

**Создание научных принципов легирования  
алюминиевых сплавов нового поколения на основе  
кальций-содержащих эвтектик, упрочняемых  
наночастицами скандий-содержащей фазы**  
(грант **российского научного фонда № 14-19-00632, 2014-2016 гг.**)

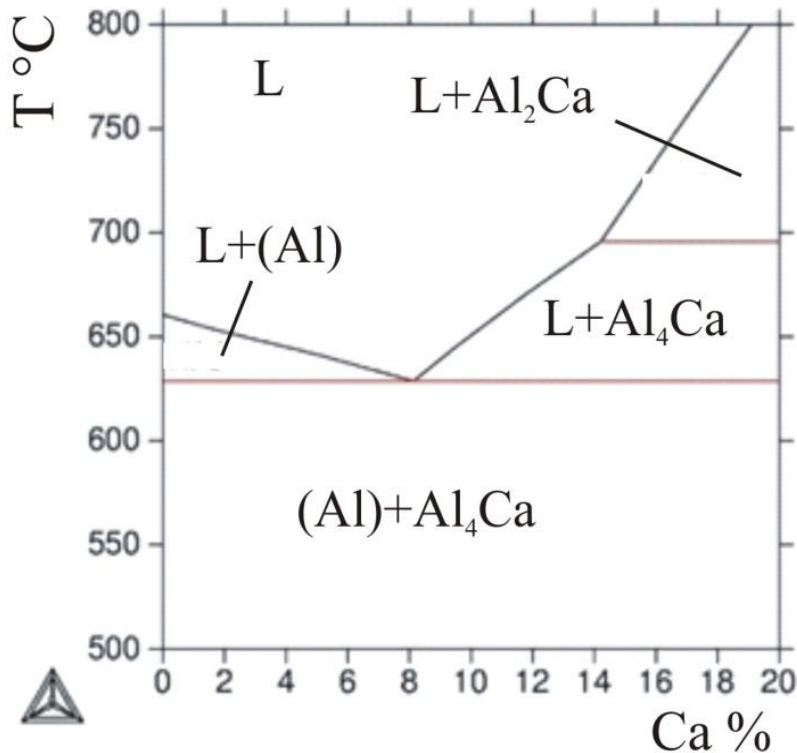
Докладчик: руководитель проекта: д.т.н. Белов Н.А.

Содокладчик: к.т.н. Наумова Е.А. (МГТУ им. Баумана)

# Актуальность

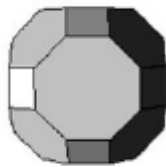
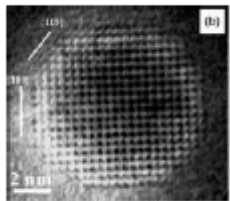
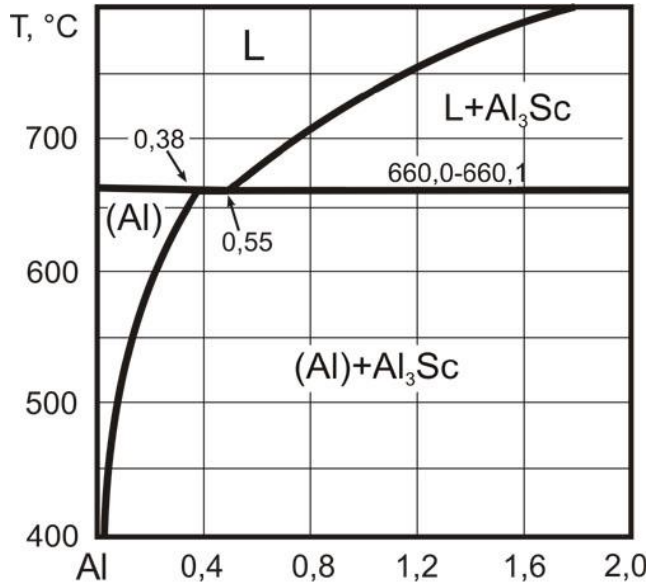
- Существующие системы легирования, на основе которых созданы известные сплавы (как промышленные, так и опытные), в значительной мере **исчерпали** ресурсы повышения базовых эксплуатационных характеристик (в частности прочностных). Это существенно сдерживает применение алюминия в наиболее ответственных применениях.
- Представляется целесообразным рассмотреть принципиально новые системы легирования. В качестве перспективных добавок для создания алюминиевых сплавов нового поколения предлагаются **кальций** и **скандий**.

# Почему кальций?



- По содержанию в земной коре (3,6 масс. %) **Ca** занимает 3 место среди всех металлов, уступая только Al и Fe. Его плотность составляет 1,542 г/см<sup>3</sup>, поэтому он способен облегчить вес изделий из алюминиевых сплавов
- Эвтектика **Al-Ca** обладает большей дисперсностью по сравнению с Al-Si эвтектикой, что позволяет реализовать наилучшее сочетание технологичности и механических свойств.

# Почему скандий?



$\langle 100 \rangle$



$\langle 110 \rangle$



$\langle 111 \rangle$

- Добавка **Sc** в алюминиевые сплавы способствует формированию (при нагреве) наночастиц фазы **Al<sub>3</sub>Sc (L1<sub>2</sub>)**, которые позволяют добиться существенного упрочнения.
- введение **Sc** в силумины совершенно не оправдано, поскольку **Sc** существенно снижает растворимость этого элемента в (Al), что не позволяет реализовать упрочняющий эффект, обусловленный формированием наночастиц.
- Информация об алюминиевых сплавах на основе **Ca**-содержащей эвтектики, упрочняемых наночастицами фазы **Al<sub>3</sub>Sc**, не обнаружена.

# Почему фазовые диаграммы?

- Поскольку фазовые диаграммы многокомпонентных систем на основе алюминия типа Al–Ca–Sc–(Mg, Zn, Cu, Si, Fe, Ni, Zr, Mn) практически не изучены, предлагается провести их построение и количественный анализ. Это позволит обосновать составы наиболее перспективных композиций, которые и будут объектом исследования на следующей стадии, включающей определение комплекса механических и физико-химических свойств.

# Цель и задачи проекта

- Создание научных принципов легирования алюминиевых сплавов нового поколения на основе Ca-содержащих эвтектик, упрочняемых наночастицами Sc-содержащей фазы
  - С использованием расчетных и экспериментальных методов построить фрагменты фазовых диаграмм Al-Ca-Sc, Al-Ca-Sc-X и Al-Ca-X-Y
  - Обосновать возможность применения сплавов на основе эвтектики Al-Ca в качестве альтернативы термически упрочняемых (Т6) силуминов для получения отливок сложной формы без использования закалки
  - Обосновать возможность применения сплавов на основе системы Al-Ca-Zn-Mg в качестве альтернативы высокопрочным алюминиевым сплавам типа В95/В96 для получения как отливок, так и деформируемых полуфабрикатов

