых сплавов с целью повышения прочности последних после проведения термической обработки по режиму Т6.

В ходе работы экспериментально установлено, что цинк, магний и медь не подходят для упрочнения алюминиевой матрицы в сплаве Al-8Ca-2Mn-1Ni по причине того, что эти химические элементы способны растворяться в интерметаллидных фазах в довольно большом количестве, формируя грубые кристаллы в структуре сплава.

С целью получения структуры с более компактными первичными кристаллами сплавы с базой Al-8Ca-2Mn-1Ni, легированные Zn, Mg и Cu, получали при разных условиях охлаждения: литьем в графитовую форму, нагретую до 200°C и до 300°C. Исследование структуры и фазового состава сплавов показало, что при замедленном

охлаждении не происходит ожидаемого превращения неравновесной фазы  $\text{AlCa}(\text{Mn},\text{Ni})$  в форме крупных грубых пластин и иголок в равновесную компактную фазу  $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$ .

Поэтому сделан вывод о нецелесообразности легирования сплава  $\text{Al}-8\text{Ca}-2\text{Mn}-1\text{Ni}$  элементами  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$  и  $\text{Cu}$  как совместно, так и по раздельности. Эти добавки способствуют увеличению интервала кристаллизации, огрублению структуры, снижению технологических свойств как при литье, так и при деформационной обработке. При этом они растворяются в кальцийсодержащих фазах, что способствует снижению их концентрации в алюминиевом твердом растворе и делает невозможным упрочнение сплавов за счет дисперсионного твердения.

#### *Легирование базового сплава $\text{Al}-8\text{Ca}-2\text{Mn}-1\text{Ni}$ скандием*

Исследована возможность упрочнения сплава  $\text{Al}-8\text{Ca}-2\text{Mn}-1\text{Ni}$  добавкой скандия (0,3%). Слитки отжигали в интервале температур 200-400°C с интервалом 50°C и выдержкой по 3 часа на каждой ступени. Показано, что твердость и электропроводность увеличиваются до температуры 350°C, а затем начинают плавно снижаться. Это на 50°C выше температуры максимального упрочнения доэвтектических сплавов. Причем твердость и при 400°C остается на прежнем уровне (как и при 350°C). Прирост твердости составил около 40HV, как и у доэвтектических сплавов.

Показано, что совместная добавка 0,2%Sc и 0,1%Zr в сплаве  $\text{Al}-8\text{Ca}-2\text{Mn}-1\text{Ni}$  обеспечивает прирост твердости на уровне 35-37HV при температуре 350°C, что дает возможность уменьшить его стоимость за счет снижения концентрации дорогостоящего скандия и упрочнения без использования операции закалки.

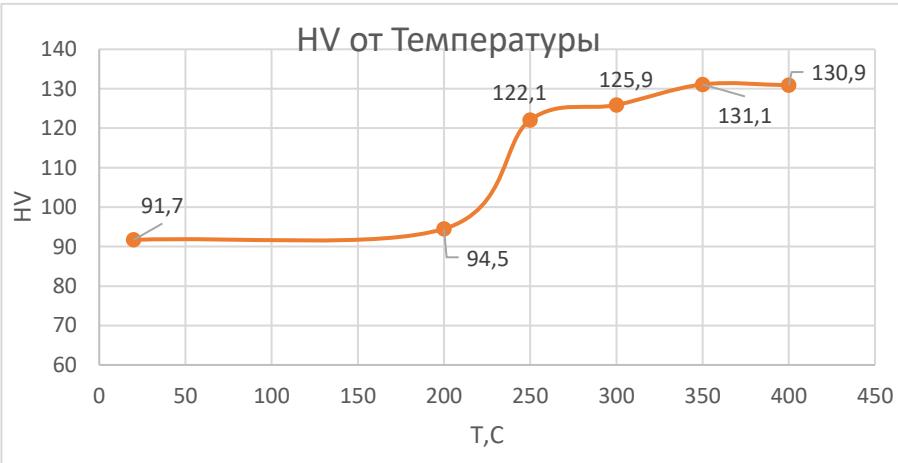


Рисунок 14 – Зависимость HV сплава  $\text{Al}-8\text{Ca}-2\text{Mn}-1\text{Ni}-0,3\%\text{Sc}$  от температуры отжига (погрешность измерений составила не более 7%).

Установлено, что сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,3Sc возможно деформировать при температуре 450°C с обжатиями не более 50% при сохранении некоторого упрочнения (не менее 60% от максимального, достигаемого при температуре 350°C), связанного с дисперсионным твердением совместно с наклепом. На рисунке 14 показаны зависимости прироста твердости и УЭП во время отжига.

