

## НОВЫЙ ВЫСОКОПРОЧНЫЙ ЛИТЕЙНЫЙ АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al–Zn–Mg–Ca–Fe, НЕ ТРЕБУЮЩИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ

© 2020 г. П.К. Шуркин, Н.А. Белов, А.Ф. Мусин, А.А. Аксенов

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 06.07.19 г., доработана 05.09.19 г., подписана в печать 09.09.19 г.*

На основании изучения структуры, технологических и механических свойств обоснованы состав и перспективы применения литейного высокопрочного алюминиевого сплава системы Al–Zn–Mg–Ca–Fe без использования термической обработки. В качестве объектов исследования были получены сплавы на основе базовой композиции Al–5,5%Zn–1,5%Mg (мас.%), совместно и раздельно легированные 0,5–1,0 % Ca и 0,5 % Fe. Объектами сравнения выступали стандартные литейные сплавы (согласно ГОСТ 1583-93): АК12М2, АМг6лч, АМ4,5Кд. Способом заливки карандашных проб был проведен тест на склонность к формированию горячих трещин вследствие затрудненной усадки. Показано, что раздельное легирование кальцием и железом не способствует улучшению трещиностойкости и отрицательно сказывается на механических свойствах. Совместное введение 1 % Ca и 0,5 % Fe позволяет повысить показатель горячеломкости до уровня свойств сплава АМг6лч. Данный эффект обусловлен образованием кальцийсодержащих фаз эвтектического происхождения и формированием благоприятной зеренной структуры, в которой отсутствуют столбчатые кристаллы. Железо в структуре сплава связано в компактные частицы фазы  $Al_{10}CaFe_2$ , что является следствием неравновесной кристаллизации, реализуемой при литье в кокиль. Формирование этой фазы позволило снизить количество цинка в фазе  $(Al, Zn)_4Ca$  и в значительной мере сохранить состав твердого раствора (Al), о чем свидетельствуют схожие значения твердости базового сплава Al–5,5%Zn–1,5%Mg и сплава Al–5,5%Zn–1,5%Mg–1%Ca–0,5%Fe, а также превосходство этих значений перед показателями твердости сплавов, которые отдельно легированы кальцием и железом. Также твердость перспективного сплава в литом состоянии более чем на 20 HV превышает твердость марочных литейных сплавов в аналогичном состоянии. Новый сплав в литом состоянии показал конкурентоспособные механические свойства на растяжение:  $\sigma_b \sim 310$  МПа,  $\sigma_{0,2} \sim 210$  МПа,  $\delta \sim 4$  %.

**Ключевые слова:** литейные алюминиевые сплавы, высокопрочные алюминиевые сплавы, система Al–Zn–Mg, кальций, железо, микроструктура, фазовый состав, механические свойства, горячеломкость.

**Шуркин П.К.** – аспирант, инженер кафедры обработки металлов давлением (ОМД) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: pa.shurkin@yandex.ru.

**Белов Н.А.** – докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотр. кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

**Мусин А.Ф.** – магистрант, инженер кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: mu7ina@mail.ru.

**Аксенов А.А.** – докт. техн. наук, проф. кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: aksenov@misis.ru.

**Для цитирования:** Шуркин П.К., Белов Н.А., Мусин А.Ф., Аксенов А.А. Новый высокопрочный литейный алюминиевый сплав на основе системы Al–Zn–Mg–Ca–Fe, не требующий термообработки.

*Известия вузов. Цветная металлургия.* 2020. No. 1. С. 48–58.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-48-58.

*Shurkin P.K., Belov N.A., Musin A.F., Aksenov A.A.*

### **New high-strength casting aluminum alloy based on the Al–Zn–Mg–Ca–Fe system without requirement for heat treatment**

The paper substantiates the composition and prospects of using high strength Al–Zn–Mg–Ca–Fe casting aluminum alloy without heat treatment based on the study on the structure, technological and mechanical properties. Alloys of the base composition Al–5.5%Zn–1.5%Mg (wt.%) jointly and separately doped with 0.5–1.0 % Ca and 0.5 % Fe were obtained as the objects of research. Standard casting alloys according to GOST 1583-93: АК12М2, АМг6lch, АМ4,5Кd were the objects of comparison. A hot tensile test using a cast test bar was conducted to check the tendency to form hot cracks due to hindered contraction. It was shown that separate alloying with calcium and iron does not contribute to the improvement of crack resistance and adversely affects mechanical properties. Combined alloying with 1 % Ca and 0.5 % Fe improves the hot tearing resistance to the level of the АМг6lch alloy properties. This effect is due to calcium-containing phases of eutectic origin formed and a favorable grain structure created that is free from columnar grains. Iron in the alloy structure is bound in compact  $Al_{10}CaFe_2$  phase particles as a result of the non-equilibrium crystallization

during permanent mold casting. The formation of this phase allowed to reduce the amount of zinc in the  $(Al, Zn)_4Ca$  phase and mostly retain the (Al) solid solution composition as evidenced by similar hardness values of the Al–5.5%Zn–1.5%Mg base alloy and Al–5.5%Zn–1.5%Mg–1%Ca–0.5%Fe alloy, and the superiority of the values over the hardness of alloys separately alloyed with calcium and iron. Also the cast hardness of the promising alloy more than 20 HV higher than the cast hardness of commercial cast alloys. The new alloy in the as-cast condition exhibited competitive mechanical tensile properties: UTS ~ 310 MPa, YS ~ 210 MPa, El ~ 4 %.

**Keywords:** casting aluminum alloys, high-strength aluminum alloys, Al–Zn–Mg system, calcium, iron, microstructure, phase composition, mechanical properties, hot tearing resistance.

**Shurkin P.K.** – postgraduate student, engineer of the Department of metal forming of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: pa.shurkin@yandex.ru.

**Belov N.A.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., chief researcher of the Department of metal forming of NUST «MISIS». E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

**Musin A.F.** – graduate student, engineer of the Department of metal forming of NUST «MISIS». E-mail: mu7ina@mail.ru.

**Aksenov A.A.** – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of metal forming of NUST «MISIS». E-mail: aksenov@misis.ru.

**Citation:** *Shurkin P.K., Belov N.A., Musin A.F., Aksenov A.A.* New high-strength casting aluminum alloy based on the Al–Zn–Mg–Ca–Fe system without requirement for heat treatment. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 1. P. 48–58 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-48-58.

## Введение

В настоящее время лишь две системы: Al–Si (силумины) и Al–Mg (магналии) — представляют основу марочных литейных алюминиевых сплавов, не требующих термообработки и нашедших относительно широкое применение [1, 2]. Такие сплавы привлекательны с точки зрения технологичности при литье. Без термообработки некоторые из них способны иметь показатель временного сопротивления выше 300 МПа, что позволяет отнести их к классу высокопрочных алюминиевых сплавов [3–6]. Несмотря на это, их структура и механические свойства очень чувствительны к примесям железа [7–9]. Поэтому получение таких сплавов часто связано со снижением количества этого элемента, а также с использованием специальных способов литья, например под высоким давлением. В то же время литье таких сплавов традиционными способами литья, например гравитационной заливкой в кокиль, вызывает огрубление структурных составляющих и приводит к ухудшению механических свойств [6]. В современных публикациях о повышении ресурса служебных характеристик силуминов и магналиев путем легирования рассматриваются добавки редкоземельных и переходных элементов — например, перспективными считаются добавки скандия и иттрия [10–12]. Мы полагаем, что введение таких элементов экономически нецелесообразно и достижение высокого уровня свойств алюминиевых сплавов в литом состоянии рациональными способами требует изучения новых систем легирования.

Сплавы системы Al–Zn–Mg, как правило, предназначены исключительно для обработки давлением. Добавка меди значительно повышает эффект их упрочнения после старения, и они становятся наиболее прочными среди существующих алюминиевых сплавов [2]. Однако широкий интервал кристаллизации и склонность к горячеломкости не позволяют получать качественные изделия [2] с использованием простых технологических операций литья. Наилучшие результаты были достигнуты при изготовлении отливок способом штамповки в твердотелом состоянии [13–16]. Однако, как показано в работах [13, 17], сплав системы Al–Zn–Mg–Cu, полученный таким способом, в литом состоянии имеет низкую пластичность, а ее повышение требует обязательной термической обработки. Единственный литейный сплав, представленный в ГОСТ 1583-93 и демонстрирующий эту систему, — сплав АЦ4Мг, содержащий до 4,5 % Zn, 2 % Mg и малые добавки марганца и титана. Данный сплав не нашел широкого применения из-за низких литейных свойств [1]. Интерес для настоящей работы представляет склонность сплавов такого типа к самозакаливанию как результат кристаллизации отливки [18]. Аналогичный эффект наблюдается при кристаллизации сварного шва из деформируемого сплава 7005 [2]. С одной стороны, повышение литейных свойств таких сплавов в некоторых работах достигается за счет добавок титана, циркония, хрома и даже серебра [19, 20]. С другой стороны, по данным

[21], присутствие более 0,3 % Fe вызывает образование иглообразных включений фазы  $Al_3Fe$  и резкое снижение коррозионной стойкости, поэтому содержание этого элемента жестко ограничивается. Тенденция к получению литейных алюминиевых сплавов в условиях рециклинга [22], где примесь железа неизбежна, требует изменения подхода к разработке новых сплавов. В частности, возможно связывание железа в многокомпонентные фазы с компактной морфологией.

Достаточно много работ посвящено эффективности легирования никелем, который особенно привлекателен с точки зрения как повышения литейных свойств, так и отсутствия взаимодействия с цинком и магнием, а также возможности введения более 0,5 % Fe для получения компактной фазы  $Al_9FeNi$  [1, 23, 24]. Авторы [25–28] считают обоснованной замену дорогостоящего никеля кальцием, который позволяет существенно снизить плотность сплавов. По данным [25, 28], объемная доля интерметаллидов фазы  $Al_4Ca$  в двойном эвтектическом сплаве системы  $Al-Ca$  порядка в 3 раза больше, чем включений фазы  $Al_3Ni$  в аналогичном сплаве системы  $Al-Ni$ . Кристаллизация кальцийсодержащих сплавов системы  $Al-Zn-Mg$  сопровождается частичным замещением алюминия цинком в фазе  $Al_4Ca$ . Получаемая фаза  $(Al, Zn)_4Ca$  обладает широкой областью гомогенности по растворимости цинка, что снижает его количество в твердом алюминиевом растворе после закалки [26–28]. Однако, по данным [26], эффект упрочнения можно в большей степени сохранить вследствие добавки железа и образования фазы  $Al_{10}CaFe_2$ . Симбиоз этих двух интерметаллидных фаз в структуре на основе твердо-

го раствора (Al) может способствовать получению высокого уровня технологических и механических свойств новых литейных сплавов системы  $Al-Zn-Mg-Ca-Fe$  без применения термообработки.

Целью работы являлось обоснование перспектив нового высокопрочного сплава системы  $Al-Zn-Mg-Ca-Fe$  для изготовления из него отливок, не требующих термообработки.

Для достижения данной цели в работе были поставлены следующие задачи:

— исследовать эволюцию структуры, литейных и механических свойств базовой композиции  $Al-5,5\%Zn-1,5\%Mg$ , дополнительно легированной кальцием и железом;

— сравнить характеристики нового сплава со свойствами стандартных литейных сплавов АМгблч, АМ4,5Кд и АК12М2.

### Объекты и методики исследования

В качестве объектов исследования были получены 8 сплавов, состав которых, согласно спектральному анализу, проведенному на эмиссионном спектрометре ARL3460 (Thermo Fisher Scientific, США), представлен в табл. 1. Три из них являются контрольными композициями, отвечающими составам литейных сплавов по ГОСТ 1583-93: АМгблч, АМ4,5Кд и АК12М2 (зарубежные аналоги 535.0, 201.0 и 383.0). Среди них наиболее прочным считается сплав АМ4,5Кд, который, однако, всегда подвергается термообработке и общепризнанно имеет низкие литейные свойства [1]. Тем не менее он нашел применение в ответственных отраслях, и его характеристики

Таблица 1  
Химический состав экспериментальных сплавов

Сплав	Содержание легирующих элементов, мас. %								
	Zn	Mg	Ca	Fe	Si	Cu	Cd	Mn	Al
Al-5,5Zn-1,5Mg	5,31	1,34	до 0,01	0,08	0,05	до 0,01	до 0,01	до 0,01	Ост.
Al-5,5Zn-1,5Mg-0,5Fe	5,40	1,39	0,02	0,46	0,10	до 0,01	до 0,01	до 0,01	Ост.
Al-5,5Zn-1,5Mg-0,5Ca-0,5Fe	5,59	1,52	0,42	0,44	0,05	до 0,01	до 0,01	до 0,01	Ост.
Al-5,5Zn-1,5Mg-1Ca	5,50	1,52	0,89	0,05	0,07	до 0,01	до 0,01	до 0,01	Ост.
Al-5,5Zn-1,5Mg-1Ca-0,5Fe	5,49	1,47	0,88	0,43	до 0,01	до 0,01	до 0,01	до 0,01	Ост.
АМгблч	0,02	7,41	до 0,01	0,18	0,16	до 0,01	до 0,01	до 0,01	Ост.
АМ4,5Кд	до 0,01	0,01	до 0,01	0,11	0,07	5,15	0,19	0,5	Ост.
АК12М2	0,58	0,20	до 0,01	0,68	11,31	1,82	до 0,01	0,22	Ост.

на фоне предлагаемого сплава системы Al—Zn—Mg—Ca—Fe представляют интерес. Другие сплавы содержат постоянные концентрации цинка (5,5 %) и магния (1,5 %), а дополнительное совместное и раздельное легирование кальцием и железом преследует цель наглядно продемонстрировать эффективность совместного введения этих элементов.

Выплавку сплавов проводили в электрической печи сопротивления «Nabertherm K 1/13» (Nabertherm, Германия) при температуре не более 800 °С. Семь сплавов готовили в лабораторных условиях с использованием в качестве шихтовых материалов алюминия А7 (ГОСТ 11069-2001), цинка Ц0А (ГОСТ 3640-94), магния Мг90 (ГОСТ 804-93), меди М1 (ГОСТ 859-2001), чистого кадмия, а также лигатур Al—10%Fe, Al—15%Ca, Al—20%Mg. Сплав АК12М2 был предоставлен заводом алюминиевых сплавов (АО «ЗАС», г. Подольск) в виде чушки массой 5 кг. Разливку проводили при температуре не выше 750 °С в кокиль, представляющий собой литейную карандашную пробу на горячеломкость с диаметрами стержней 10, 12, 14 и 16 мм. За показатель горячеломкости (ПГ) был принят максимальный диаметр стержня, в котором образовалась трещина. Для исследования структуры были получены малогабаритные лабораторные слитки, а для механических испытаний — прутковые заготовки диаметром 20 мм согласно ГОСТ 1583-93. Скорость охлаждения в обоих случаях составляла 20 К/с. Характер неравновесной кристаллизации изучали расчетным способом по модели Sheil-Gulliver в программе «Thermo-Calc» (база данных TTAL5 Al-Alloys v5.1) [29], а также экспериментальным построением кривой охлаждения с помощью регистрирующего прибора АКТАКОМ-2006 (Lutron Electronic Enterprise Co. Ltd., Тайвань) и ХА-термопары. Образцы для анализа микроструктуры изготавливали способом последовательной механической шлифовки и полировки с использованием алмазной суспензии с фракцией 3 и 1 мкм. Общий анализ структуры проводили способом оптической микроскопии (ОМ) на микроскопе «Axio Observer D1m» (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Германия), на котором также выполняли оценку зеренной структуры образцов, подвергнутых окислению при  $U = 20$  В и  $I = 0,5$  А в электролите, содержащем 5 мл  $\text{HBF}_4$  (48 %) на 200 мл воды. Подробный анализ структуры, включая определение состава твердого раствора (Al) и интерметаллидных фаз,

осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе «Vega 3» (Tescan, Чехия), который укомплектован системой локального микроанализа (МРСА) производства «Oxford Instruments» (Великобритания) и программным обеспечением «Aztec».

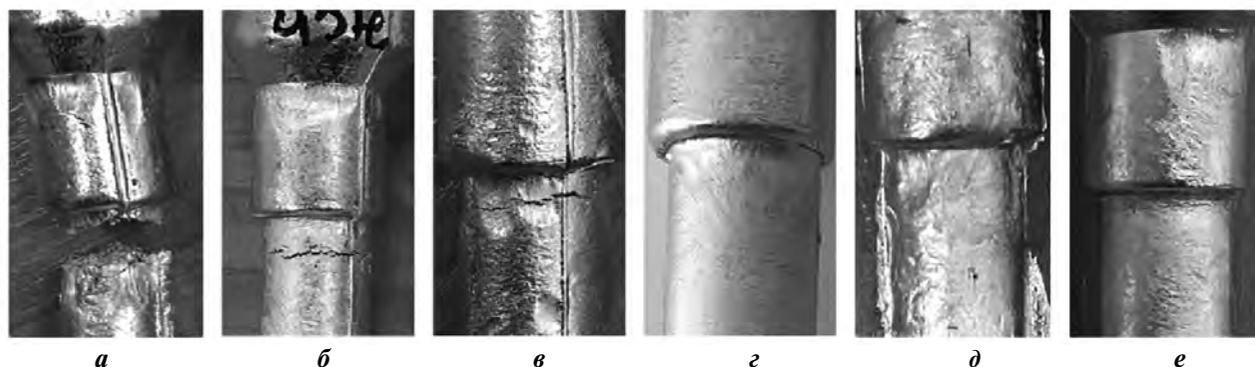
Механические свойства оценивали по результатам измерения твердости по Виккерсу ( $HV$ , ГОСТ 2999-75) на установке DUROLINE MH-6 (Metkon, Турция) при нагрузке 9,8 Н и выдержке 10 с, а также по результатам испытаний на одноосное растяжение при комнатной температуре (ГОСТ 1497-84) на машине «Zwick Z250» (Zwick GmbH & Co. KG, Германия), оснащенной ЭВМ. Определяли значения временного сопротивления ( $\sigma_B$ ), условного предела текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) и относительного удлинения ( $\delta$ ).

Все экспериментальные сплавы исследовались в литом состоянии.

## Результаты и их обсуждение

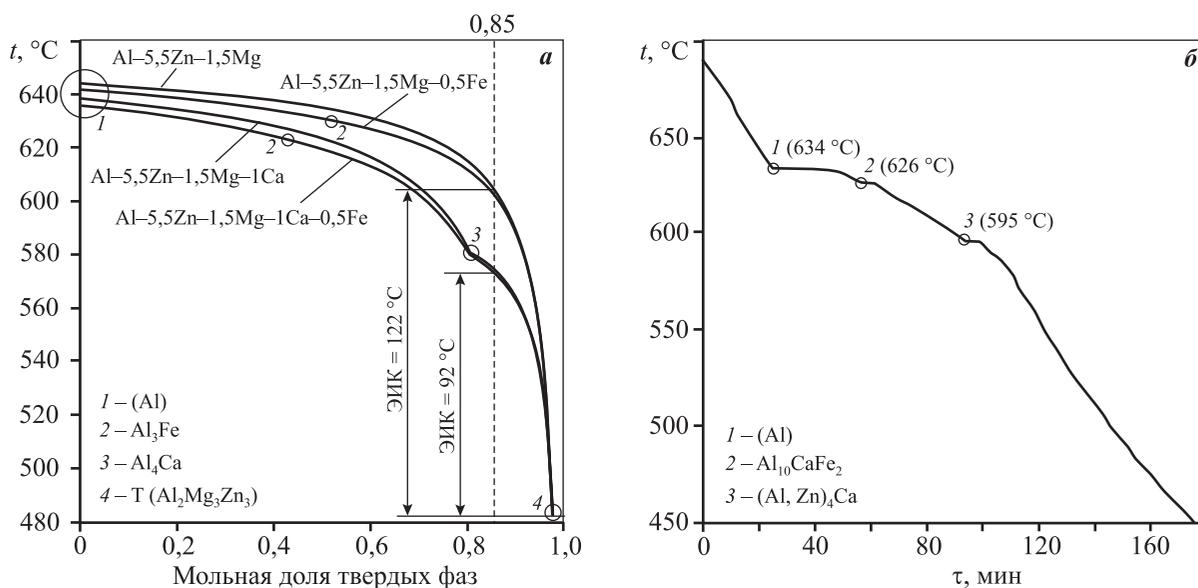
Известно, что твердожидкое состояние в процессе кристаллизации характеризуется крайне низкими показателями пластичности — в частности, по данным [30], показатель относительного удлинения может быть менее 0,1 %. Затрудненная усадка в месте перехода от основного стержня к головке карандашной пробы приводит к появлению растягивающих напряжений и пластической деформации, в результате чего происходит формирование горячих трещин. Как видно из рис. 1, модельный сплав Al—5,5Zn—1,5Mg—1Ca—0,5Fe имеет схожую со сплавом АМгблч технологичность при литье и менее склонен к образованию горячих трещин, чем сплав АМ4,5Кд и другие модельные сплавы системы Al—Zn—Mg.

Склонность сплавов к образованию горячих трещин связана с эффективным интервалом кристаллизации (ЭИК), который составляет разницу между температурой начала линейной усадки и температурой солидус. Согласно работе [23], для сплавов системы Al—Zn—Mg можно рассчитать ЭИК по модели неравновесной кристаллизации Sheil-Gulliver как разницу между температурой образования 85 % твердой фазы и неравновесным солидусом, отвечающим за образование фазы Т, которая отвечает составу  $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$  [28]. Согласно рис. 2, нижняя граница интервала является постоянной величиной и составляет 483 °С. Характер кристаллизации и значение ЭИК значительно из-



**Рис. 1.** Горячеломкость экспериментальных сплавов

*a* – Al–5,5Zn–1,5Mg (PII = 16); *б* – Al–5,5Zn–1,5Mg–0,5Fe (PII = 16); *в* – Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca (PII = 16); *г* – Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe (PII = 14); *д* – AMг6лч (PII = 14); *е* – AM4,5Кд (PII = 16)



**Рис. 2.** Неравновесная кристаллизация экспериментальных сплавов

*a* – расчетная зависимость мольной доли твердых фаз от температуры по модели Sheil-Gulliver; *б* – экспериментальная кривая охлаждения сплава Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe

меняются вследствие добавки кальция. По сравнению с базовым сплавом и сплавом с добавкой 0,5 % Fe, которые склонны к горячеломкости, сплавы с 1 % Ca имеют на 10 °С меньшую температуру ликвидус, а также на 30 °С меньший ЭИК. Однако, как было показано ранее, добавка 1 % Ca недостаточна для получения конкурентоспособных литейных свойств, что может быть связано с малой объемной долей эвтектической фазы. Наиболее вероятно, что в сплаве Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe ее объемная доля выше, что вызвано формированием тройной эвтектики (Al) + (Al, Zn)<sub>4</sub>Ca + Al<sub>10</sub>CaFe<sub>2</sub>.

Экспериментальная кривая охлаждения хорошо согласуется с расчетной кривой (см. рис. 2, б).

В частности, можно отметить, что тепловой эффект от образования фазы Т слишком мал для его фиксации способом прямого термоанализа. При этом видно, что из-за растворения цинка в фазе Al<sub>4</sub>Ca температура образования последней, по сравнению с расчетом, выше на 17 °С, что может также сказаться на сужении ЭИК и повышении литейных свойств соответственно.

Роль железа в повышении литейных свойств может заключаться в значительном увеличении количества зерен твердого раствора (Al) в твердом жидком состоянии. Применение железа в качестве модификатора рассматривалось в работе [31]. Указано, что среди спектра его концентраций от 0,2 до 1,2 %, введенных в чистый алюминий, наиболее

лее эффективной показала себя добавка 0,5 % Fe, которая позволяет полностью избежать появления столбчатых кристаллов. В сплавах, содержащих эвтектику, вопрос размера зерен алюминия считается второстепенным из-за сильного видоизменения их границ. Однако мы полагаем, что именно малая добавка железа позволила получить преимущество сплава Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe перед сплавом Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca, в котором, согласно проведенному эксперименту, не наблюдалось влияния 1 % Ca на размер зерна. Макрошлифы, изготовленные из головок образцов из карандашной литейной пробы, имели диаметр 30 мм. На рис. 3 показано сравнение зеренной макро- и микроструктуры базового сплава Al–5,5Zn–1,5Mg и сплава Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe, свидетельствующее о наличии в первом достаточно широкой зоны (~2÷5 мм) приграничных столбчатых зерен, наличие которых сильно снижает трещиностойкость, а также крупных (до 2 мм) зерен в центральной части, форма которых близка к равноосной. Во втором сплаве наблюдается мелкозернистая структура, в которой сильно искажены границы. При этом видно, что столбчатые зерна отсутствуют, что подтверждает положительное влияние железа на модифицирование кристаллов твердого раствора (Al).

На рис. 4 показаны микроструктуры экспериментальных модельных и контрольных сплавов. С последовательным добавлением в базовый сплав нерастворимых легирующих элементов в виде кальция и железа, прежде всего, значительно увеличивается количество эвтектической составляющей. В сплаве Al–5,5Zn–1,5Mg (рис. 4, а) структура

состоит из твердого раствора (Al), а неравновесные включения фазы Т распределены неравномерно и представляют собой короткие прожилки по границам дендритных ячеек твердого раствора (Al). С добавкой железа появляются характерные иглообразные и скелетообразные включения, вероятно, фазы  $Al_3Fe$  (рис. 4, б). Последний тип характерен для относительно больших скоростей охлаждения [1], реализованных в данной работе при литье в кокиль. Сплав Al–5,5Zn–1,5Mg–0,5Ca–0,5Fe, несмотря на формирование кальцийсодержащей эвтектики, также содержит иглообразные включения (рис. 4, в). Структура сплава Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca (рис. 4, г) состоит из дисперсных включений фазы  $(Al, Zn)_4Ca$  и выглядит наиболее благоприятной среди всех модельных сплавов системы Al–Zn–Mg. При этом оптимальный, с точки зрения технологичности, сплав Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe также содержит схожие компактные фазы по границам дендритных ячеек (рис. 4, д), а присутствие 0,5 % Fe в составе не вызвало существенного огрубления структуры, в связи с чем можно предположить, что большая часть железа связана в фазу  $Al_{10}CaFe_2$ . Такая картина существенно отличается от структуры сплава АМгбч, в котором интерметаллидные включения имеют округлый размер, относительно равномерно распределены по матрице и, вероятно, имеют состав  $Al_3Mg_2$  [1] (рис. 4, е). Однако следует принять во внимание, что такая структура обеспечивается более чем в 2 раза меньшим содержанием железа. В сплаве АМ4,5Кд также жестко ограничено количество железа, что, тем не менее, не позволяет получить благоприятную литую структуру (рис. 4, ж). Про-

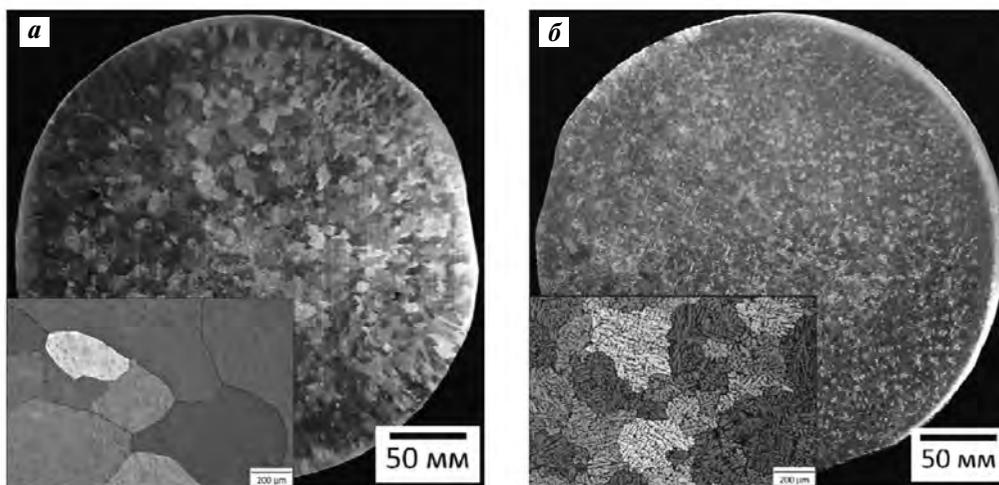
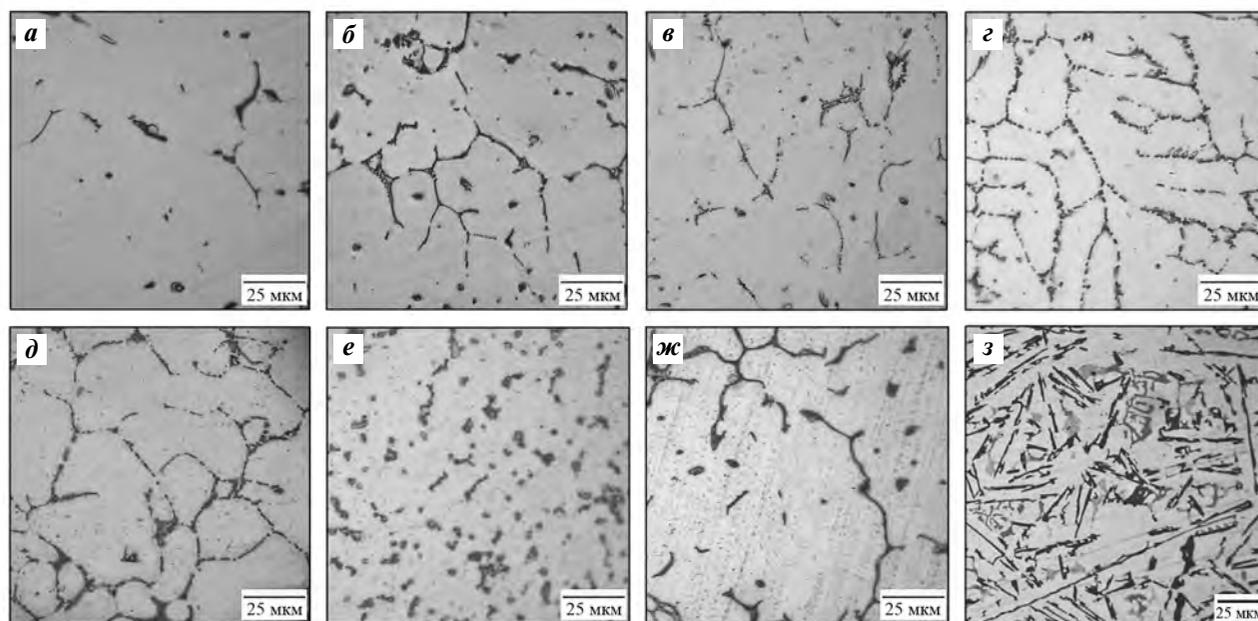


Рис. 3. Зеренная структура экспериментальных сплавов Al–5,5Zn–1,5Mg (а) и Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe (б)



**Рис. 4.** Микроструктуры экспериментальных сплавов в литом состоянии

*a* – Al–5,5Zn–1,5Mg; *б* – Al–5,5Zn–1,5Mg–0,5Fe; *в* – Al–5,5Zn–1,5Mg–0,5Ca–0,5Fe; *г* – Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca; *д* – Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe; *е* – AMгблч; *ж* – AM4,5Кд; *з* – АК12М2

