

**СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.715:661.78

**ВЛИЯНИЕ КАЛЬЦИЯ И ЦИНКА НА СТРУКТУРУ
И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЛИТЕЙНЫХ МАГНАЛИЕВ**

© 2022 г. В. В. Дорошенко^{а, *}, М. А. Барыкин^б, Н. О. Короткова^б, М. А. Васина^б

^аНИТУ “МИСиС”, лаборатория “Катализ и переработка углеводородов”,
ул. Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

^бНИТУ “МИСиС”, кафедра обработки металлов давлением, ул. Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: v.doroshenko@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2022 г.

После доработки 30.05.2022 г.

Принята к публикации 31.05.2022 г.

С помощью расчетных (программная среда Thermo-Calc) и экспериментальных (оптическая, сканирующая микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ) методов изучена группа сплавов на основе системы Al–Mg–Ca–(Zn) с различным содержанием магния и кальция. Рассчитанные поверхности ликвидуса показывают, что все сплавы попадают в доэвтектическую область. Согласно данным неравновесной кристаллизации, с увеличением концентрации кальция происходит снижение температуры ликвидуса сплавов, при этом температура неравновесного солидуса не меняется. Наблюдается хорошая согласованность между расчетными и практическими результатами. Так в структуре отсутствуют первичные фазы кристаллизационного происхождения, а основу составляет алюминиевый твердый раствор (Al), окруженный прожилками неравновесной эвтектики, содержащей в своем составе магний, кальций и цинк. При совместном увеличении концентрации магния и кальция эвтектические колонии огрубляются и утолщаются. Было определено, что проведение закалки позволяет практически полностью растворить фазу Al₃Mg₂, а равновесная двойная эвтектика (Al) + Al₄Ca приобретает более фрагментированный вид. При совместном легировании кальцием и цинком структура эвтектики становится более фрагментированной, особенно в сплаве Al₆Mg₂Ca₂Zn. Последующая термическая обработка на твердый раствор приводит к еще большей фрагментации эвтектических включений, а также растворению фазы Al₃Mg₂. Из-за высокой растворимости цинка в фазе Al₄Ca не обнаруживаются включения фазы Al₂Mg₃Zn₃, которая присутствует в рассчитанных изотермических сечениях. В системе Al–Mg–Ca–Zn в условиях, приближенных к равновесным, при содержании магния и кальция не менее 6 и 2% соответственно, в сплавах возможно существование стабильной фазы Al₂(Mg,Ca) наряду со стабильной Al₄Ca с растворенным в последней цинком.

Ключевые слова: система Al–M–Ca–Zn, литейные сплавы, неравновесная кристаллизация, фазовый состав, микроструктура, растворимость, закалка

DOI: 10.31857/S0015323022080034

ВВЕДЕНИЕ

За последние годы алюминиевые сплавы находят все более широкое применение и зачастую заменяют собой более прочные, но при этом и более тяжелые стали и медные сплавы [1–7]. Это связано с высоким уровнем удельной прочности алюминиевых сплавов, что приводит к возрастанию потребления легких материалов в областях, напрямую связанных с экономичным использованием ресурсов (например, топлива) [8, 9]. Так самолеты Boeing разного поколения состоят от 50 до 80% от общей массы из алюминиевых сплавов [4, 10–12]. Несмотря на то что предпочтение в основном отдается термически обрабатываемым высокопрочным сплавам 7xxx серии, литейные

сплавы системы Al–Mg находят свое применение, например, в элементах жесткости самолетов [13, 14]. При этом от литых изделий получить гарантированные свойства труднее, чем от деформированных полуфабрикатов. Также зачастую прибегают к использованию комбинированных узлов, используя сварку. Однако такой метод более дорогой по сравнению с использованием отливок.

Применение сплава типа AMg10ч для получения отливок ограничивается его широким интервалом кристаллизации. У литейных силуминов он не превышает 60°C, тогда как у сплава AMg10ч он равен 170°C [15]. Другим фактором, снижающим применение литейных магналиев, является невозможность полностью контролировать струк-

Таблица 1. Состав исследуемых сплавов

Сплав	Маркировка	Легирующие элементы, мас. % (факт. мас. %)			
		Al	Mg	Ca	Zn
Al10Mg	10	Ост.	10 (10.62)	–	–
Al10Mg4Ca	10-4	Ост.	10 (10.53)	4 (4.20)	–
Al6Mg4Ca	6-4	Ост.	6 (6.12)	4 (3.95)	–
Al6Mg2Ca	6-2	Ост.	6 (6.21)	2 (1.93)	–
Al10Mg4Ca2Zn	10-4-2	Ост.	10 (9.46)	4 (3.90)	2 (2.28)
Al6Mg2Ca2Zn	6-2-2	Ост.	6 (6.30)	2 (2.00)	2 (2.13)

туру. При литье в составе сплавов в большем или меньшем количестве в зависимости от марки сплава формируется вредная для механических свойств β -фаза $Al_3Mg_2(Al_3Mg_5)$. Ее выделение по границам зерен и субзерен приводит к снижению пластичности и вязкости разрушения, а также повышает склонность сплавов к межкристаллитной коррозии [16–18]. Для устранения негативного влияния фазы Al_3Mg_2 к сплавам применяют закалку выше температуры неравновесного солидуса, при которой эта фаза растворяется. Однако в процессе естественного старения, а также при температурах выше $100^\circ C$, можно наблюдать вторичные выделения этой фазы. Последнее обстоятельство не позволяет использовать магналии при повышенных температурах. Вместо этого они нашли применение в судостроении [19–23]. Влияние агрессивной морской среды наиболее хорошо выдерживают сплавы с содержанием магния 2–6%. Их можно использовать и без термической обработки. Сплавы с большим содержанием Mg необходимо применять только после закалки. При этом важным является контроль примесей, особенно железа [24]. В присутствии железа в составе формируется фаза Al_3Fe , которая более электроположительна к ионам воды и служит центрами зарождения и распространения межкристаллитной коррозии.