**Глава 7** посвящена получению экспериментальных сплавов Al-8Ca-2Mn-1Ni и Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.3Fe-0.3Zr с помощью полупромышленных литейных и деформационных технологий.

#### *Центробежное литье*

Сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni был отлит из слитка 40 мм (Рис.15а) в полупромышленных условиях методом центробежного литья с получением отливки в виде кольца диаметром 300 мм и толщиной 40 мм (рисунок 15б).



Рисунок 15 - а- плоские слитки из сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni (МИСИС); б- кольцевая отливка из сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni (ИМЕТ РАН).

Установлено, что структура по толщине кольца неравномерная, с внешней стороны кольца она более плотная и более дисперсная. Значения твердости при этом уменьшаются от 80 до 60HV от внешней до внутренней поверхности. В целом, микроструктура отливки незначительно дисперснее, чем структура слитков, полученных обычным литьем в графитовую форму.

#### *Горячая прокатка*

Части кольцевой отливки были отфрезерованы, подвергнуты термической обработке по режиму (550°C, 3 часа + воздух) с целью сфероидизации эвтектических составляющих сплава. Далее проводилась продольная горячая прокатка при температуре 500 °C с обжатиями за проход не более 10%. Общая степень деформации

составила более 80%. Высота образцов до прокатки и после составили 18 и 3 мм соответственно. В ходе деформационной обработки наблюдалось упрочнение сплава.

Установлено, что прокат из кольцевой отливки обладает более высокой прочностью в сравнении с листами, полученными из плоского слитка. ГП листы из кольца имеют прочностные свойства:  $\sigma_b = 308$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 228$  МПа,  $\epsilon = 2,7\%$ . В то же время листы из плоского слитка (МИСИС) имеют свойства:  $\sigma_b = 256$  МПа,  $\epsilon = 7,3\%$ ). Таким образом прочность листов из кольцевой отливки имеют прочность выше на 17% (таблица 7).

Таблица 7 – Механические свойства полученного проката

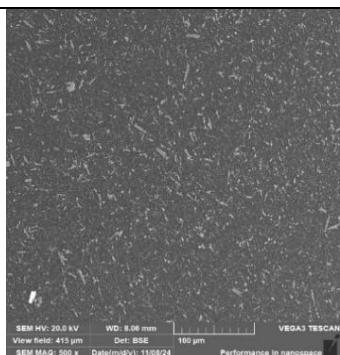
Метка образца	Условный предел текучести (МПа)	Предел прочности (МПа)	Относительное удлинение (%)
1	202,87	285,52	2,00
2	227,62	308,71	2,78
3	227,92	311,70	1,93

*Получение сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni-0.3Zr методом литья в электромагнитный кристаллизатор*

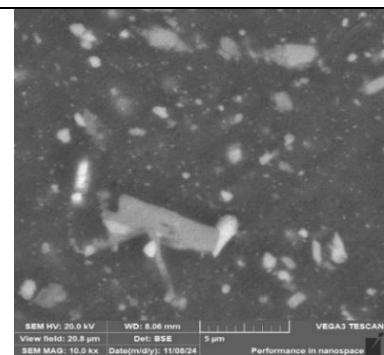
Сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,3Fe-0,3Zr (ЗСК8М2Н1) был получен методом литья в электромагнитный кристаллизатор. Структура образца соответствует структуре идеального «естественного композита» с хлопьевидными кристаллами фазы  $Al_{10}CaMn_2$  и высокодисперсной эвтектикой. Полученные в ЭМК прутки отжигали при температуре 550°C в течение 3 ч., а затем проводили прессование на установке Конформ. Получали пруток диаметром 3,75 мм без поверхностных дефектов. Проток имеет высокодисперсную композитную структуру (Рис.16 б,в). Механические свойства прутка 3,75 мм получали при испытании на растяжение по выборке из 6 образцов. Предел прочности составил 300 МПа, предел текучести 186 МПа, относительное удлинение 6,8%. Преимущественными свойствами сплава ЗСК8М2Н1 является повышенная термостойкость и низкий ТКЛР.



а



Б



в

Рисунок 16 – а – слиток ЭМК и бухта-пруток после деформации в установке Конформ при 550°C; микроструктура: б – начало плавки, в – конец плавки.

## Общие выводы

1 С использованием расчетных методов моделирования были выполнены исследования сплавов системы и Al-Ca-Mn-Ni-(Fe, Si)-(Zn, Mg, Cu)-(Zr, Sc) и ее подсистем. Проведен расчет фазового состава при комнатной температуре, интервалов кристаллизации, построены некоторые проекции поверхностей ликвидус в области алюминиевого угла, полтермические разрезы и проведено моделирование неравновесной кристаллизации сплавов по модели Scheil-Gulliver.