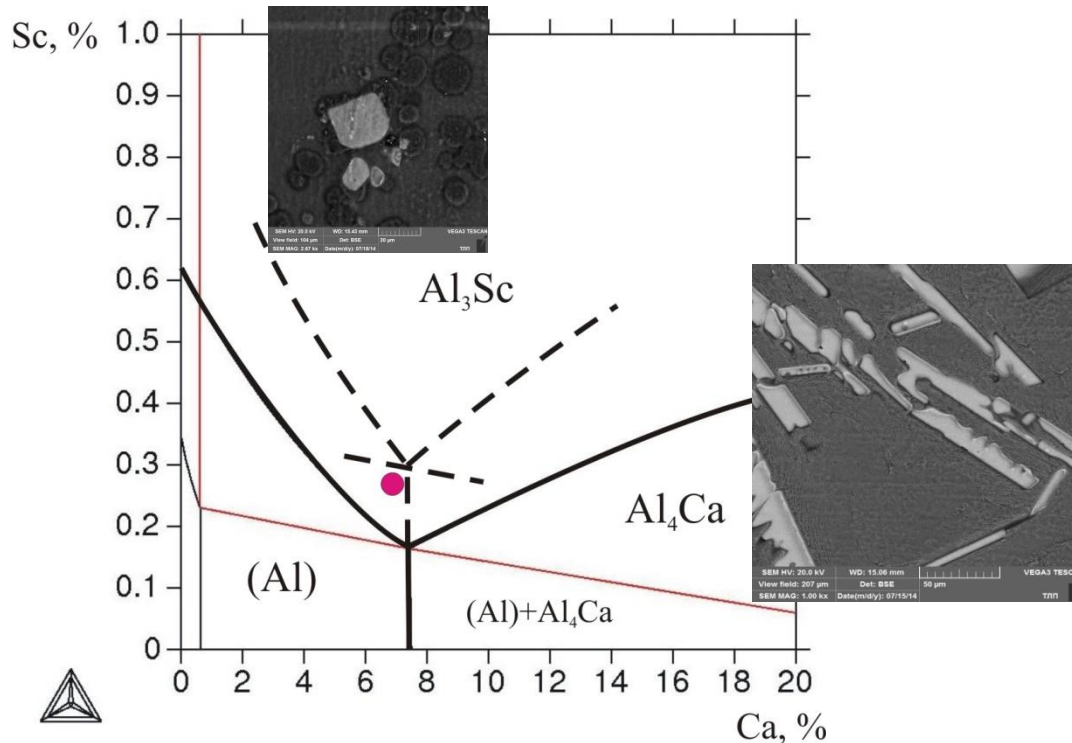
# **Система Al-Ca-Sc**

фазовая диаграмма, структура,  
упрочнение, литейные свойства

# Система Al-Ca-Sc

Фазовая диаграмма Al-Ca-Sc в области, богатой алюминием:

толстые линии – границы поверхностей ликвидуса, тонкие линии – границы поверхностей солидус, пунктирные линии – сдвиг границ поверхностей ликвидуса и солидуса при неравновесной кристаллизации



Выбран сплав

**Al-7,6%Ca-0,3%Sc:**

- чисто эвтектическая структура

- весь Sc в (Al)

.....