Для сохранения высокой коррозионной устойчивости и улучшения механических свойств предлагается дополнительно легировать сплавы с магнием Ca и Zn. В последние годы появилось много информации, показывающей перспективность сплавов на основе системы Al–Ca [25–27]. За счет добавки кальция увеличится доля эвтектической фазы, что предполагает улучшение литейных свойств сплавов. Также в работах [28, 29] было показано повышение твердости сплава с кальцием на 20% по сравнению с марочным AMg10ч. Поскольку твердость коррелирует с показателями пределов прочности и текучести, то можно ожидать их прирост. Кроме того, в работе [30] отмечается эффективность малых добавок кальция по снижению газонасыщения расплава водородом, что потенциально улучшает технологичность при

литье. Низкая плотность кальция должна нивелировать ее повышение при легировании цинком. Добавка цинка позволит дополнительно упрочнить сплав за счет выделения метастабильной фазы T' ($Al_2Mg_3Zn_3$) в процессе закалки и естественного или искусственного старения. Также ожидается, что негативное влияние фазы Al_3Mg_2 будет снижено за счет ее включения в состав многофазной эвтектики.

Таким образом, задача настоящего исследования состоит в том, чтобы определить фазовый состав, оценить качество структуры и применимость новых легированных кальцием и цинком сплавов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований были приготовлены сплавы, состав которых представлен в табл. 1. Были получены как экспериментальные сплавы, так и сплав сравнения, соответствующий литейному сплаву AMg10ч. Все сплавы готовили в печи сопротивления фирмы Graficarbo. Для приготовления использовали чистые компоненты: первичный алюминий марки А99 (ГОСТ 11069–2001), металлический кальций 99% чистоты (ТУ 95.768–80), первичный магний не ниже марки Mg90 (ГОСТ 804–93), первичный цинк марки Ц0 (ГОСТ 3640–94). Перед плавкой все шихтовые материалы были очищены от масел и влаги. Температура плавки сплавов не превышала $750^\circ C$. Ее контролировали с помощью термопары ХА. Литье осуществляли графитовую изложницу и получали плоские отливки с габаритными размерами $10 \times 20 \times 180$ мм. Скорость охлаждения составляла порядка 10 К/с. Объектами исследования были образцы, вырезанные из верхней части слитков.

Термическую обработку проводили в печах фирмы SNOL. Была выбрана стандартная температура для закалки $440^\circ C$ и выдержка 3 ч. Данная температура является оптимальной для литейной группы сплавов системы Al–Mg, а более высокая температура будет рискованна из-за возможного пережога. Для микроскопических исследований

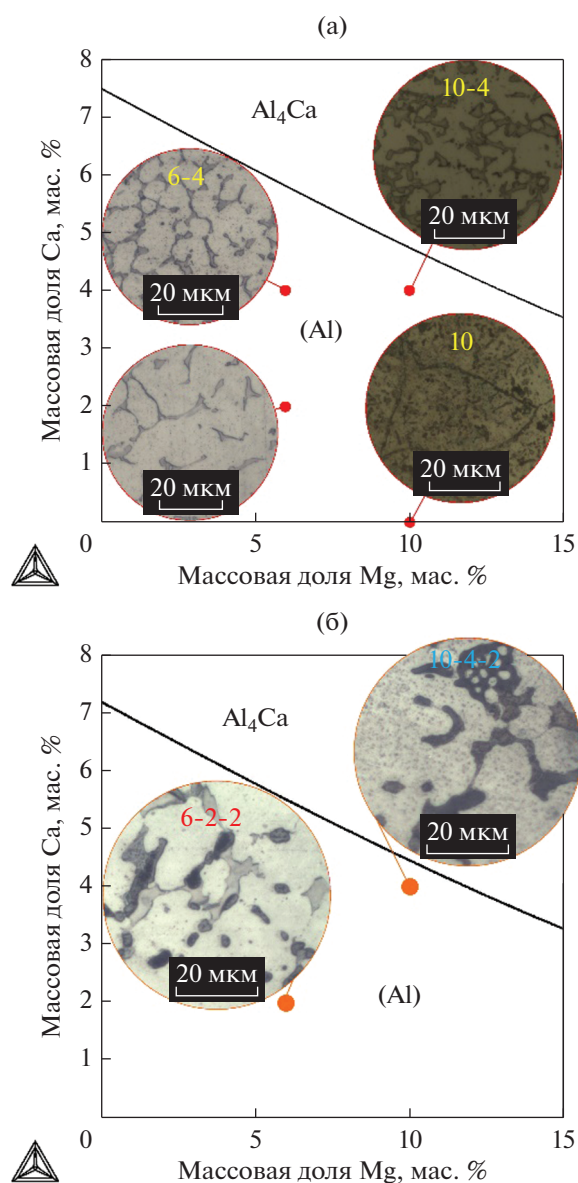


Рис. 1. Расчетная проекция поверхности ликвидуса в системах Al–Mg–Ca (а) и Al–Mg–Ca–Zn при 2% Zn (б) с приведенными микроструктурами (ОМ).