2 В системе Al-Ca-Mn установлено наличие тройного соединения, которое было идентифицировано с помощью МРСА и РФА как **CaMn<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>** с решеткой, относящейся к структурному типу tP52/2 и параметрами  $a=1,2829\text{ нм}$ ,  $c=0,5135\text{ нм}$ . В результате уточнено строение поверхности ликвидус в области алюминиевого угла: в системе Al-Ca-Mn протекает перетектическое превращение  $\text{L}+\text{Al}_6(\text{Mn,Ca}) \rightarrow (\text{Al})+\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Ca}$  (Р) и эвтектическое превращение  $\text{L} \rightarrow (\text{Al})+\text{Al}_4\text{Ca}+\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Ca}$  (Е). В системе Al-Ca-Mn-Ni реализуются три нонвариантные реакции. Из них

две перетектические  $L+Al_3Ni \rightarrow (Al)+Al_6Mn+Al_8CaNi_2$  (P1);  $L+Al_6Mn \rightarrow (Al)+Al_{10}Mn_2Ca+Al_8CaNi_2$  (P2) и одна эвтектическая  $L \rightarrow (Al)+Al_4Ca+Al_{10}Mn_2Ca+Al_8CaNi_2$  (E).

3 На основании экспериментального исследования структуры, фазового состава и свойств сплавов систем Al-Ca-Mn и Al-Ca-Mn-Ni были выбраны перспективные заэвтектические композиции Al-8Ca-2Mn и Al-8Ca-2Mn-1Ni, которые характеризуются требуемой структурой «естественного композита»: компактные мелкие (не более 25-30 мкм) первичные кристаллы, равномерно распределенные на фоне высокодисперсных эвтектик. Общее количество интерметаллидов в сплавах превышает 40 об%.

4 Установлено, что в сплавах на базе систем Al-Ca-Mn и Al-Ca-Mn-Ni допускается до 1%Fe и до 0,5%Si при условии охлаждения сплавов в нагретой до 200°C графитовой форме. При этом сохраняется структура «естественного композита» без образования грубых фаз. Это дает возможность выплавки сплавов на основе вторичного сырья.

5 Показана высокая деформационная пластичность экспериментальных сплавов Al-8Ca-2Mn и Al-8Ca-2Mn-1Ni, включая железо-и-кремний содержащие, в процессе горячей прокатки при температурах 450-550°C. Общая степень деформации большинства сплавов превышает 80%.

6 Доказана неэффективность упрочнения сплавов Al-8Ca-2Mn и Al-8Ca-2Mn-1Ni традиционными легирующими элементами Zn, Mg и Cu. Цинк и медь растворяются не только в алюминии, но и в фазе  $Al_4Ca$ , что снижает эффект дисперсионного твердения. Добавление этих элементов приводит к расширению интервала кристаллизации и образованию крупных первичных кристаллов. Все это приводит к снижению технологичности как при литье, так и при деформационной обработке.

7 Доказана возможность упрочнения сплавов Al-8Ca-2Mn и Al-8Ca-2Mn-1Ni добавками Zr и Sc как по отдельности, так и совместно. При этом прирост твердости составляет 35-40HV, что соответствует упрочнению доэвтектических сплавов при подобном легировании и демонстрирует такую же способность упрочняться без использования операции закалки. Однако, в заэвтектических сплавах максимум упрочнения достигается при более высоких температурах - 350-400°C, против 300-350°C в доэвтектических сплавах, что говорит о более высокой термической стабильности.

8 Базовый сплав Al8Ca2Mn1Ni, который ранее был запатентован, был отлит в полупромышленных условиях методом центробежного литья с получением отливки в виде кольца диаметром 300 мм и толщиной 40 мм. Части кольца были прокатаны при температуре 500°C с общим обжатием более 80%. Предел прочности листовых образцов составил 308 МПа, предел текучести 228 МПа, относительное удлинение 2,7%. По значению прочности прокат из кольцевой заготовки превосходит прокат из плоского слитка, отлитого обычным способом на 52 МПа (на 17%).

9 Сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni-0,3Fe-0,3Zr (ЗСК8М2Н1) был получен в условиях электромагнитного литья (ЭМК). Отлитые в ЭМК прутки были отпрессованы на установке Конформ. Получен пруток диаметром 3,75 мм без поверхностных дефектов. Проток имеет высокодисперсную композитную структуру. Механические свойства прутка 3,75 мм следующие: предел прочности составил 300 МПа, предел текучести 186 МПа, относительное удлинение 6,8%.