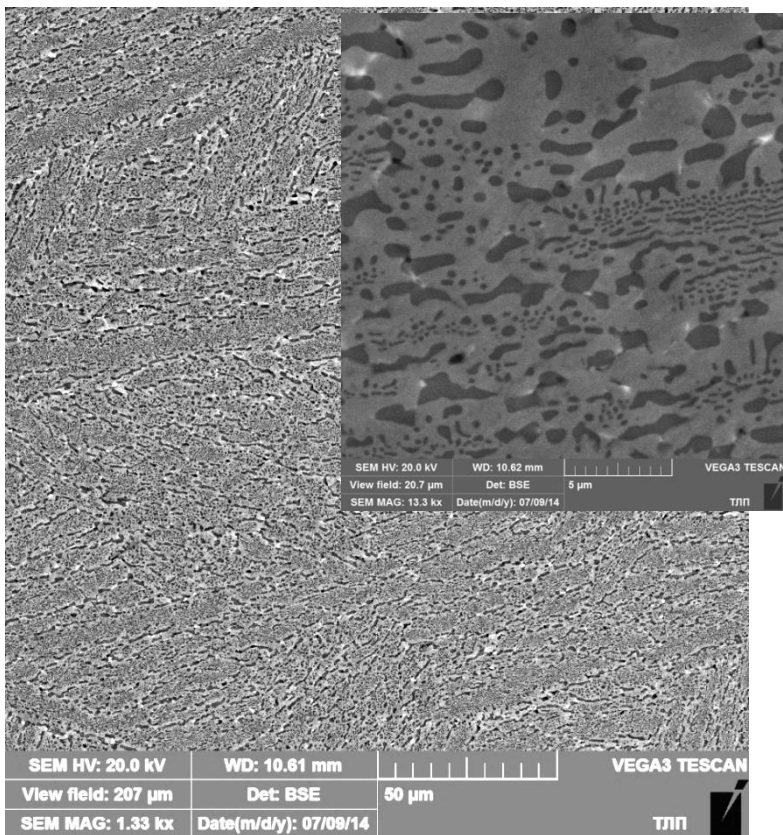
Первичные кристаллы нам не нужны



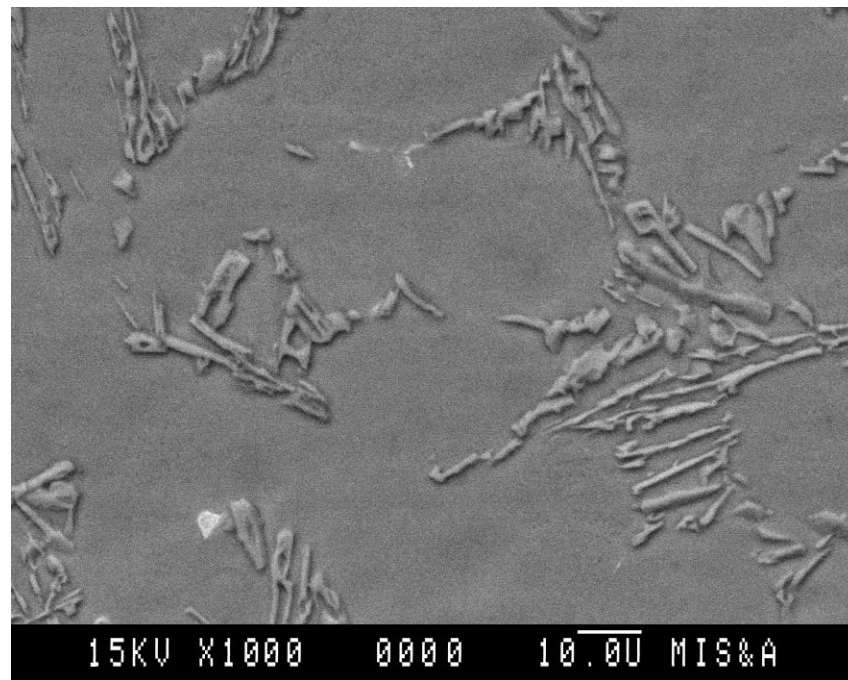


# Сравнения Al-Ca и Al-Si эвтектик

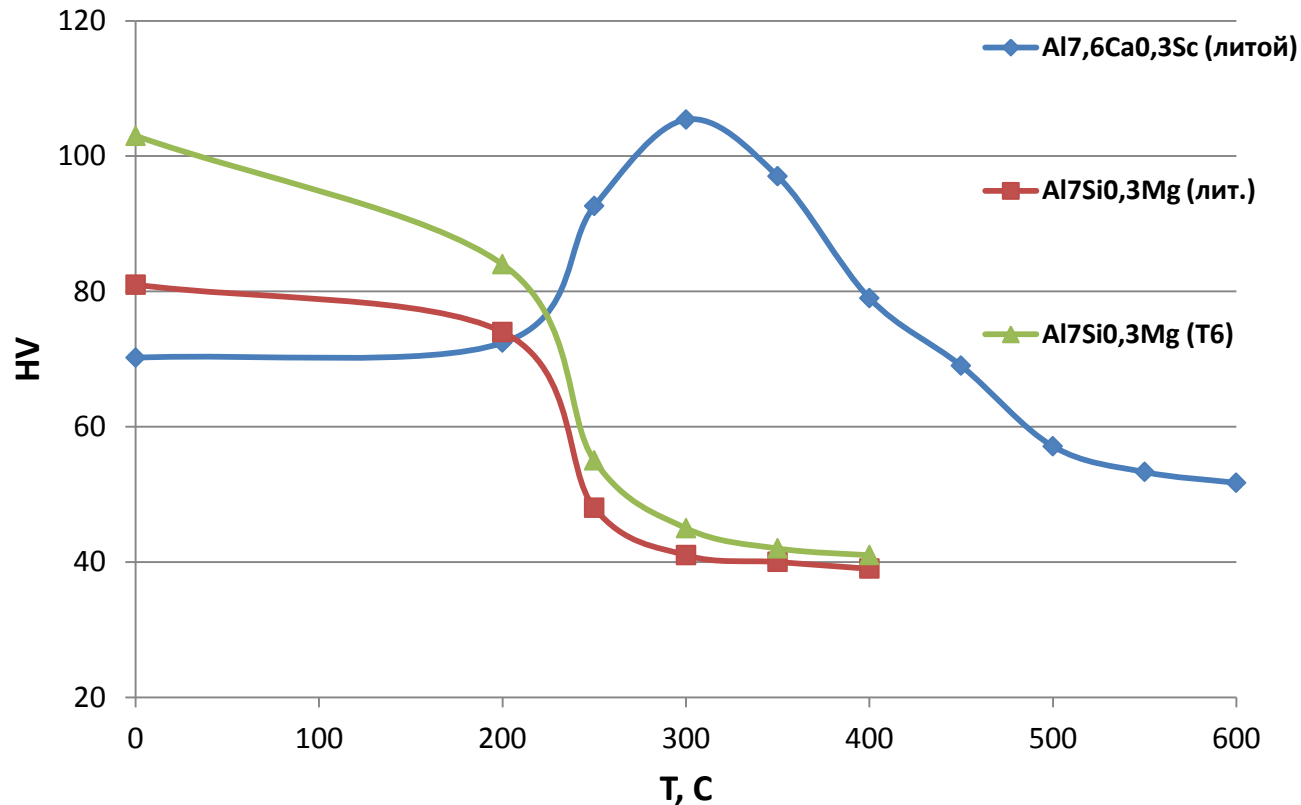
Al-7,6%Ca-0,3%Sc



Al-7%Si-0.3%Mg (AK7пч)



# Влияние температуры нагрева на упрочнение и разупрочнение сплавов Al-Ca-Sc и Al-Si-Mg



# Особенности плавки и литейные свойства Al-Ca-Sr сплавов



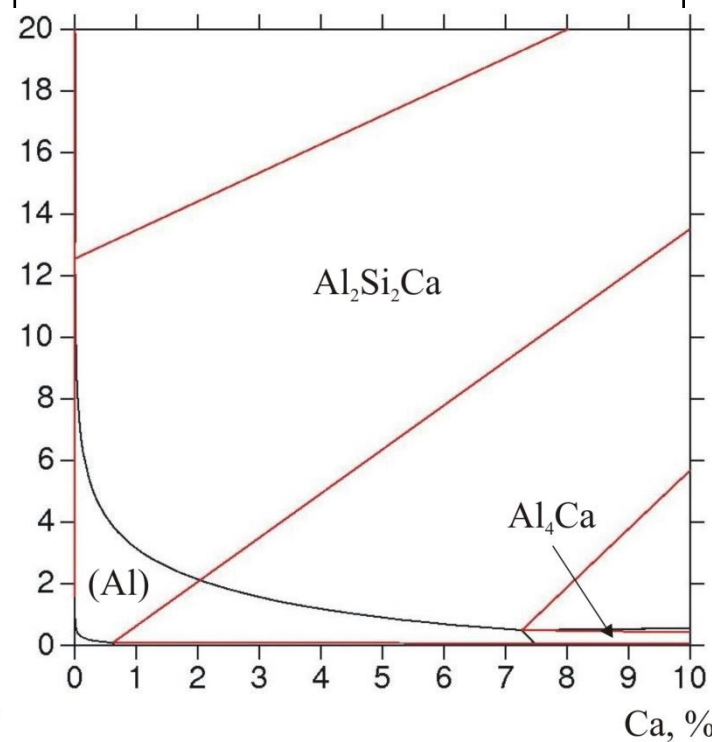
# Выводы по сплавам Al-Ca-Sc

- 1. Проведен сравнительный анализ структуры и механических свойств двух сплавов Al-7,6%Ca-0,3%Sc и Al-7%Si-0,3%Mg на базе алюминиево-кальциевой и алюминиево-кремниевой эвтектик соответственно. Показано, что первая эвтектика имеет существенно более дисперсное строение, что предполагает принципиальную возможность достижения более высоких механических свойств по сравнению с силуминами.
- 2. Теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены высокие литейные свойства Ca-содержащего сплава, что предполагает возможность изготовления из него фасонных отливок сложной формы, которые в настоящее время делаются из силуминов.
- 3. Изучено влияние температуры отжига в диапазоне до 600 °C на структуру и твердость, экспериментального сплава Al-7,6%Ca-0,3%Sc. Установлено, что при 300 °C достигается максимальное упрочнение, что обусловлено выделением наночастиц фазы Al<sub>3</sub>Sc. С повышением температуры отжига наблюдается разупрочнение, что можно объяснить огрублением вторичных выделений Al<sub>3</sub>Sc и фрагментацией эвтектических включений фазы Al<sub>4</sub>Ca (с последующим их укрупнением).
- 4. Показано, что экспериментальный сплав Al-7,6%Ca-0,3%Sc позволяет после трех-часового отжига при 300 °C получить такое упрочнение, как и в силуминах типа АК7ч после термообработки по режиму Т6. При этом нагрев при 250 °C приводит к сильному разупрочнению силумина и не снижает исходной твердости сплава на основе алюминиево-кальциевой эвтектики.

**Системы Al-Ca-Sc-X**  
фазовые диаграммы, структура,  
упрочнение

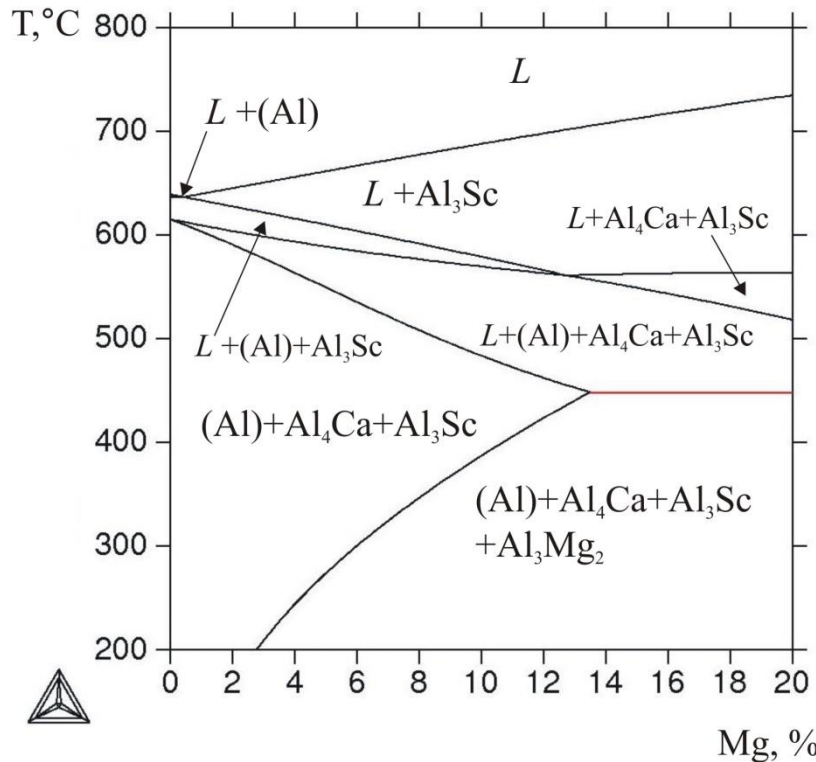
# Экспериментальные сплавы (0,3%Sc)

№	Ca, масс.%	X, масс.%	Шихта
4-1	4	3 Mg	A99, Al-18Ca, Al-2Sc, Мг90, Ц0, М1, Кр0, Al-10Fe, Al-20Ni, Al- 10Mn
4-2	4	10 Mg	
4-3	10	10 Mg	
4-4	4	10 Zn	
4-5	10	10 Zn	
4-6	4	5 Cu	
4-7	10	5 Cu	
4-8	4	4 Si	
4-9	4	14 Si	
4-10	10	4 Si	
4-11	4	1 Fe	
4-12	10	1 Fe	
4-13	4	4 Ni	
4-14	10	4 Ni	
4-15	4	8 Ni	
4-16	4	1 Mn	
4-17	10	1 Mn	
4-18	4	3 Mn	



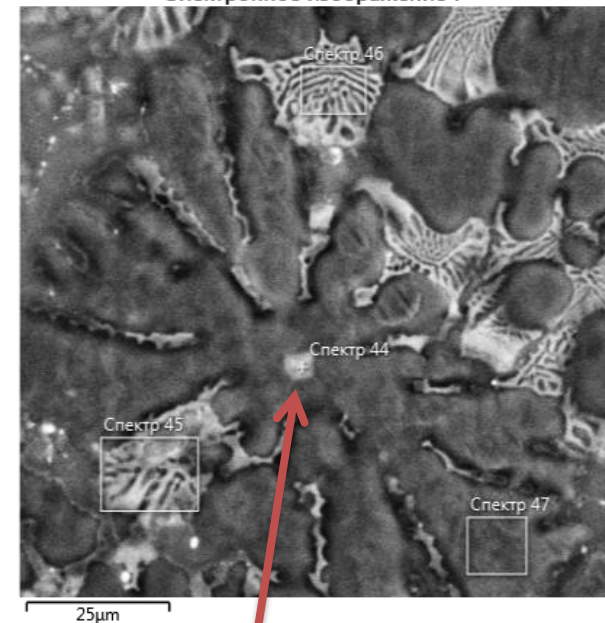
# Система Al-Ca-Sc-Mg

Политермический разрез  
при 4%Ca и 0,3%Sc



Микроструктура сплава  
Al-4Ca-0,3Sc-10Mg

Электронное изображение 7

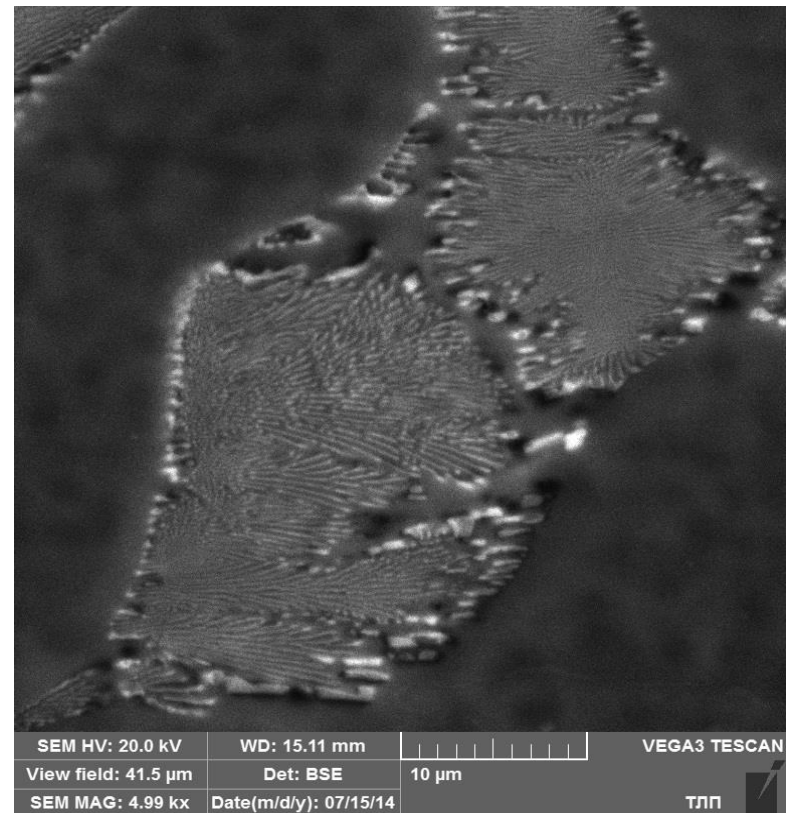
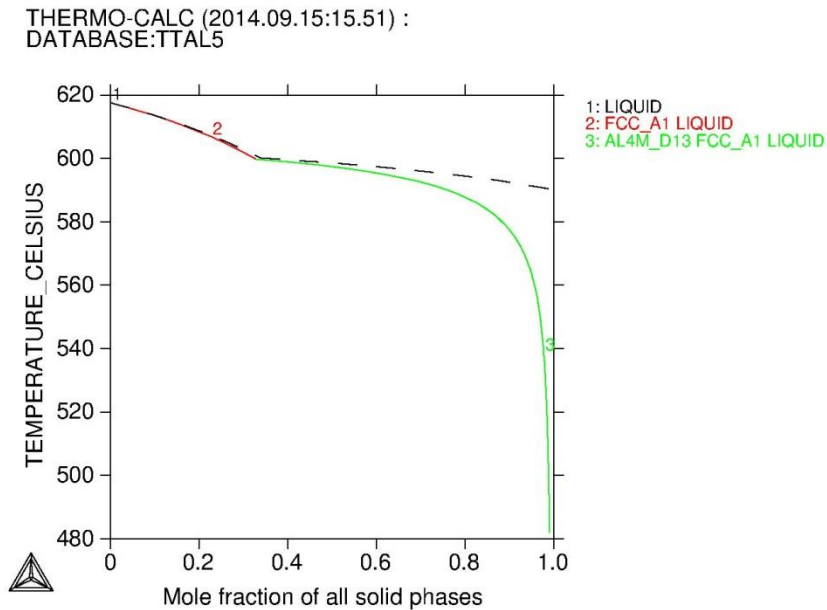


Название спектра	Mg	Al	Ca	Sc
Спектр 44	2.7	82	0.07	16

# Система Al-Ca-Sc-Zn

Неравновесная  
кристаллизация сплава  
Al10Zn4Ca

Микроструктура сплава  
Al-4Ca-0,3Sc-10Zn

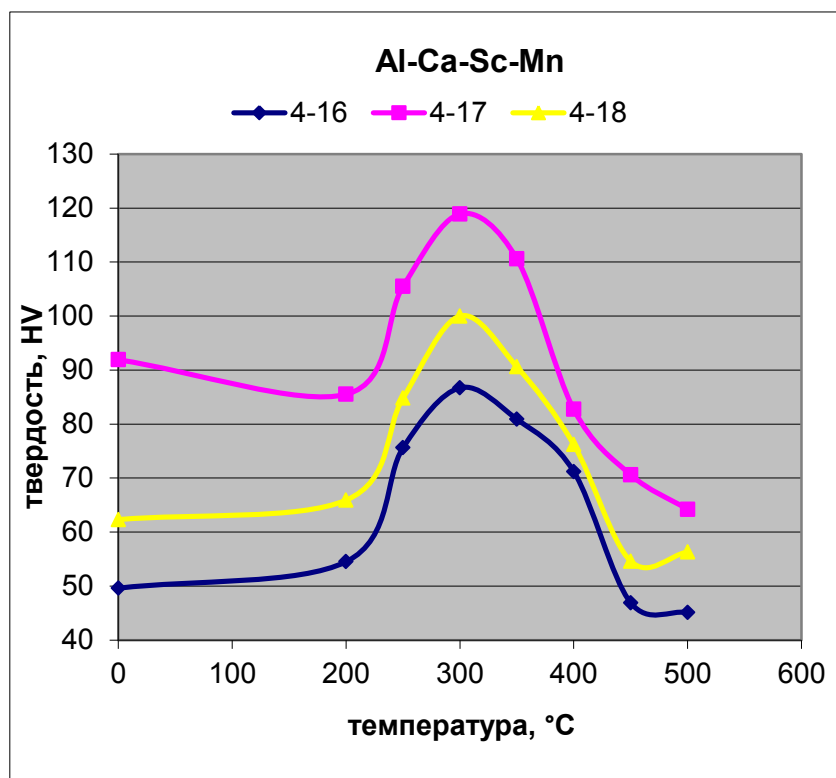


Эвтектика (Al)+Al<sub>4</sub>Ca имеет дисперсное строение несмотря на широкий интервал кристаллизации

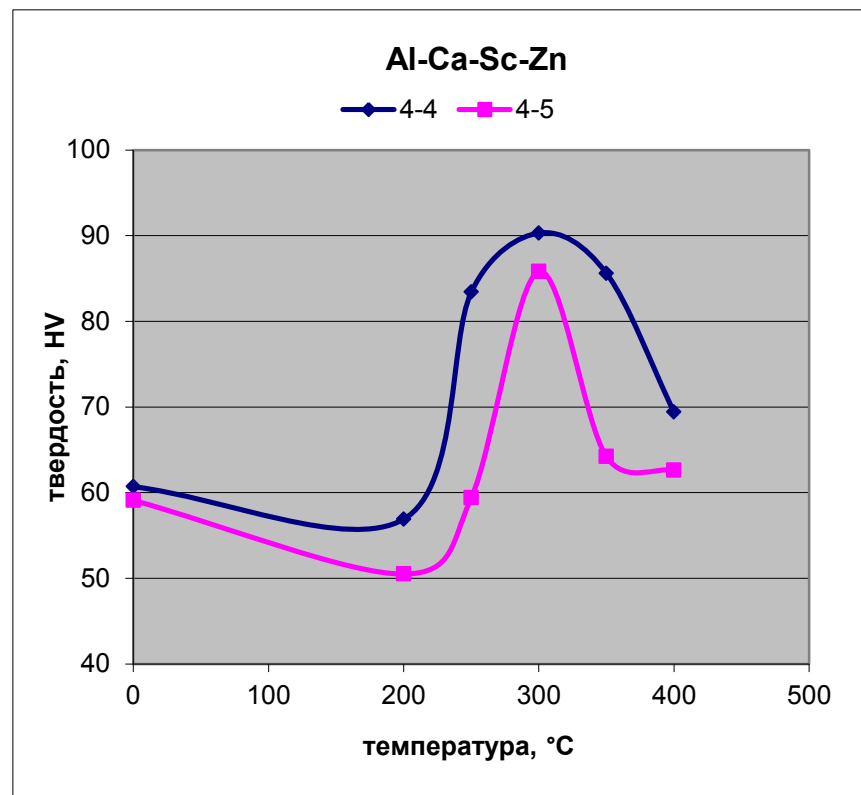


# Оценка упрочнения сплавов системы Al-Ca-0,3Sc-X

- Mn

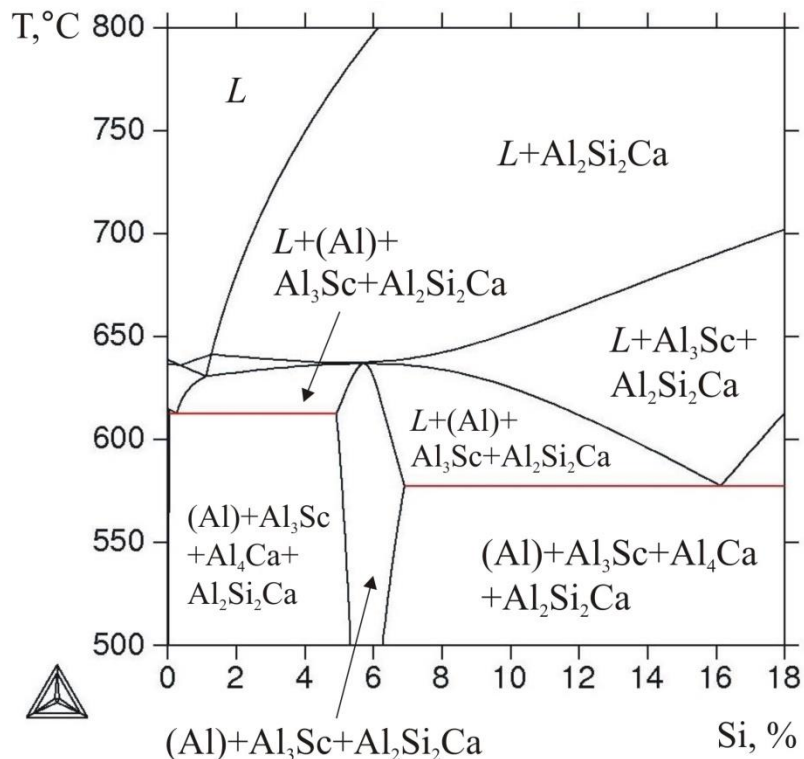


- Zn

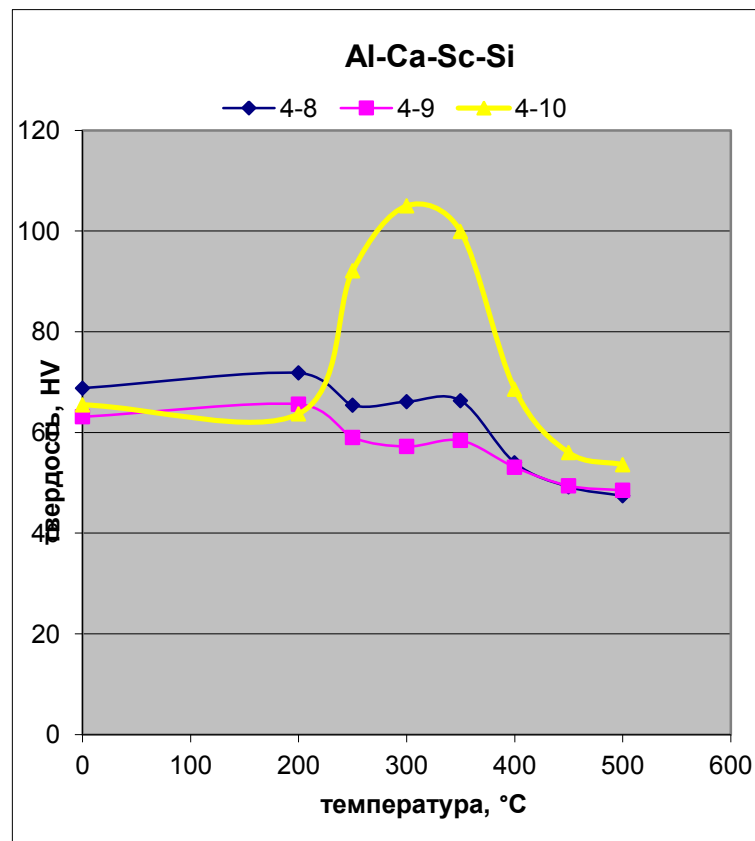


# Система Al-Ca-Sc-Si

Политермический разрез системы Al-Ca-Si-Sc при 4%Ca и 0,3%Sc



Упрочнение сплавов Al-Ca-0,3Sc-Si



# Выводы по сплавам Al-Ca-0,3Sc-X

- 1. Проведен сравнительный анализ литой структуры и упрочнения (при отжиге) четверных сплавов Al-Ca-Sc-X (где X - Mg, Zn, Cu, Si, Fe, Ni, Mn).
- 2. Показано, что в большинстве случаев максимальное упрочнения (30-40 HV) наблюдается при 300 °C (как и в системе Al-Ca-Sc) , т.е. влияние четвертого компонента незначительно.
- 3. Исключение составляют сплавы с кремнием, к которых упрочнение в зависимости от фазового состава может как отсутствовать (в при избытке Si), так и составлять более 40 HV (при избытке Ca)

**Система Al-Ca-Zn-Mg**  
фазовая диаграмма, структура,  
упрочнение

# Н.А.Белов «Высокопрочный сплав на основе алюминия с добавкой кальция». Патент РФ № 2478132, публ. 27.03.2013, бюл.№9, заявка на патент РФ № 2012101969 от 23.01.2012



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 478 132** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) МПК  
C22C 21/10 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21)(22) Заявка: 2012101969/02, 23.01.2012  
(24) Дата начала отчета срока действия патента: 23.01.2012  
Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: 23.01.2012  
(45) Опубликовано: 27.03.2013 Бюл. № 9  
(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 4126448 A1, 21.11.1978. JP 54056011 A, 04.05.1979. BE 865549 A, 17.07.1978. RU 2280705 C2, 27.07.2006.  
Адрес для переписки:  
119049, Москва, ГСП-1, В-49, Ленинский пр-кт, 4, МИСиС, отдел защиты интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):  
**Белов Николай Александрович (RU)**  
(73) Патентообладатель(ли):  
**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)**

(54) **ВЫСОКОПРОЧНЫЙ СПЛАВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С ДОБАВКОЙ КАЛЬЦИЯ**

(57) Формула изобретения  
Сплав на основе алюминия, содержащий цинк и кальций, отличающийся тем, что он дополнительно содержит магний и цирконий при следующих концентрациях компонентов, мас. %:

Цинк	7-12
Кальций	2-5
Магний	2,2-3,8
Цирконий	0,02-0,25
Алюминий	Остальное.

при этом его твердость составляет не менее 150 HV, временное сопротивление ( $\sigma_0$ ) - не менее 450 МПа, предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) - не менее 400 МПа.

RU 2 4 7 8 1 3 2 C 1

RU 2 4 7 8 1 3 2 C 1

# Почему Zn и Mg ?

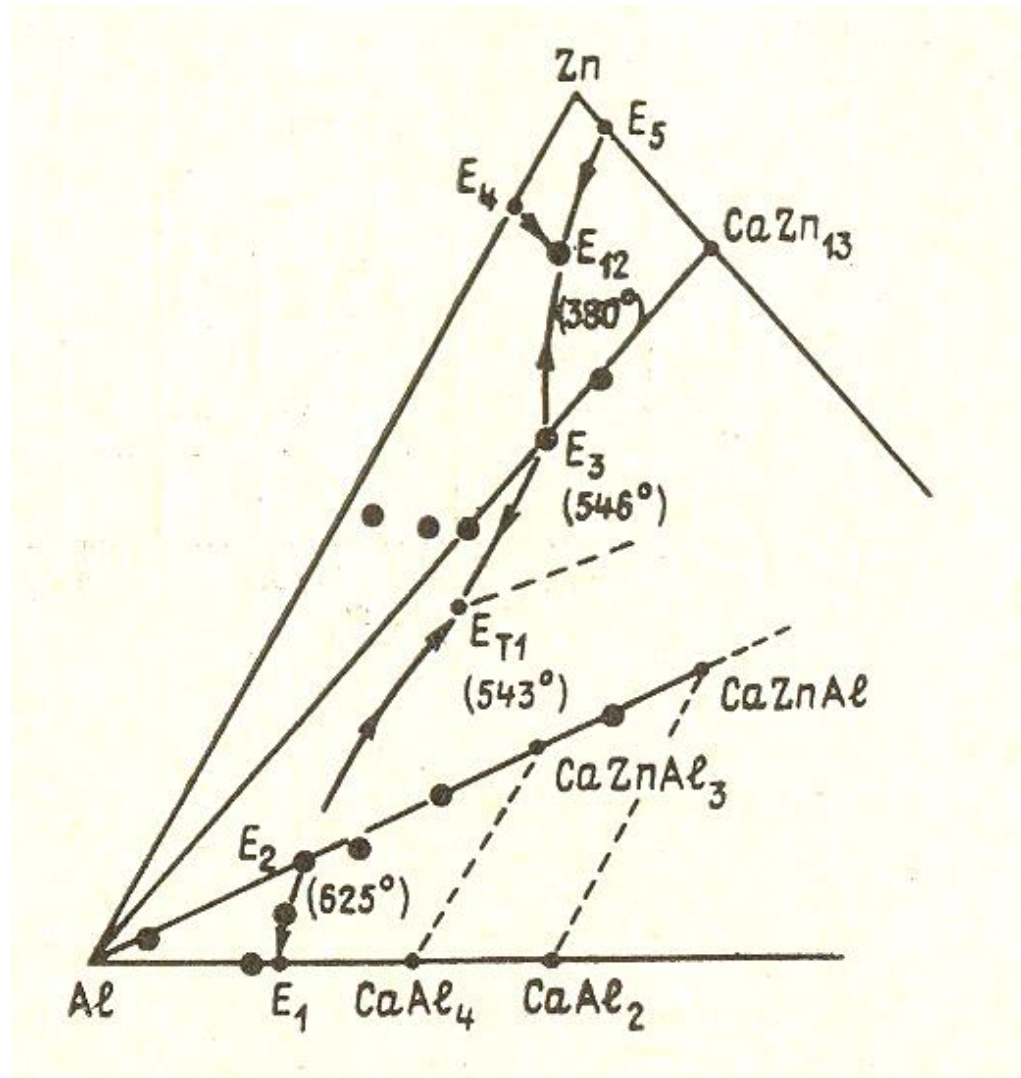
- Известно, что наиболее прочные промышленные алюминиевые сплавы разработаны на базе системы Al–Zn–Mg–Cu (7xxx серия: AA7075, 7055, 7085 и др.) в которых суммарное содержание цинка, магния и меди достигает 12–13 масс.%. Однако из-за малого количества эвтектики все сплавы 7xxx серии имеют низкие литейные свойства.
- В работах, проведенных в МИСиС ранее было показано, что в сплавах эвтектического типа, в частности, на базе системы Al–Zn–Mg–Ni, можно получить сочетание высоких механических свойств и хорошей технологичности при литье.
- Предварительные исследования (2007-2008 г) алюминиевых сплавов системы Al–Ca–Mg–Zn (при 3,5%Mg) показали многообещающие результаты, особенно в области составов 9-11%Zn и 3-4%Ca.

## Проекция поверхности ликвидус системы Al-Zn-Ca

Из тройной диаграммы Al–Zn–Ca следует, что цинк в значительном количестве может растворяться в фазе  $\text{Al}_4\text{Ca}$ , меняя ее состав до  $\text{Al}_3\text{ZnCa}$  (информация старая и весьма скудная)

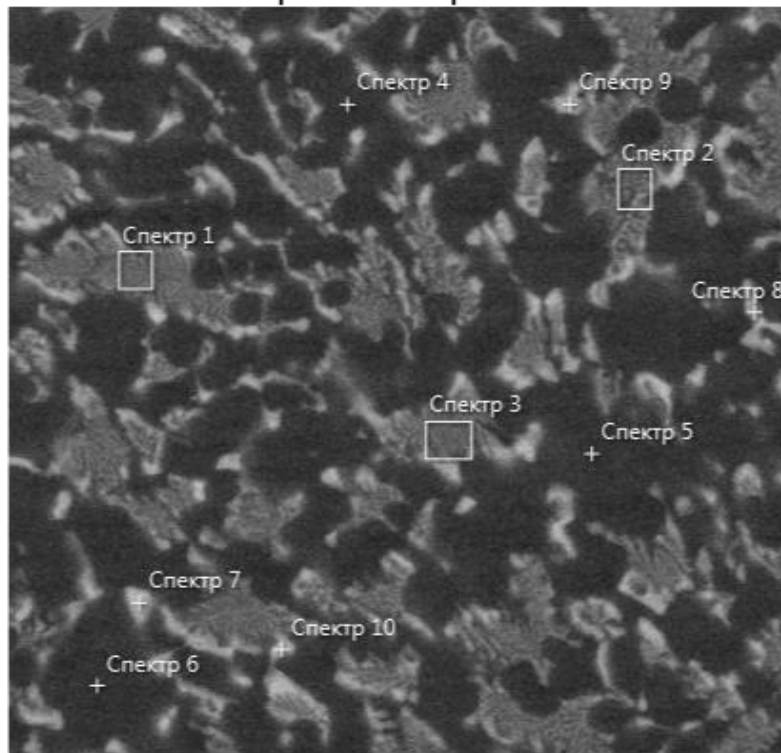
N. Kono, Y. Tsuchida, S. Muromachi and H. Watanabe, Study of the Al-Ca-Zn Ternary Phase Diagram, Light Metals, Vol. 35, 1985, pp.574-580.)

Информация по системе Al-Ca-Mg-Zn имеется только применительно к магниевым сплавам



# Распределение элементов в структуре сплава Al-7,9%Zn-2,6%Mg-3,5%Ca (АЛЬЦИМАК)

Электронное изображение 1



Название спектра	Mg	Al	Ca	Zn
Спектр 1	2.44	80.05	6.54	10.97
Спектр 2	2.7	80.17	6.17	10.96
Спектр 3	2.35	79.67	6.82	11.16
Спектр 4	2.57	92.63	0.53	4.27
Спектр 5	3.04	91.84	0.57	4.54
Спектр 6	2.33	93.91	0.11	3.65
Спектр 7	4.16	77.49	6.45	11.9
Спектр 8	5.35	84.15	2.36	8.14
Спектр 9	8.34	78.99	0.93	11.73
Спектр 10	4.15	79.84	5.55	10.46

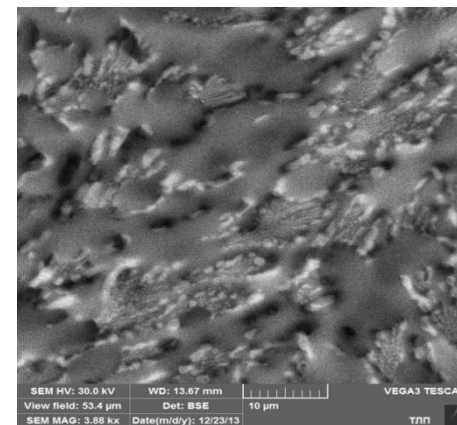
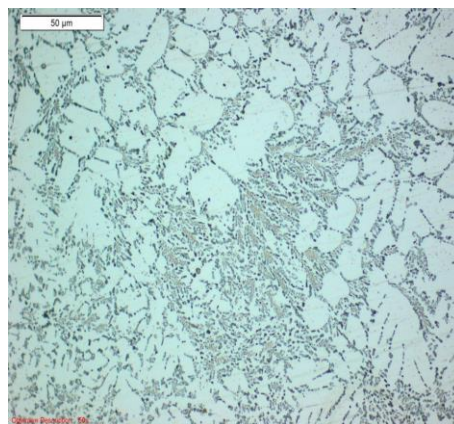
Содержание цинка и магния выбрано таким, чтобы они входили в твёрдый раствор на основе алюминия (часть цинка при этом заменяет Al в фазе  $Al_4Ca$ , образующейся сплавах, содержащих кальций).



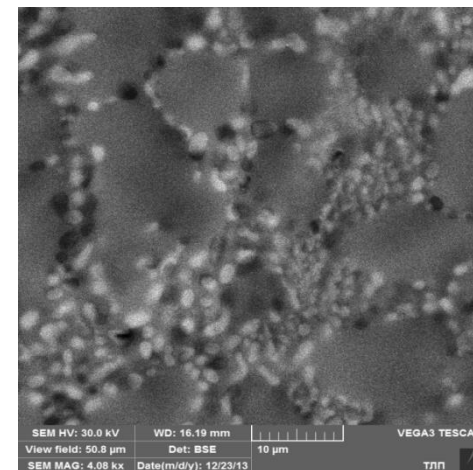
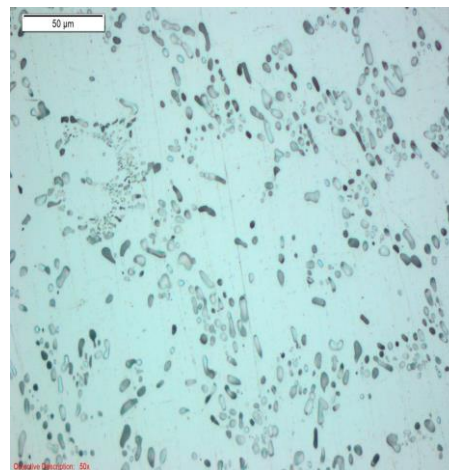
# Влияние режимов отжига на твердость сплава **Al-7,9%Zn-2,6%Mg-3,5%Ca**

Литое состояние,

№	Режим отжига	НВ
1	-	113
2	450 °С, 3ч	98
3	450 °С, 3ч+500 °С, 3 ч	99
4	450 °С, 3ч+520 °С, 3 ч	101
5	450 °С, 3ч+540 °С, 3 ч	105
6	450 °С, 3ч+560 °С, 3 ч	98

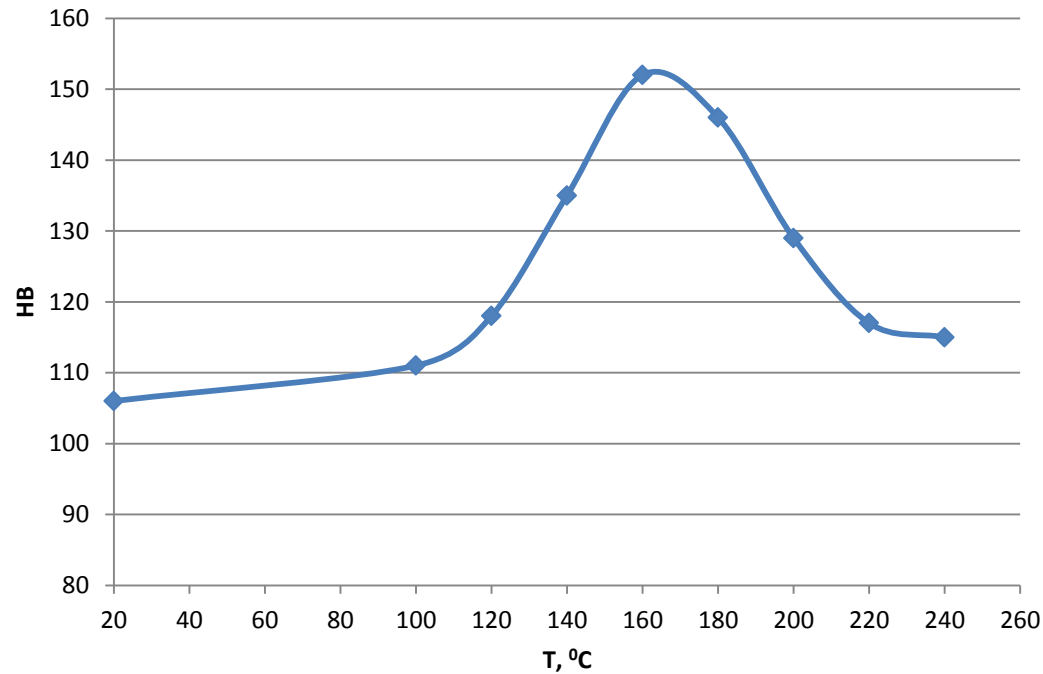


Режим 5 (сфероидизация фазы  $Al_4Ca$ )