образцы подвергали предварительной механической полировке, с последующей электролитической полировкой в электролите состава: 6 частей изопропилового спирта, 1 часть HClO_4 , 1 часть глицерина. Температура электролита была 18–20°C, напряжение 12 В. Микроструктуру изучали с использованием оптического микроскопа ОМ (Zeiss Axio Observer.D1m), а также сканирующего электронного микроскопа СЭМ (Tescan Vega 3), укомплектованного приставкой с электронным микроскопом МРСА и программным обеспечением Aztec. Теоретические исследования проводили с помощью программного обеспечения Thermo-Calc Software, база данных TTA15.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для расчета фазового состава строили фрагменты диаграмм состояния, в частности поверхности ликвидуса. Согласно расчету, все сплавы ожидаемо попадают в доэвтектическую область, а в равновесии с (Al) находится только фаза Al_4Ca . Полученные изображения литых микроструктур это подтверждают (рис. 1).

Структура базового сплава 10 полностью соответствует ожидаемому составу. Можно наблюдать прожилки и цепочки β -фазы между границами зерен (Al), размер которых не превышает 5 мкм. Добавка небольшой концентрации (2%) кальция в сплав с 6% магния заметно меняет общий вид структуры сплава (рис. 1а). В ней наблюдается структурно вытянутая неравновесная тройная эвтектика. Размер отдельных кристаллов достигает 3–5 мкм. Увеличение содержания Ca до 4% качественно не изменяет общую структуру, кроме заметно увеличившейся доли эвтектики с 21 до 28%. Совместное увеличение концентраций магния и кальция до 10 и 4% соответственно приводит к формированию более грубых эвтектических колоний, которые в сечении могут достигать размеров 5–7 мкм.

Согласно полученным расчетным моделям неравновесной кристаллизации (рис. 2а, 2б), все сплавы системы Al–Mg–Ca начинают кристаллизоваться с образования (Al). Затем кристаллизация продолжается с выделением фазы Al_4Ca , причем температуры формирования этой фазы в сплавах 6-2 и 10-4 практически совпадают. Заключается кристаллизация образованием неравновесной тройной эвтектики: (Al) + Al_4Ca + Al_3Mg_2 . Также видно, что с увеличением доли кальция снижается температура ликвидуса, что при неизменной температуре неравновесного солидуса приводит к уменьшению интервала кристаллизации, а значит, и вероятному улучшению литейных свойств. Легирование цинком сплава 10-4 практически не меняет характер неравновесной кристаллизации (рис. 2в). В сплаве 6-2-2 с появлением в составе цинка присутствует дополнительный фазовый переход, сопровождающийся выделением Γ -фазы ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$). Полученные изображения микроструктуры исследуемых сплавов методом СЭМ отражают более детальное строение сплавов (рис. 2). Данные МРСА подтверждают полное стехиометрическое соответствие фазе Al_3Mg_2 в сплаве 10, а магний равномерно распределен между последней и (Al). Состав фаз приведен в табл. 2.

Изучение СЭМ-структуры сплава 6-2 (рис. 2б) показало, что эвтектические колонии имеют тонкое строение. На общем фоне встречаются темные включения, соответствующие по своему составу β -фазе, однако их размер не превышает 3 мкм, что заметно меньше, чем в сплавах без кальция. При

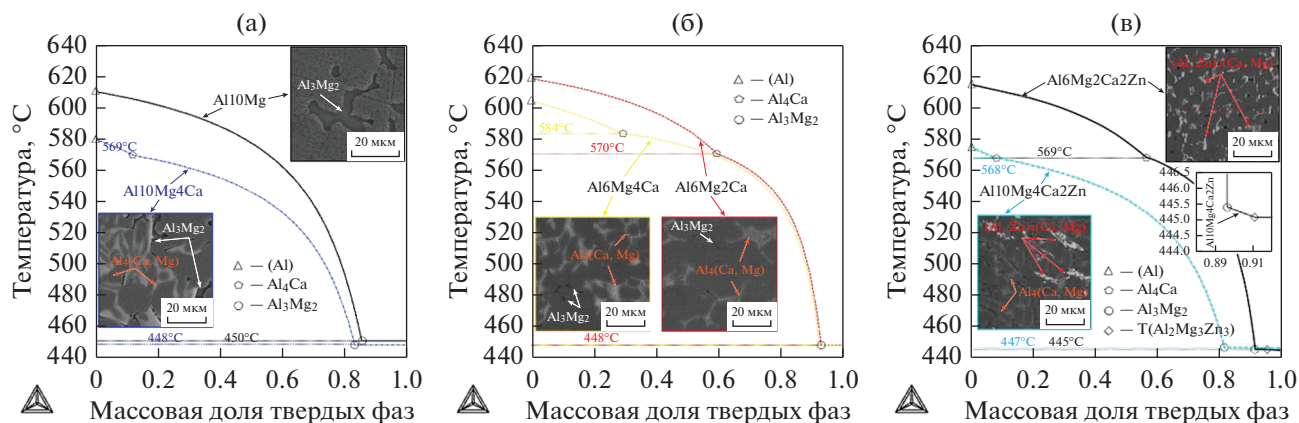


Рис. 2. Рассчитанные кривые неравновесной кристаллизации по модели Sheil–Gulliver для исследуемых сплавов с микроструктурами (СЭМ): а, б – 10, 10-4; б – 6-2, 6-4; в – 6-2-2, 10-4-2¹ (1 см. табл. 1).