10 С помощью сравнения технологических и коррозионных свойств сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni и марочного заэвтектического силумина AK18 установлено:

- анализ кривых анодной поляризации показывает сопоставимые характеристики у экспериментального сплава Al-8Ca-2Mn-1Ni и стандартного силумина AK18. Все сплавы характеризуются довольно широкой областью пассивного состояния;

- по литейным свойствам (жидкотекучести и горячеломкости) сплав Al-8Ca-2Mn-1Ni сопоставим со стандартным заэвтектическим силумином AK18;

- у всех исследованных сплавов ТКЛР в интервале температур 20-100°C не отличается от значений стандартных силуминов AK18 ( $19-20 \times 10^{-6} 1/\text{°C}$ ).

При этом экспериментальные сплавы не требуют модифицирования при выплавке, упрочняются без закалки, имеют превосходные литейные свойства и деформационную пластичность, предположительно, имеют более высокую теплостойкость по сравнению с силуминами, могут быть приготовлены на основе вторичного сырья.

Поэтому заэвтектические «естественные композиты» Al-8Ca-2Mn и Al-8Ca-2Mn-1Ni возможно использовать в качестве замены силуминов типа AK18.

## Содержание работы отображено в следующих публикациях

1. Дорошенко В.В., **Барыкин М.А.**, Короткова Н.О., Васина М.А. Влияние кальция и цинка на структуру и фазовый состав литьевых магниев; Физика металлов и металловедение. 2022. Т. 123. № 8. С. 872-880 Doroshenko V.V., Barykin M.A., Korotkova N.O., Vasina M.A.; The effect of calcium and zinc on the structure and phase composition of casting aluminum-magnesium alloy; Physics of Metals and Metallography. 2022. T. 123. № 8. С. 816-824.
2. Дорошенко В.В., Наумова Е.А., **Барыкин М.А.**, Кошмин А.Н. Исследование технологических свойств новых алюминиево-кальциевых сплавов для поршней двигателей внутреннего сгорания Цветные металлы. 2022. № 1. С. 62-71.
3. Дорошенко В.В., **Барыкин М.А.**, Васина М.А., Аксенов А.А. Совместное влияние кальция и цинка на горячеломкость сплавов системы Al-Mg Цветные металлы. 2022. № 12. С. 45-54.
4. Белов Н.А., Наумова Е.А., Дорошенко В.В., **Барыкин М.А.**; Сравнительный анализ влияния добавок Ni, Mn, Fe и Si на микроструктуру и фазовый состав заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавов; Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2021. Т. 27. № 6. С.40-51.Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., **Barykin M.A.**; Comparison of the effect of Ni, Mn, Fe, and Si additives on the microstructure and phase composition of hypereutectic aluminum-calcium alloys; Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2022. Т. 63. № 1. С. 71-80.
5. Naumova E., Doroshenko V., **Barykin M.**, Shurkin P., Sviridova T., Lyasnikova A Hypereutectic Al-Ca-Mn-(Ni) alloys as natural eutectic composites. Metals. 2021. Т. 11. № 6.
6. Овчинников В.В., Акопян Т.К., Сбитнев А.Г., **Барыкин М.А.** Свариваемость новых алюминиевых сплавов на основе системы Al -Mg -Ca -Zn в условиях точечной контактной сварки; Цветные металлы. 2024. № 5. С. 65-73.
7. Rogachev S.O., Andreev V.A., **Barykin M.A.**, Doroshenko A.V., Karel R.D., Komarov V.S., Naumova E.A., Tabachkova N.Y.; Structure and mechanical properties of Al-Ca-(Fe, La) eutectic alloys after equal-channel angular pressing; Letters on Materials. 2024. Т. 14. № 2 (54). С. 167-172.
8. M. Vasina, E. Naumova, **M. Barykin**, V. Doroshenko, A. Koshmin; Effect of Zr, Sc, Mn and Cr Additions on Hardening of Al-Ca-Ce-(Ni) System alloys; JOM (2025)
9. В.А. Андреев, **М.А. Барыкин**, Р.Д. Карелин, В.С. Комаров, Е.А. Наумова, С.О. Рогачев, Н.Ю. Табачкова. Влияние равноканального углового прессования на структуру и механические свойства сплава Al-6Ca-3Ce. Физика металлов и металловедение. 125(12) (2024) С.1652-1658
10. Т.К. Акопян, В.В. Овчинников, **М.А. Барыкин**, Н.В. Летягин, И.С. Соловьев. Анализ влияния сварки трением с перемешиванием на структуру и свойства нового эвтектического сплава на базе Al-Ca-Zn-Mg. Металлург 5(2025) С.62-67

**Патент на изобретение:**

1. Патент № 2795622 С1 Российская Федерация, МПК C22C 21/00.

Заэвтектический деформируемый алюминиевый сплав: № 2022132817: заявл. 14.12.2022 : опубл. 05.05.2023 / Е. А. Наумова, Н. А. Белов, В. В. Дорошенко, М. А. Барыкин ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС".