

УДК 669.715

ПЕРВИЧНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СИСТЕМЕ Al–Fe–Mn–Ni–Si ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЛИТЕЙНЫМ СПЛАВАМ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВО-НИКЕЛЕВОЙ ЭВТЕКТИКИ

© 2014 г. **Н.А. Белов, А.Н. Алабин, А.В. Санников, В.Б. Деев**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 18.03.13 г., подписана в печать 05.06.13 г.

Рассчитаны проекции ликвидуса в характерных сечениях системы Al–Ni–Fe–Mn–Si в области до 9 % Ni, до 3 % Fe, до 2 % Mn, до 3 % Si (мас. %). Определены концентрации элементов, при которых возможна первичная кристаллизация интерметаллидных фаз Al_3Ni , Al_9FeNi , Al_3Fe , $Al_6(Fe, Mn)$ и $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$. Показано хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных. В области составов никелинов при литье в металлические формы наиболее вероятно образование первичных кристаллов двух фаз – Al_9FeNi и $Al_6(Fe, Mn)$. Первичная кристаллизация фаз Al_3Ni и $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$ возможна только при повышенных концентрациях никеля и кремния соответственно, а для формирования фазы Al_3Fe требуется медленное затвердевание, реализуемое при литье в разовые формы.

Ключевые слова: система Al–Ni–Fe–Mn–Si, фазовый состав, ликвидус, первичные кристаллы, интерметаллидные фазы, эвтектика.

There was calculated melting diagram in a typical cross section of Al–Ni–Fe–Mn–Si system in the range to 9 % Ni, 3 % Fe, 2 % Mn, and 3 % Si (wt. %). There were defined concentrations of elements, at which is a possibility of primary crystallization of intermetallic phases Al_3Ni , Al_9FeNi , Al_3Fe , $Al_6(Fe, Mn)$ and $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$. There was showed a good agreement of experimental and computational data. In the field of nickalines composition during die casting the most probable generation of primary crystals of two phases – Al_9FeNi and $Al_6(Fe, Mn)$. Primary crystallization of phases Al_3Ni and $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$ is possible only at elevated concentrations of nickel and silicon, correspondingly, and for formation of phase Al_3Fe is required slow crystallization, implemented under temporary molding casting.

Keywords: system Al–Ni–Fe–Mn–Si, phase composition, liquidus curve, primary crystals, intermetallic phases, eutectics.

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы на базе Ni-содержащей эвтектики (никалины), легированные исключительно переходными металлами, согласно принципам, изложенным в работе [1], обладают улучшенным сочетанием литейных и механических свойств (в том числе при повышенных температурах) по сравнению с силуминами [2, 3]. Наиболее сбалансированный комплекс свойств был реализован в сплаве АН4Мц2, содержащем 4 % Ni [4, 5]. Однако этот никалин, в котором весь никель находится в эвтектике (Al) + Al_3Ni (где (Al) — алюминиевый твердый раствор), следует рассматривать в качестве модельной

композиции, поскольку он предполагает низкое содержание железа, т.е. для его производства требуется алюминий высокой чистоты.

Основные недостатки сплава АН4Мц2 были устранены в новой разработке кафедры технологии литейных процессов НИТУ «МИСиС» — экономно-легированном никалине АН2ЖМц на базе системы Al–Ni–Fe–Mn [6]. В этом сплаве содержание никеля уменьшено примерно в 2 раза, а железо присутствует в качестве легирующего компонента, а не примеси, поскольку основной структурной составляющей является эвтектика (Al) + Al_9FeNi . Для

Белов Н.А. – докт. техн. наук, директор Инжинирингового центра «Инновационные литейные технологии и материалы», профессор кафедры технологии литейных процессов (ТЛП) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 951-19-28. E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

Алабин А.Н. – канд. техн. наук, нач. отдела стратегических исследований этого Центра. E-mail: alex_alabin@mail.ru.

Санников А.В. – аспирант кафедры ТЛП НИТУ «МИСиС». E-mail: sannikov8@mail.ru.

Деев В.Б. – докт. техн. наук, гл. науч. сотр. этого Центра. E-mail: deev.vb@mail.ru.

упрочнения алюминиевой матрицы в данном сплаве имеются также добавки Zr и Mn, которые в процессе отжига выделяются в виде дисперсоидов. Если цирконий не образует других фаз, кроме Al_3Zr , то марганец может распределяться между несколькими фазами, что требует специального анализа. Из этого следует, что для сплава АН2ЖМц базовой является система Al–Ni–Fe–Mn–Si (с учетом неизбежной примеси кремния). В этой 5-компонентной системе применительно к рассматриваемой группе сплавов могут присутствовать 7 интерметаллидных фаз: Al_3Ni , Al_3Fe , $Al_6(Fe, Mn)$, Al_9FeNi , Al_8Fe_2Si , $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$, Al_5FeSi [7]. При определенных концентрациях они могут выделяться в виде первичных кристаллов.

Наличие в структуре никалинов первичных кристаллов интерметаллидов нежелательно, поскольку из-за грубой морфологии они отрицательно влияют на механические свойства [5]. Отсюда вытекает необходимость определения концентрационных границ появления данных кристаллов. Для решения этой задачи целесообразно воспользоваться специализированными программными продуктами. Примером является программа «Thermo-Calc»,

которая позволяет рассчитывать многокомпонентные системы, в том числе на основе алюминия, что нашло отражение в монографии [7].

В данной работе были поставлены следующие задачи:

- с использованием программы «Thermo-Calc» (база TTA15) рассчитать концентрации элементов системы Al–Ni–Fe–Mn–Si, при которых возможна первичная кристаллизация интерметаллидных фаз;
- на основании расчета выбрать экспериментальные сплавы и установить соответствие экспериментальных и расчетных данных.

РАСЧЕТ ХАРАКТЕРНЫХ СЕЧЕНИЙ ЛИКВИДУСА СИСТЕМЫ Al–Ni–Fe–Mn–Si

Область концентраций для расчета первичной кристаллизации была выбрана на основе качественного анализа многокомпонентных диаграмм системы Al–Ni–Fe–Mn–Si применительно к никалинам, мас. %: 0–9 Ni, 0–3 Fe, 0–3 Mn, 0–3 Si [7–12].

Совместное влияние железа и никеля при 0,5 % Mn отражено на рис. 1, а, из которого следует, что

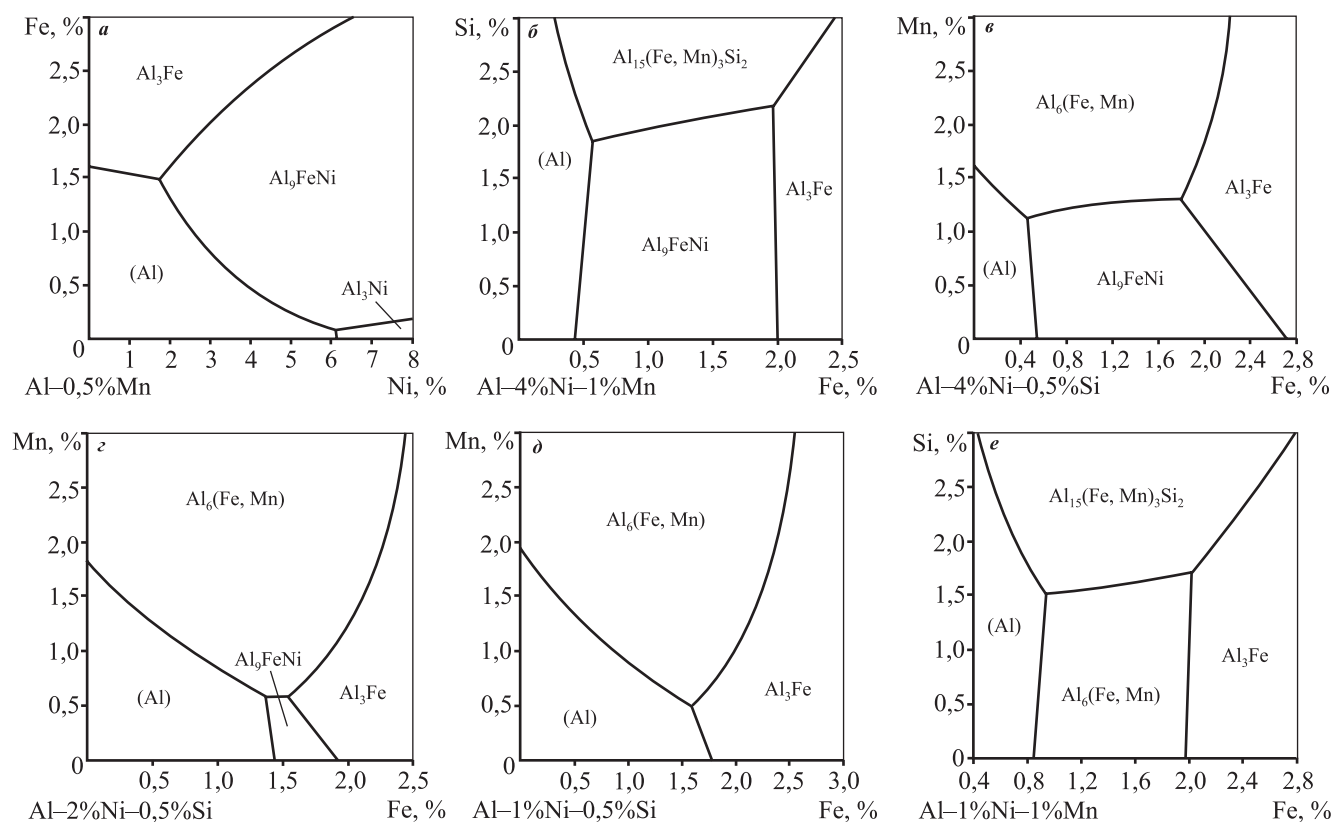


Рис. 1. Проекция поверхности ликвидуса в сечениях системы Al–Ni–Mn–Fe–Si

а – при 4 % Ni и 0,2 % Fe; б – 4 % Ni и 1 % Mn; в – 4 % Ni и 0,5 % Si; г – 2 % Ni и 0,5 % Si; д – 1 % Ni и 0,5 % Si; е – 1 % Ni и 1 % Mn

расположение полей первичной кристаллизации интерметаллидных фаз в этой четверной системе весьма близко расположению соответствующих полей в системе Al—Ni—Fe [5, 7, 8, 10].

Из сечения при 0,5 % Ni следует, что в рассматриваемом диапазоне кроме (Al) первично могут кристаллизоваться только две фазы: $Al_6(Fe, Mn)$ и Al_3Fe .

Согласно известным данным, в сплавах системы Al—Ni—Fe—Mn—Si кремний может входить в состав четырех фаз, но только одна из них ($Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$) в рассматриваемом диапазоне концентраций может кристаллизоваться первично. В частности, сечение при 2 % Ni и 0,2 % Fe показывает, что содержание Si должно превышать 1,5 % (рис. 1, б). При меньшей концентрации кремния избыток марганца должен приводить к образованию первичных кристаллов фазы $Al_6(Fe, Mn)$. При низком марганце граница появления первичных кристаллов $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$ сдвигается в сторону повышения кремния (>3 % Si).

Обобщая результаты расчета, можно отметить сложное влияние состава как на размеры области первичной кристаллизации алюминиевого твердого раствора, так и на то, какой интерметаллид может появиться в структуре в виде первичных кристаллов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Для экспериментального изучения были приготовлены 5 сплавов, в которых, согласно расчету, первично должны кристаллизоваться следующие интерметаллидные фазы: Al_3Ni , Al_9FeNi , Al_3Fe , $Al_6(Fe, Mn)$ и $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$. Сплавы готовили в электрической печи сопротивления СШОЛ 0,02 на основе отходов алюминиевой катанки марки А7Е в графитошамотном тигле при 850 °С. Основные легирующие компоненты вводили, используя следующие шихтовые материалы: лигатуры Al—20%Ni, Al—10%Mn, Al—10%Fe, а также сплав АК12пч. Плоские слитки размерами 15×30×180 мм получали литьем в графитовую изложницу. Химический состав сплавов по данным спектрального анализа, который проводили на эмиссионном спектрометре ARL 4460, приведен в табл. 1.

Микроструктуру литых образцов изучали на световом (СМ) и электронном сканирующем (СЭМ) микроскопах: «Axio Observer MAT» и JSM-6610LV соответственно. Микроскоп JSM-6610LV, укомплектованный энергодисперсионной приставкой-микроанализатором INCA SDD X-MAX (производства «Oxford Instruments») и программным обеспечением

Таблица 1

Химический состав (мас.%) экспериментальных сплавов

№ сплава	Ni	Mn	Fe	Si	Al
1	7,95	< 0,01	0,11	0,10	Основа
2	3,63	0,02	1,30	0,09	Основа
3	0,55	0,49	1,96	0,09	Основа
4	1,84	1,92	0,99	0,11	Основа
5	1,83	2,17	0,34	1,87	Основа

«INCA Energy», также применяли для определения состава первичных интерметаллидов.

Объектами исследований служили шлифы, которые вырезали из центральных частей слитков. Для приготовления шлифов использовали сначала механическую, а затем электролитическую полировку. Последнюю проводили при напряжении 12 В в электролите, состоявшем из 6 частей этилового спирта, 1 части хлорной кислоты и 1 части глицерина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценку температурных интервалов, при которых следует ожидать формирование первичных интерметаллидов, проводили в программе «Thermo-Calc» по модели «Sheil-Gulliver», рассчитывая зависимости суммарной массовой доли твердых фаз (Q_s) от температуры (рис. 2). Результаты расчета, приведен-

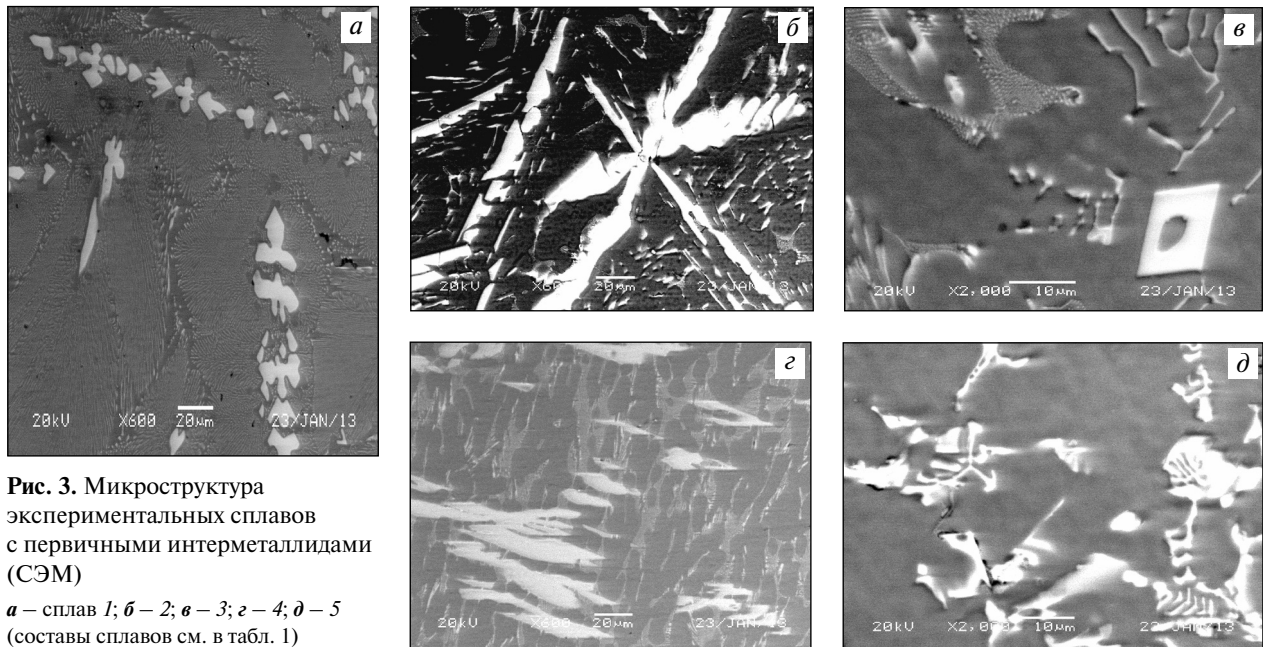
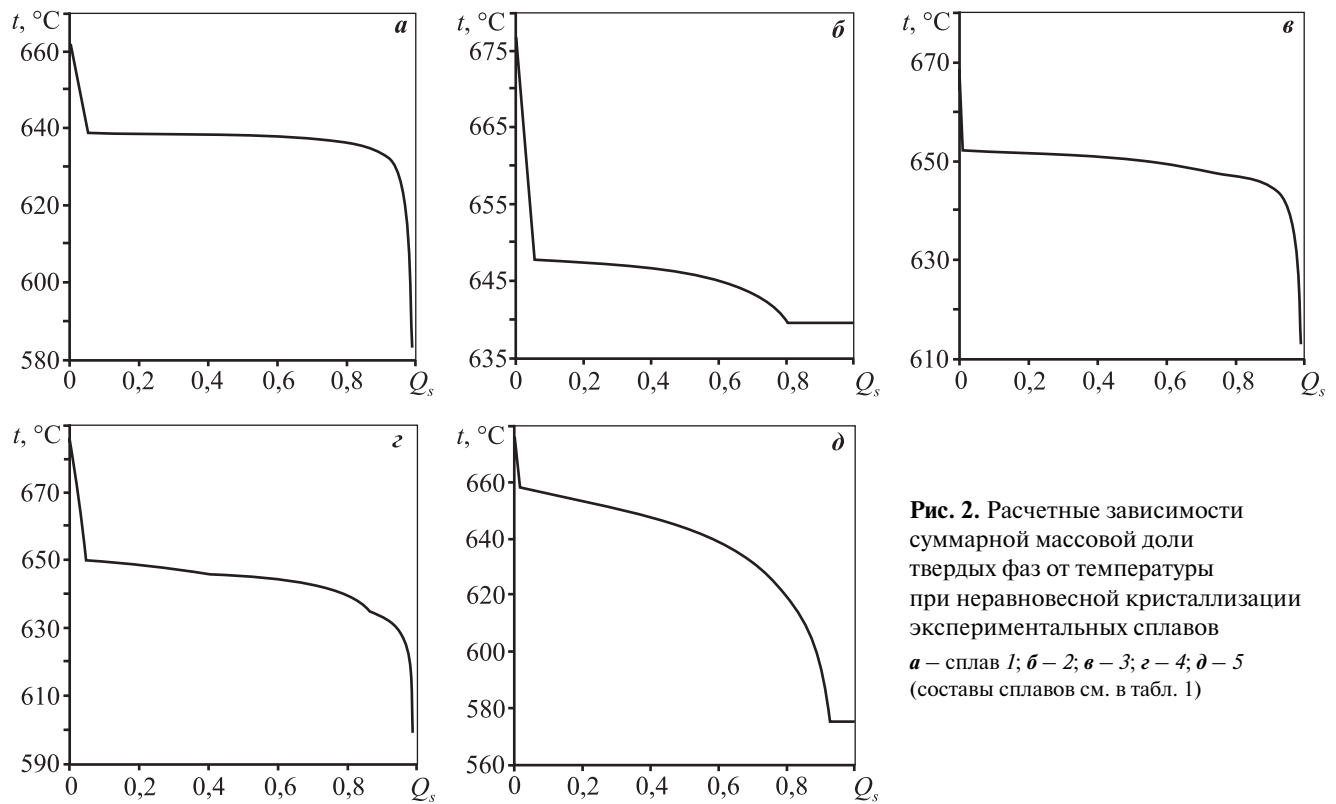
Таблица 2

Расчетные параметры кристаллизации интерметаллидных фаз*

№ сплава (см. табл. 1)	Фазы	t_1 , °С	t_2 , °С	Δt , °С	Q , мас.%
1	Al_3Ni	662,6	651,5	11,1	2,46
2	Al_9FeNi	677,6	648,0	29,6	1,50
3	Al_3Fe	670,6	652,2	18,4	3,54
4	$Al_6(Fe, Mn)$	686,2	650,3	35,9	4,86
5	$Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$	676,3	658,1	18,2	2,00

* Рассчитано в программе «Thermo-Calc» по базе данных COST2.

t_1 , t_2 , Δt — соответственно начало, окончание и интервал кристаллизации соответствующих интерметаллидных фаз; Q — массовая доля интерметаллидной фазы.



ные в табл. 2, показывают, что эти температурные интервалы находятся в диапазоне от 11 до 36 °С, а массовые доли первичных интерметаллидов — от 1,5 до 4,9 %.

В микроструктуре всех приготовленных сплавов на фоне эвтектики четко выявляются первичные

кристаллы, размеры которых могут составлять десятки и даже сотни микрометров (рис. 3). Поскольку их идентификация по морфологическим признакам не вполне надежна, проводили микрорентгеноспектральный анализ. Его результаты, приведенные на рис. 4–6, обсуждаются далее.