этом ожидали, что эти включения будут наблюдаться в составе тройной эвтектики, а не отдельно, и будут обеднены по магнию (табл. 2). Аналогичные результаты продемонстрировал и сплав 6-4, эвтектика которого более разветвленная. Кроме того, в обоих сплавах видны светлые прожилки (рис. 2б), которые первоначально приняли за фазу Al₄Ca, однако анализ методом МРСА показал, что в них также присутствует в больших количе-

ствах магний. Данные результаты позволяют предположить, что Mg в процессе затвердевания заменяет кальций в Al₄Ca, образуя таким образом предполагаемое соединение Al₄(Ca,Mg), что может объяснить малую долю включений β-фазы в составе эвтектики. По сравнению со сплавами 6-2 и 6-4, эвтектика в которых имеет тонкое строение, в сплаве 10-4 она гораздо крупнее и размер отдельных эвтектических кристаллов превышает

Таблица 2. Фазовый состав в исследуемых сплавах в литом состоянии

Сплав	Фаза	Концентрация, мас. % (ат. %)			
		Al	Mg	Ca	Zn
Al10Mg	(Al)	95.02 (94.51)	4.96 (5.48)	—	—
	Al ₃ Mg ₂	68.94 (66.96)	30.12 (32.44)	—	—
Al6Mg2Ca	(Al)	95.71 (95.29)	4.24 (4.68)	—	—
	Al ₃ Mg ₂	77.04 (75.45)	17.23 (18.82)	1.09 (0.73)	—
	Al ₄ (Ca,Mg)*	77.83 (80.53)	9.96 (11.45)	11.93 (7.81)	—
Al6Mg4Ca	(Al)	95.15 (94.84)	4.42 (4.89)	0.36 (0.24)	—
	Al ₃ Mg ₂	74.06 (72.38)	24.38 (26.43)	0.90 (0.59)	—
	Al ₄ (Ca,Mg)*	80.90 (83.73)	6.51 (7.48)	12.58 (8.78)	—
Al10Mg4Ca	(Al)	93.35 (92.73)	6.53 (7.20)	—	—
	Al ₃ Mg ₂	67.05 (94.94)	32.19 (34.59)	—	—
	Al ₄ (Ca,Mg)*	66.79 (70.93)	11.40 (13.44)	21.96 (15.61)	—
Al6Mg2Ca2Zn	(Al)	93.64 (93.95)	4.76 (5.30)	0.28 (0.19)	1.23 (0.51)
	(Al,Zn) ₄ (Ca,Mg)*	67.10 (75.48)	6.24 (7.80)	14.83 (11.23)	11.77 (5.47)
	(Al)	92.92 (92.86)	5.99 (6.64)	0.35 (0.24)	0.83 (0.34)
Al10Mg4Ca2Zn	(Al)	92.92 (92.86)	5.99 (6.64)	0.35 (0.24)	0.83 (0.34)
	Al ₄ (Ca,Mg)*	68.29 (72.36)	11.40 (13.41)	19.25 (13.77)	1.07 (0.46)
	(Al,Zn) ₄ (Ca,Mg)*	63.98 (72.38)	8.44 (10.61)	13.88 (10.59)	13.65 (6.38)

* Здесь и далее указан предполагаемый стехиометрический состав фазы, поскольку Al и Mg имеют близкие атомные массы, то возможна подсветка и влияние близко расположенных фаз, а также их малые размеры, из-за чего точная идентификация не всегда возможна.

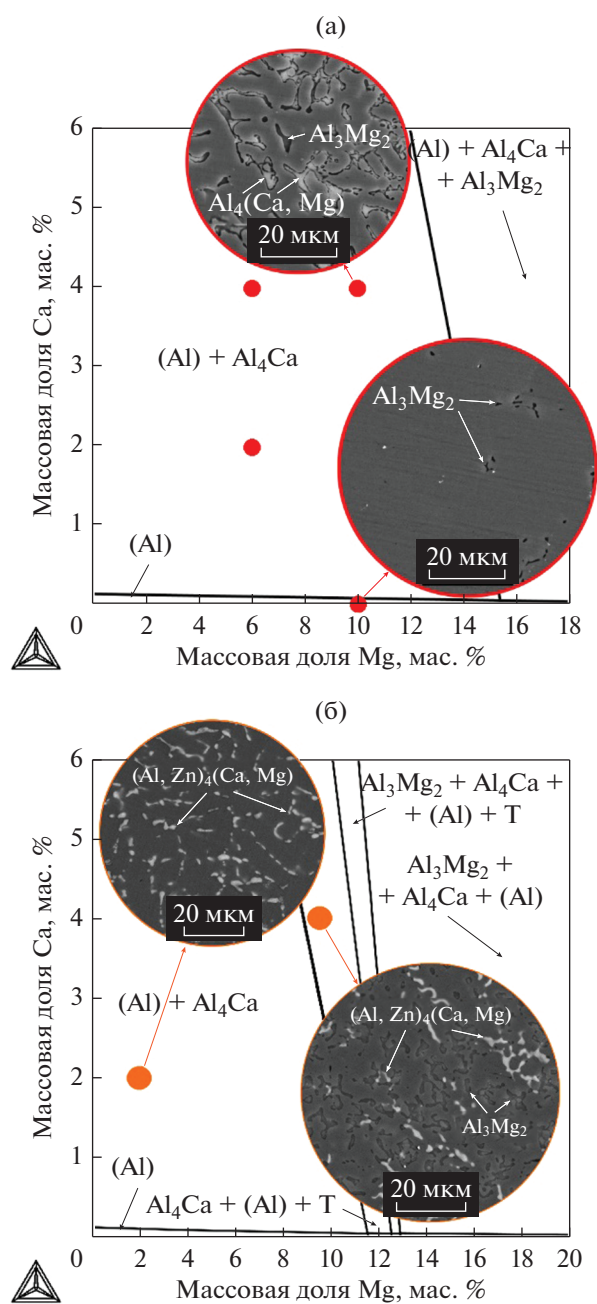


Рис. 3. Рассчитанные изотермические сечения при температуре закалки 440°C с отраженными микроструктурами: а – система Al–Mg–Ca; б – система Al–Mg–Ca–2Zn.