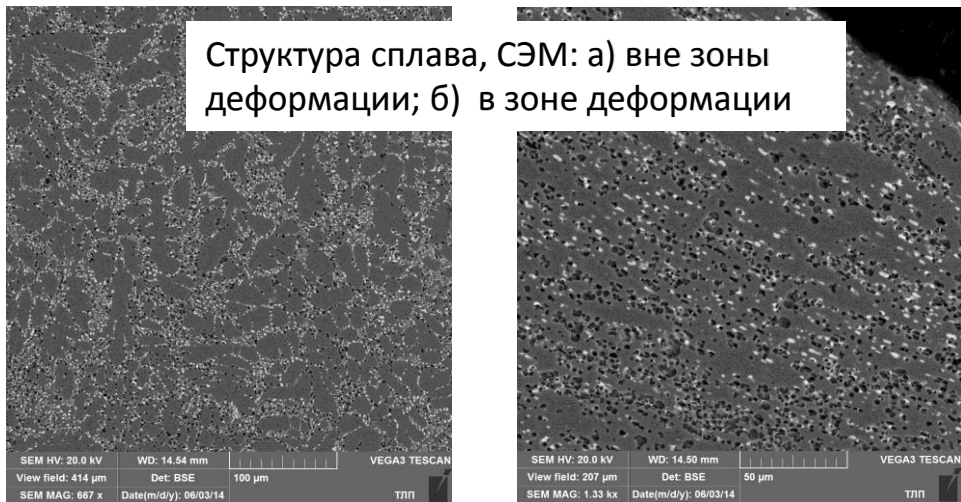
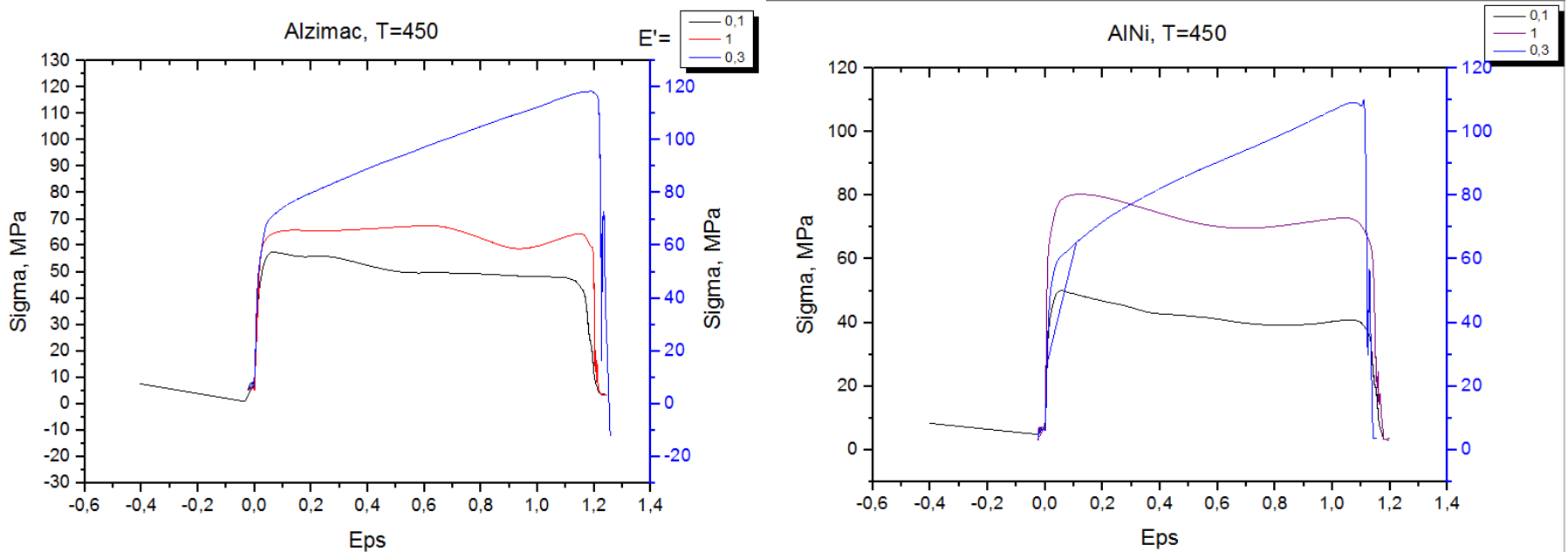
# Оценка упрочнения сплава Al-7,9%Zn-2,6%Mg-3,5%Ca

Влияние температуры последней ступени старения на твердость сплава



Упрочнение за счет вторичных выделений  
фазы Т ( $A_2Mg_3Zn_3$ )

# Оценка деформируемости сплава Al-7,9%Zn-2,6%Mg-3,5%Ca в сравнении со сплавом АЦ6Н0,5Ж на установке физического моделирования Gleeble 3800.



а

б

**Вывод:**  
сплав АЛЬЦИМАК  
пригоден для  
деформационной обработки

# Выводы по сплавам Al-Ca-Zn-Mg

- ❑ Изучено влияние температуры отжига в диапазоне от 450 до 560 °C на структуру экспериментального сплава **Al-7,9%Zn-2,6%Mg-3,5%Ca**. Установлено, что начиная с 500 °C происходит фрагментация эвтектических включений фазы  $Al_4Ca$ , а с ростом температуры их сфероидизация.
- ❑ Установлено, что максимальная твердость (при многоступенчатом старении с 3-часовой выдержкой на каждой ступени) достигается при 160 °C, а при больших температурах происходит существенное разупрочнение, что обусловлено огрублением вторичных выделений фазы  $Al_2Mg_3Zn_2$ .
- ❑ Проведены испытания сплавов  $Al_9Zn_4Ca_3Mg$  и АЦ6Н0,5Ж методом одноосного сжатия на модуле Hydrawedge II комплекса физического моделирования термомеханических процессов Gleeble System 3800 при температурах 400 и 450°C и со скоростями 0,1; 0,3 и 1,0  $s^{-1}$ . Для последующих испытаний термопластических технологических процессов при степени деформации  $\varepsilon=1$  можно рекомендовать температуру  $T=450^\circ C$  и скорость деформации  $\varepsilon'=0.1 s^{-1}$ , при которых сплав  $Al_9Zn_3Mg_3Ca$  деформируется без разрушения и зарождения трещин.

# Публикации

- 1. Наумова Е.А, Белов Н.А., Базлова Т.А. «Влияние термообработки на структуру и упрочнение литейного алюминиевого эвтектического сплава  $Al9Zn4Ca3Mg$ », *Металловедение и термическая обработка металлов*, ПРИНЯТА К ПУБЛИКАЦИИ в июне 2014 г.
- 2. Белов Н.А., Наумова Е.А, Базлова Т.А., Алексеева Е. «Эвтектические сплавы на основе системы  $Al-Ca$  с добавкой скандия как возможная альтернатива термически упрочняемым силуминам» ПЛАНИРУЕТСЯ направить в ж. «Известия вузов. Цветные металлы» до конца сентября 2014 г

- СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