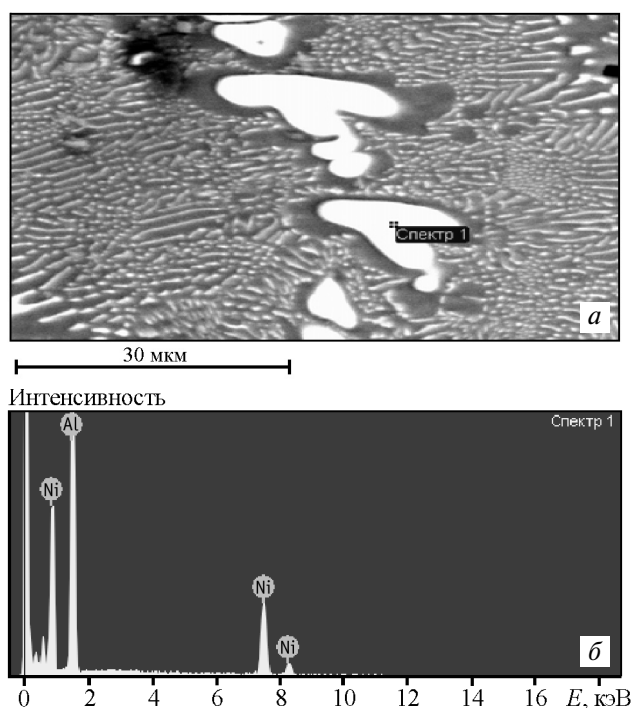


Рис. 4. Первичные кристаллы фазы Al_3Ni в сплаве 1 (см. табл. 1)

a – микроструктура (СЭМ)
б – распределение элементов в кристалле

В сплаве 1 с низким содержанием никеля, железа и кремния в полном соответствии с рис. 2, *a* первично кристаллизуется двойной интерметаллид Al_3Ni (рис. 4). В остальных сплавах обнаруживаются первичные кристаллы только Fe-содержащих фаз.

В сплаве 2, состав которого заведомо попадает в область первичной кристаллизации фазы Al_9FeNi (см. рис. 1, *a*, рис. 3, *б*), анализ показывает наличие именно этой фазы (см. рис. 5).

С другой стороны, в сплаве 3, в котором, согласно расчету, первично должен кристаллизоваться интерметаллид Al_3Fe (см. рис. 2, *в*), выявляется фаза $Al_6(Fe, Mn)$ (см. рис. 3, *в*). Вероятно, это связано с недостаточно медленной кристаллизацией в процессе литья (реализуемой, как правило, при литье в разовые формы), что приводит, как следствие, к формированию последней фазы вместо Al_3Fe . Это согласуется с известными данными [8], согласно которым в двойных сплавах Al–Fe при скорости охлаждения >10 К/с вместо стабильной фазы Al_3Fe кристаллизуется метастабильная Al_6Fe .

В сплаве 4 наличие первичных кристаллов фазы $Al_6(Fe, Mn)$ (рис. 6) согласуется с расчетом (см. рис. 1, рис. 3, *г*).

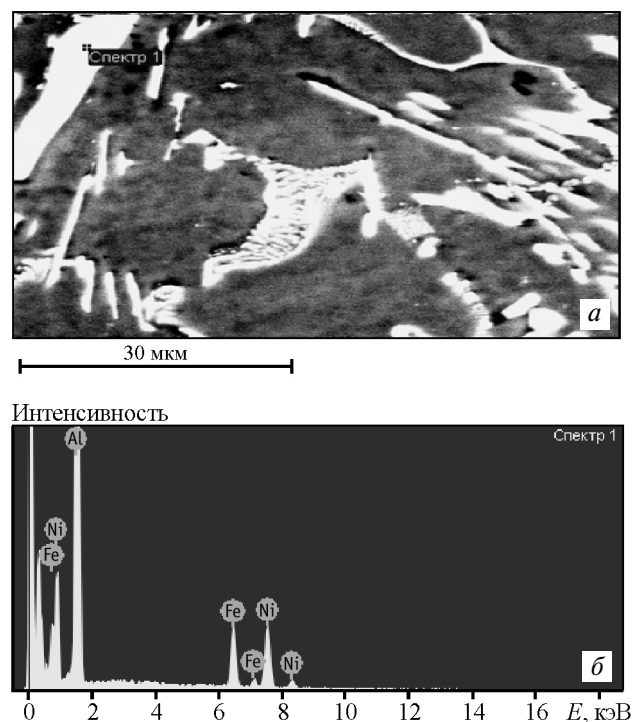


Рис. 5. Первичные кристаллы фазы Al_9FeNi в сплаве 2 (см. табл. 1)