жилки, вероятно соответствующие составу фазы  $Al_2Cu$  [1], имеют протяженный вид, несмотря на получение сплава при аналогичной с другими модельными сплавами скорости охлаждения. Такие прожилки по границам зерен (Al) являются концентраторами напряжений и препятствуют получению высокого уровня пластичности в литом состоянии. Их растворение требует отжига от 5 до 14 ч при температуре 535–545 °С [1]. В свою очередь структура сплава АК12М2 отличается сложным строением (рис. 4, з). Она содержит пластинчатую эвтектику (Al) + (Si) и интерметаллиды, различающиеся по составу и морфологии: прожилки фазы  $Al_2Cu$ , иглообразные включения фазы  $Al_5FeSi$  и скелеты фазы  $Al_{15}(Fe,Mn)_2Si_3$  [28]. Такая структура является наиболее грубой среди всех литых структур экспериментальных сплавов данной работы. Для реализации более благоприятной морфологии структурных составляющих сплав АК12М2 практически всегда получают способом литья под давлением.

Структура литейных сплавов значительно зависит от скоростных условий охлаждения. Для сравнительного анализа был получен образец перспективного сплава Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe, кристаллизация которого происходила в печной атмосфере, что позволило получить скорость охлаждения порядка 1 К/мин и структуру, прибли-

зительно соответствующую равновесной. В частности, в ней наблюдается значительное количество иглообразных включений фазы  $Al_3Fe$  размером до 100 мкм и монолитных скелетов фазы  $(Al, Zn)_4Ca$  (рис. 5, а). Состав этих фаз был подтвержден результатами МРСА (табл. 2). При медленном охлаждении цинк распределяется между твердым раствором (Al) и фазой  $(Al, Zn)_4Ca$ . Следов фазы Т не обнаружено. Следует отметить, что формирование такой неблагоприятной структуры, вероятно, будет происходить также и при литье в разовые формы, что накладывает незначительные ограничения при практическом применении данного сплава. Структура кокильной отливки, предназначенной для механических испытаний, согласуется со структурой, полученной на оптическом микроскопе. Карта распределения элементов, сфокусированная на элементах Ca и Fe, свидетельствует о присутствии железа в тройных стыках эвтектики по границам дендритных ячеек, спектр в которых указывает на наличие в них совместно фаз  $Al_{10}CaFe_2$  и  $(Al, Zn)_4Ca$ . Более быстрое охлаждение способствует изменению характера распределения цинка между фазами. В частности, в фазе  $(Al, Zn)_4Ca$  его количество в 2 раза меньше, чем в структуре сплава после охлаждения в печи, что также может быть связано с образованием фазы  $Al_{10}CaFe_2$ . В связи с этим в

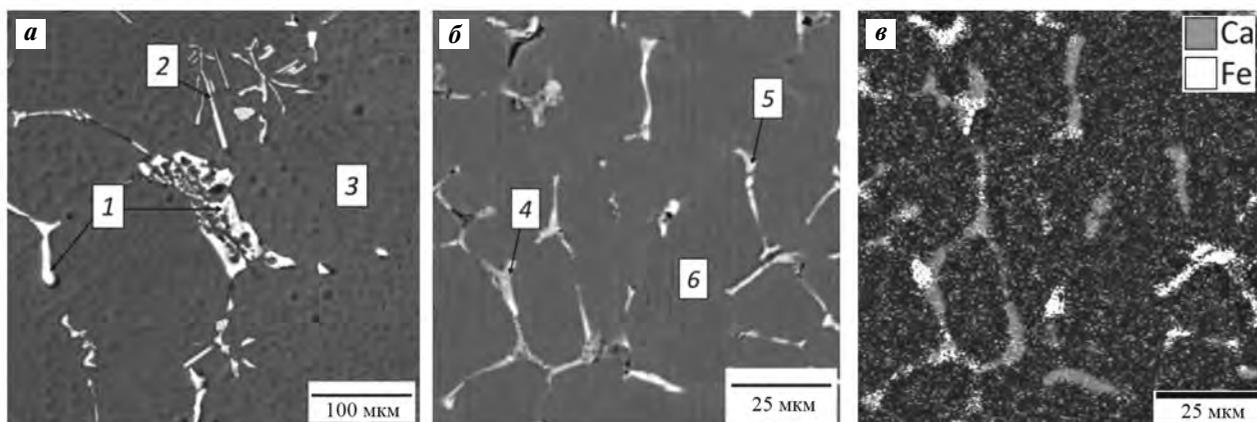


Рис. 5. Морфология интерметаллидных фаз в сплаве Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe (СЭМ)

*a* – микроструктура образца после кристаллизации в печи

*б* – микроструктура кокильной отливки для механических испытаний

*в* – карта распределения кальция и железа в микроструктуре кокильной отливки

Таблица 2

Результаты МРСА структуры сплава Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe в литом состоянии

Спектр (см. рис. 5)	Содержание элементов, мас. %					Фаза
	Zn	Mg	Ca	Fe	Al	
1	32,88	0,00	21,44	0,00	Ост.	(Al, Zn) <sub>4</sub> Ca
2	0,00	0,00	0,00	37,87	Ост.	Al <sub>3</sub> Fe
3	5,85	1,55	0,00	0,00	Ост.	(Al)
4	15,43	0,00	7,83	9,57	Ост.	Al <sub>10</sub> CaFe <sub>2</sub> + (Al, Zn) <sub>4</sub> Ca
5	17,25	1,74	7,69	0,00	Ост.	(Al, Zn) <sub>4</sub> Ca + T
6	5,34	1,33	0,00	0,00	Ост.	(Al)

структуре выявляется также незначительное присутствие фазы T.