20 мкм. При этом видно четкое разделение по фазам: Al_3Mg_2 в виде темных прожилок и светлых кристаллов со скелетной морфологией, содержащих как магний, так и кальций (рис. 2а). Данные рентгеноспектрального анализа показывают равномерное распределение Mg между эвтектикой и (Al). Легирование цинком сплава 10–4 приводит к значительному измельчению эвтектических коло-

ний, размер которых не превышает 5 мкм (рис. 2в). При этом видны 3 типа фаз: алюминиевый твердый раствор (Al), окружающие его серые включения и скелетные светлые кристаллы. По результатам МРСА, серые и светлые фазы содержат в своем составе Mg, Ca и Mg, Ca, Zn соответственно. Предполагается, что, как и в сплавах без цинка, магний также растворяется в фазе с образованием соединения $\text{Al}_4(\text{Ca}, \text{Mg})$, к которому в процессе кристаллизации присоединяется цинк, формируя интерметаллид $(\text{Al}, \text{Zn})_4(\text{Ca}, \text{Mg})$. При этом концентрация кальция в этих соединениях в 1.5–2 раза ниже, чем в изначальной фазе Al_4Ca . Поскольку неравновесная эвтектика представляет собой конгломерат фаз с небольшими размерами, то трудно детально выявить отдельные структурные составляющие. Ранее [31–33] было выявлено, что цинк в широких концентрациях растворяется в Al_4Ca . В связи с этим можно предположить, что это тройное соединение также присутствует в составе неравновесной эвтектики. В то же время в сплаве 6–2–2 (рис. 2в) серые эвтектические выделения, состав которых бы соответствовал соединению $\text{Al}_4(\text{Ca}, \text{Mg})$, не встречаются. Светлые кристаллы предполагаемой фазы $(\text{Al}, \text{Zn})_4(\text{Ca}, \text{Mg})$ при сниженном Mg теряют скелетную морфологию и приобретают вид прожилок вокруг (Al). Цинк в обоих сплавах в небольших концентрациях находится в твердом растворе алюминия, а также в соединении $(\text{Al}, \text{Zn})_4(\text{Ca}, \text{Mg})$. Также в обоих сплавах с цинком не удалось надежно идентифицировать β -фазу. Присутствующие темные прожилки и включения содержат почти в 3 раза меньше магния, чем в исходной фазе, кроме того, в этих спектрах встречается также Ca и Zn до 3.5 и 1 ат. % соответственно.

Поскольку литейные магналии используют в состоянии T4 (закалка при 440°C), то влияние термообработки на фазовый состав также изучали. Рассчитывали изотермические сечения для подтверждения расчетных и экспериментальных данных о фазовом составе. Проведенная закалка сплава 10 при выдержке в течение 3 ч (рис. 3а) приводит к практически полному растворению неравновесных эвтектических включений Al_3Mg_2 , о чем говорит их размер и увеличение доли магния в (Al) (табл. 3). В сплавах с кальцием видно (рис. 3а), что структурные элементы стали заметно тоньше и меньше (размер включений предполагаемого соединения $\text{Al}_4(\text{Ca}, \text{Mg})$ до ТО составлял не менее 15 мкм, после ТО – не более 10 мкм). Кроме того, как и в сплавах без кальция, магний из интерметаллидов практически полностью перешел в твердый раствор и в структуре наблюдаются небольшие включения фазы Al_3Mg_2 . Термическая обработка на твердый раствор (T4) сплавов 10–4–2 и 6–2–2 приводит к растворению двойного соединения (о чем говорит увеличение концентрации

Таблица 3. Фазовый состав в исследуемых сплавах в термообработанном (Т4) состоянии

Фаза	Концентрация, мас. % (ат. %)			
	Al	Mg	Ca	Zn
Сплав Al10Mg				
(Al)	89.25 (88.22)	10.70 (11.75)	–	–
Сплав Al10Mg4Ca				
(Al)	90.36 (89.45)	9.56 (10.50)	0.11 (0.08)	–
Al ₃ Mg ₂	76.00 (76.88)	15.30 (17.18)	8.67 (5.92)	–
Al ₄ (Ca, Mg)*	70.34 (73.22)	13.15 (15.19)	16.47 (11.57)	–
Сплав Al6Mg2Ca2Zn				
(Al)	91.38 (91.19)	7.47 (8.27)	0.25 (0.17)	0.87 (0.36)
(Al,Zn) ₄ (Ca, Mg)*	69.16 (77.52)	5.32 (6.62)	13.73 (10.39)	11.73 (5.44)
Сплав Al10Mg4Ca2Zn				
(Al)	91.77 (91.30)	7.66 (8.46)	–	0.53 (0.22)
(Al,Zn) ₄ (Ca, Mg)*	73.88 (81.23)	5.16 (6.28)	10.20 (7.57)	10.72 (4.88)

Таблица 4. Фазовый состав в сплавах Al10Mg4Ca2Zn и Al6Mg2Ca2Zn после охлаждения с печью

Фаза	Концентрация, мас. % (ат. %)			
	Al	Mg	Ca	Zn
Сплав Al6Mg2Ca2Zn				
(Al)	93.26 (93.13)	5.86 (6.50)	0.02 (0.01)	0.85 (0.35)
(Al,Zn) ₃ Mg ₂	59.70 (60.66)	31.22 (35.19)	1.17 (0.80)	7.53 (3.16)
Al ₂ (Mg, Ca)	62.50 (64.91)	20.92 (24.10)	14.32 (10.02)	2.33 (0.96)
(Al,Zn) ₄ Ca	57.96 (70.74)	0.35 (0.47)	24.47 (20.11)	17.22 (8.68)
Сплав Al10Mg4Ca2Zn				
(Al)	90.69 (90.28)	8.48 (9.37)	0.04 (0.03)	0.73 (0.30)
(Al,Zn) ₃ Mg ₂	56.25 (57.39)	33.32 (37.75)	1.72 (1.18)	8.68 (3.66)
Al ₂ (Mg, Ca)	61.98 (65.18)	18.13 (21.15)	18.35 (12.99)	1.50 (0.65)
(Al,Zn) ₄ Ca	60.16 (72.03)	0.48 (0.63)	25.21 (20.32)	14.15 (7.01)