a – микроструктура (СЭМ)
б – распределение элементов в кристалле

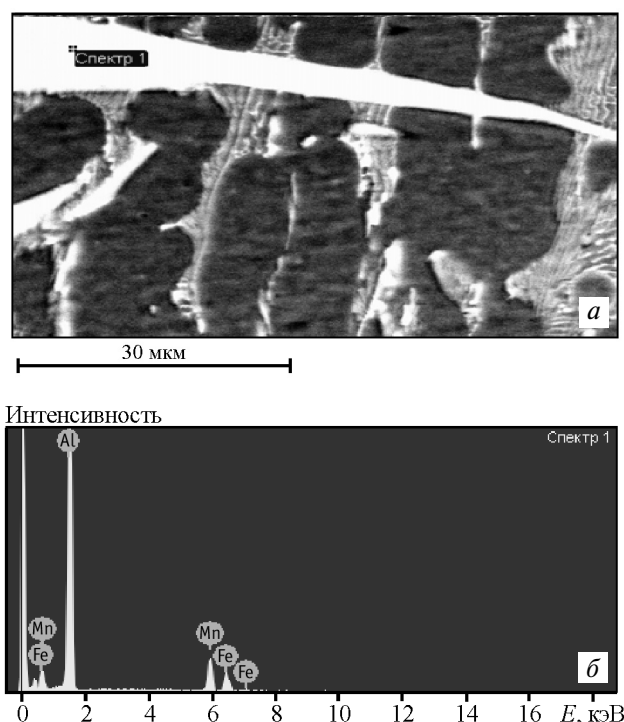


Рис. 6. Первичные кристаллы фазы $Al_6(Fe, Mn)$ в сплаве 4 (см. табл. 1)

a – микроструктура (СЭМ)
б – распределение элементов в кристалле

Анализ химического состава первичных кристаллов в сплаве 5 также соответствует расчетным данным (см. табл. 2), которые показывают формирование фазы $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$ (см. рис. 3, д).

ВЫВОДЫ

1. С использованием программы «Thermo-Calc» (база TTA15) построены проекции ликвидуса в характерных сечениях системы Al—Ni—Fe—Mn—Si в области, мас. %: до 9 Ni, до 3 Fe, до 2 Mn, до 3 Si. Определены концентрации элементов данной системы, при которых возможна первичная кристаллизация интерметаллидных фаз Al_3Ni , Al_9FeNi , Al_3Fe , $Al_6(Fe, Mn)$ и $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$.

2. На основании результатов расчета выбраны и приготовлены экспериментальные сплавы. С использованием метода микрорентгеноспектрального анализа химического состава первичных кристаллов показано хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных.

3. В области составов никалинов при литье в металлические формы наиболее вероятно образование первичных кристаллов двух фаз — Al_9FeNi и $Al_6(Fe, Mn)$. Первичная кристаллизация фаз Al_3Ni и $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$ возможна только при повышенных концентрациях Ni и Si соответственно, а для формирования фазы Al_3Fe требуется медленное затвердевание, реализуемое при литье в разовые формы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-08-00411).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Belov N.A.* // J. Adv. Mater. 1994. Vol. 1 (4). P. 321.
2. *Белов Н.А., Золоторевский В.С.* // Цвет. металлы. 2003. № 2. С. 99..
3. *Белов Н.А., Алабин А.Н.* // Арматуростроение. 2010. № 2. С. 48.
4. Пат. 2001145 (РФ). Литейный сплав на основе алюминия / Н.А. Белов. 1993.
5. *Золоторевский В.С., Белов Н.А.* Металловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2005.
6. Пат. 2478131 (РФ). Термостойкий литейный алюминиевый сплав / Н.А. Белов, А.Н. Алабин, С.С. Мишуров. 2012.
7. *Белов Н.А.* Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: Изд. дом МИСиС, 2010.
8. *Мондольфо Л.Ф.* Структура и свойства сплавов / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1979.
9. *Энтони У.У., Элиот Ф.Р., Болл М.Д.* Алюминий. Свойства и физическое металловедение: Справ. изд. / Под ред. Дж.Е. Хэтча. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1989.
10. *Lijun Zhang, Jiong Wang, Yong Du et al.* // Acta Mater. 2009. Vol. 57. P. 5324.
11. *Richter A., Chen C.-L., Smith R. et al.* // Mater. Sci. Eng. A. 2008. Vol. 494. P. 367.
12. *Yong Du, Shuhong Liu, Lijun Zhang.* CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2011. Vol. 35. P. 427.