магния в твердом растворе), а белые эвтектические кристаллы вероятной фазы (Al,Zn)₄(Ca, Mg) становятся меньше и приобретают более сферичную форму. Согласно рассчитанным сечениям сплав 10-4-2 находится после закалки в трехфазной области: Al₄Ca + (Al) + Т. Т-фаза должна выделяться в виде зернограничных прожилок [1, 16], которые отсутствуют в полученной структуре. Вероятно, это связано с отсутствием достаточного количества цинка из-за его растворимости в Al₄Ca.

Для более детального изучения структуры сплавов системы Al–Mg–Ca–Zn и подтверждения выдвинутых предположений о наличии растворимости магния в фазе Al₄Ca были получены структуры после охлаждения с печью (рис. 4). Такой способ позволяет воспроизвести равновесные условия кристаллизации. В обоих сплавах отчетливо вы-

деляется светлая фаза скелетной морфологии эвтектического происхождения. Данные МРСА показывают (табл. 3), что она стехиометрически соответствует фазе Al₄Ca с растворенным в ней цинком, замещающим часть атомов алюминия, что подтверждает образование соединения (Al,Zn)₄Ca [31–33]. В обоих сплавах присутствуют 2 серые фазы, также эвтектического происхождения, которые отличаются друг от друга наличием/отсутствием кальция и цинка, что видно из карт распределения элементов (рис. 4а3, а4, б3, б4). Из-за визуальной схожести этих фаз найти границу между ними проблематично в режиме обратно отраженных электронов BSE. Поэтому для лучшего контраста рекомендуется сочетать режимы обратно отраженных электронов BSE и вторичных электронов SE. Одна из фаз показывает отсутствие

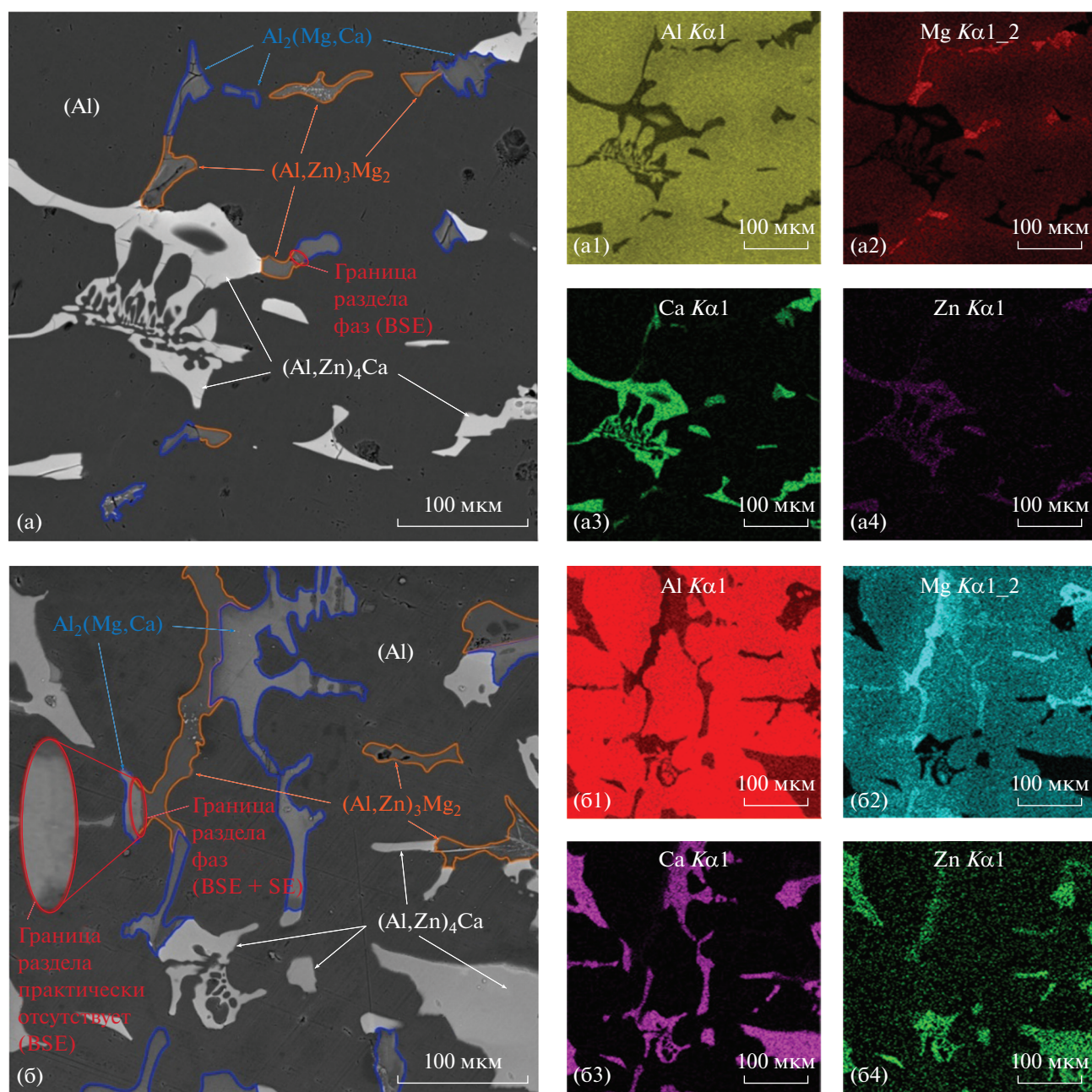


Рис. 4. Структуры СЭМ сплавов $\text{Al}_6\text{Mg}_2\text{Ca}_2\text{Zn}$ (а) и $\text{Al}_{10}\text{Mg}_4\text{Ca}_2\text{Zn}$ (б) после охлаждения с печи и карты распределения элементов: а1, б1 – Al; а2, б2 – Mg; а3, б3 – Ca; а4, б4 – Zn.

кальция в составе с небольшими количествами цинка. По данным анализа видно, что это соединение $(\text{Al,Zn})_3\text{Mg}_2$. Присутствие цинка в среднем до 1% масс. не противоречит известной информации [16] о его растворимости в данной фазе. Наличие высоких концентраций магния и кальция во второй фазе серого цвета и результаты спектрометрии позволяют с уверенностью предположить, что это соединение $\text{Al}_2(\text{Mg,Ca})$, относящееся к многочисленным фазам Лавеса, в данном случае имеющее следующее соотношение элементов: $\text{CaAl}_{2-x}\text{Mg}_x$

($0 \leq x \leq 2$) [34, 35]. С учетом полученных данных можно предположить строение фазовых областей в твердом состоянии (рис. 5). Из предположений следует, что за счет растворения магния в фазе Al_2Ca , последняя будет находиться в равновесии с (Al) и Al_4Ca . Данная теория опровергает данные о строении фазовых областей в твердом состоянии со стороны алюминия, представленные в источнике [36] (рис. 5б), где (Al) не может находиться в равновесии с обеими кальций-содержащими фазами.

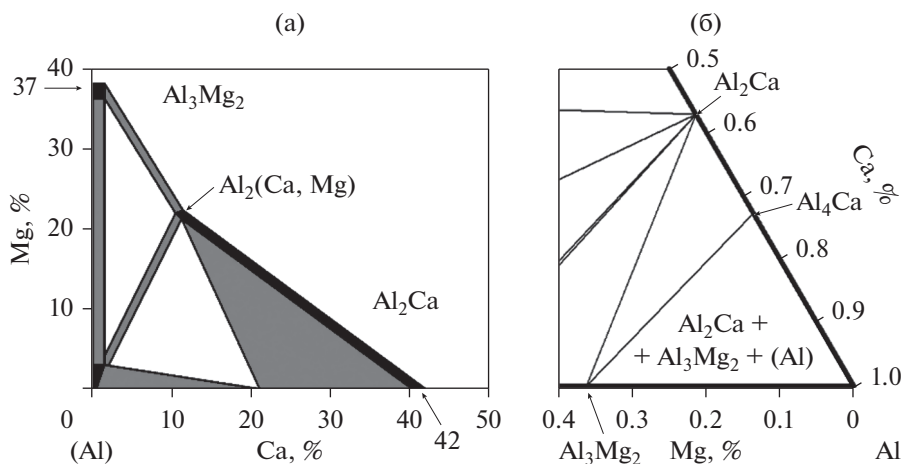


Рис. 5. Схематическое изображение границ фазовых областей в твердом состоянии в системе Al–Mg–Ca.

ВЫВОДЫ

1. С помощью расчетных и экспериментальных методов исследований изучено влияние добавок Ca и Zn на структуру и фазовый состав литейных алюминиевых сплавов типа АМг6 и АМг10. Показано, что с увеличением содержания кальция снижается температура ликвидуса, неравновесный солидус при этом остается постоянным, а значит, можно предположить улучшение литейных свойств.

2. На примере сплавов тройной системы Al–Mg–Ca определено влияние кальция на форму и размеры неравновесной эвтектики. При совместном увеличении концентрации магния и кальция эвтектические колонии огрубляются и утолщаются. Проведение закалки позволяет практически полностью растворить фазу Al_3Mg_2 , а равновесная двойная эвтектика (Al) + Al_4Ca приобретает более фрагментированный вид.

3. Согласно расчету, в сплаве $Al_6Mg_2Ca_2Zn$ в литом состоянии должна присутствовать фаза Т ($Al_2Mg_3Zn_3$), которая не обнаруживается из-за растворения цинка в фазе Al_4Ca . Также в четверной системе выявлено, что при содержании магния и кальция не менее 6 и 2% соответственно, в сплавах существует стабильная фаза $Al_2(Mg, Ca)$ наряду со стабильной $(Al, Zn)_4Ca$.

4. Предложен вариант распределения фазовых областей в твердом состоянии в алюминиевом углу системы Al–Ca–Mg. Согласно этому варианту, магний растворяется в фазе Al_2Ca , замещая до 70% атомов кальция, что делает возможным равновесие между этим интерметаллидом и алюминиевым твердым раствором.

Работа выполнена при поддержке гранта российского научного фонда № 21-79-00134.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glazoff M.V., Khvan A.V., Zolotarevsky V.S., Belov N.A., Dinsdale A.T. Casting Aluminum Alloys. Their Physical and Mechanical Metallurgy. Elsevier, 2019.
2. Kaufman J.G., Rooy E.L. Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes, and Applications. ASM International, 2004.
3. Lumley R.N. Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Production, Processing and Applications. Woodhead Publ. in Met. Surf. Eng., 2011.
4. Dursun T., Soutis C. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys // Mater. Design. 2014. V. 56. P. 862–871.
5. Cassada W., Liu J., Staley J. Aluminium alloys for aircraft structures // Adv. Mater. Processes. 2002. V. 12. P. 27–29.
6. Boyer R. Aircraft Materials // Encyclopedia of Materials: Sci. Technol. 2001. V. 27. P. 66–73.
7. Campbell F.C. Manufacturing technology for aerospace structural materials. Elsevier, 2006.
8. Graf A. Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles. Woodhead Publ. in Mater., 2020.
9. Polmear I. Light Alloys: From Traditional Alloys to Nanocrystals. Elsevier, 2006.
10. Крушенко Г.Г. Совершенствование технологии приготовления сплава системы Al–Mg, применяемого в конструкциях летательных аппаратов // Вестник СибГАУ. 2014. № 3. С. 202–209.
11. Starke E.A., Staley J.T. Application of modern aluminum alloys to aircraft // Prog. Aerosp. Sci. 1996. V. 32. Iss. 2–3. P. 131–172.
12. Warren A.S. Developments and challenges for aluminum – A Boeing perspective // Mater. Forum. 2004. V. 28. P. 24–31.
13. Mouritz A.P. Introduction to Aerospace Materials: 8 – Aluminium alloys for aircraft structures. Woodhead Publ., 2012.
14. Warner T. Recently-developed aluminium solutions for aerospace applications // Mater. Sci. Forum. 2006. P. 519–521. P. 1271–1278.

15. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. МИСиС, 2005.
16. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. МИСиС, 2010.
17. Pantelakis S.G., Kermandidis A.T. 4 – Effect of corrosion on the mechanical behaviour of aircraft aluminum alloys // Woodhead Publ. 2009. P. 67–108.
18. Zuqi H., Li W., Shulin L., Peng Z., Shusen W. Research on the microstructure, fatigue and corrosion behavior of permanent mold and die cast aluminum alloy // Mater. Design. 2014. V. 55. P. 353–360.
19. Vinoth Jebaraj A., Aditya K.V.V., Sampath Kumar T. S., Ajaykumar L., Deepak C.R. Mechanical and corrosion behaviour of aluminum alloy 5083 and its weldment for marine applications // Mater. Today: Proceed. 2020. V. 22. Pt. 4. P. 1470–1478.
20. ASTM B928 Standard Specification for High Magnesium Aluminum-Alloy Sheet and Plate for Marine Service and Similar Environments. ASTM International, 2007.
21. Syrigou M.S., Dow R.S. Strength of steel and aluminium alloy ship plating under combined shear and compression/tension // Eng. Struct. 2018. V. 166. P. 128–141.
22. Chalmers D.W. Design of ships' structures. London: HMSO, 1993.
23. Sanders Jr. R.E., Hollinshead P.A., Simielli E.A. Industrial Development of Non-Heat Treatable Aluminum Alloys // Mater. Forum. 2004. V. 28. P.53–64.
24. Mansurov Yu.N., Rakhmonov J.U., Letyagin N.V., Finogeyev A.S. Influence of impurity elements on the casting properties of Al–Mg based alloys // Non-ferrous Met. 2018. V. 44. № 1. P. 24–29.
25. 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. V. 70. № 11. P. 2710–2715.
26. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K., Doroshenko V.V. Design of multicomponent aluminium alloy containing 2 wt % Ca and 0.1 wt % Sc for cast products // J. Alloy and Compounds. 2018. V. 762. P. 528–536.
27. Akopyan T.K., Belov N.A., Lukyanchuk A.A., Letyagin N.V., Sviridova T.A., Petrov A.N., Fortuna A.S., Musin A.F. Effect of high pressure torsion on the precipitation hardening in Al–Ca–La based eutectic alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2021. V. 802. P. 140633.
28. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K., Doroshenko V.V. Phase diagram of Al–Ca–Mg–Si system and its application for the design of aluminum Alloys with high magnesium content // Met. 2017. V. 7 Iss. 10. P. 429.
29. 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 // Rus. J. Non-Fer. Met. 2018. V. 59. № 1. P. 67–75.
30. Kumari S.S.S., Pillai R.M., Pai B.C. Role of calcium in aluminium based alloys and composites // Int. Mater. Rev. 2005. V. 50. № 4. P. 216–238.
31. Белов Н.А., Наумова Е.А., Акоюн Т.К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. Руда и металлы, 2016.
32. Belov N., Naumova E., Akopyan T. Eutectic alloys based on the Al–Zn–Mg–Ca system: microstructure, phase composition and hardening // Mater. Sci. Tech. 2017. Vol. 33. Iss. 6. P. 656–666.
33. Шуркин П.К., Долбачев А.П., Наумова Е.А., Дорошенко В.В. Влияние железа на структуру, упрочнение и физические свойства сплавов системы Al–Zn–Mg–Ca // Цв. мет. 2018. № 5. С. 69–77.
34. Amerioun S., Simak S.I., Häussermann U. Laves-Phase Structural Changes in the System $\text{CaAl}_{2-x}\text{Mg}_x$ // Inorg. Chem. 2003. V. 42. № 5. P. 1467–1474.
35. Amerioun S., Yokosawa T., Lidin S., Häussermann U. Phase Stability in the Systems $\text{AeAl}_{2-x}\text{Mg}_x$ (Ae = Ca, Sr, Ba): Electron Concentration and Size Controlled Variations on the Laves Phase Structural Theme // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 15. P. 4751–4760.
36. Aljarrah M., Medraj M., Wang X., Essadiqi E., Muntasar A., Denes G. Experimental investigation of the Mg–Al–Ca system // J. Alloys and Compounds. 2007. V. 436. P. 131–141.