Вышеуказанные рассуждения показывают, что кальций и железо необходимы, прежде всего, для улучшения технологических свойств, а цинк и магний способствуют повышению прочности. Аналогично результатам работы [26], сравнение значений твердости, представленное на рис. 6, свидетельствует об отрицательном влиянии отдельно введенных кальция и железа, в то время как совместное легирование этими элементами способствует повышению твердости. Это, вероятно, связано с формированием фазы Al<sub>10</sub>CaFe<sub>2</sub> и уменьшением количества фазы (Al, Zn)<sub>4</sub>Ca. В то же время можно полагать, что количество цинка и магния в твердом растворе (Al) сплава Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe сопоставимо с их концентрацией в сплаве Al–5,5Zn–1,5Mg, так как значения твердости этих сплавов достаточно близки и со-

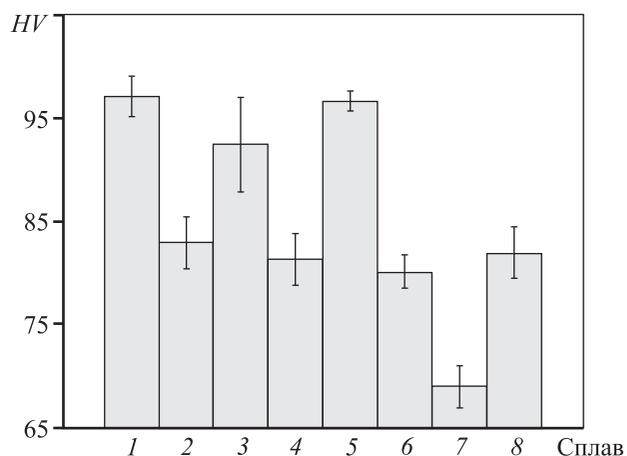


Рис. 6. Твердость экспериментальных сплавов в литом состоянии

1 – Al–5,5Zn–1,5Mg; 2 – Al–5,5Zn–1,5Mg–0,5Fe; 3 – Al–5,5Zn–1,5Mg–0,5Ca–0,5Fe; 4 – Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca; 5 – Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe; 6 – AMгблц; 7 – AM4,5Кд; 8 – АК12M2

ставляют ~97 НV. Это значение более чем на 15 ед. больше, чем у сплавов АМгблч и АК12М2, и на 30 ед. больше, чем у сплава АМ4,5Кд.

Результаты механических испытаний на одноосное растяжение сплава Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe представлены в табл. 3. Показатели механических характеристик трех разрывных образцов имеют удовлетворительную сходимость. В частности, все значения условного предела текучести преодолели барьер 200 МПа. Изготовление отливки способом литья в кокиль позволило получить в литом состоянии показатель временного сопротивления выше 300 МПа и относительное удлинение на уровне 4 %, что значительно превышает свойства в аналогичном состоянии стандартных силуминов и магналиев.

Структура излома образцов демонстрирует хрупко-вязкий характер разрушения (рис. 7), что, тем не менее, не препятствовало получению кон-

курентоспособных показателей. Разрушение частично происходило по сечению эвтектических включений, малая часть которых имела относительно крупный линейный размер (до 25 мкм). Преобладающая же часть интерметаллидов достаточно дисперсна.

Следует отметить, что ресурс повышения механических свойств сплава Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe, который запатентован применительно к литью в металлические формы [32], явно не исчерпан. Например, в случае получения такого сплава способом литья под давлением, они, вероятно, могут значительно повыситься за счет реализуемой в процессе высокой скорости охлаждения и диспергирования структуры соответственно.

## Выводы

1. Исследована группа модельных сплавов на основе матричной системы Al–5,5%Zn–1,5%Mg, совместно и отдельно легированных кальцием и железом. Показано, что совместное легирование кальцием и железом позволяет улучшить литейные свойства до уровня свойств сплава АМгблч за счет образования кальцийсодержащей эвтектики и модифицирования зерен твердого раствора (Al).

2. Структура оптимального сплава Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe состоит из включений фаз (Al, Zn)<sub>4</sub>Ca и Al<sub>10</sub>CaFe<sub>2</sub> равновесного происхождения и малого количества фазы Т, образовавшейся в условиях неравновесной кристаллизации. Получение отливок способом литья в кокиль дает возможность избежать образования игольчатой фазы Al<sub>3</sub>Fe.

3. Значения твердости сплава Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe в литом состоянии превосходят показатели других модельных сплавов системы Al–Zn–Mg, а также контрольных сплавов АМгблч, АМ4,5Кд и АК12М2. Благодаря оптимальному сочетанию структурных характеристик получены стабильные конкурентоспособные механические свойства, несмотря на хрупко-вязкий характер разрушения, в частности  $\sigma_B = 300 \pm 20$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 214 \pm 5$  МПа,  $\delta = 4 \pm 1,2$  %.

4. Экономность легирования нового сплава Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe, его технологические и механические свойства в литом состоянии позволяют сделать вывод о перспективах получения из него отливок способом литья в постоянные формы и его конкурентоспособности по сравне-

Таблица 3  
Механические свойства сплава  
Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe в литом состоянии

Номер образца	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
1	222	340	5,6
2	205	279	2,6
3	214	309	3,5
Среднее	$214 \pm 5$	$300 \pm 20$	$4 \pm 1,2$

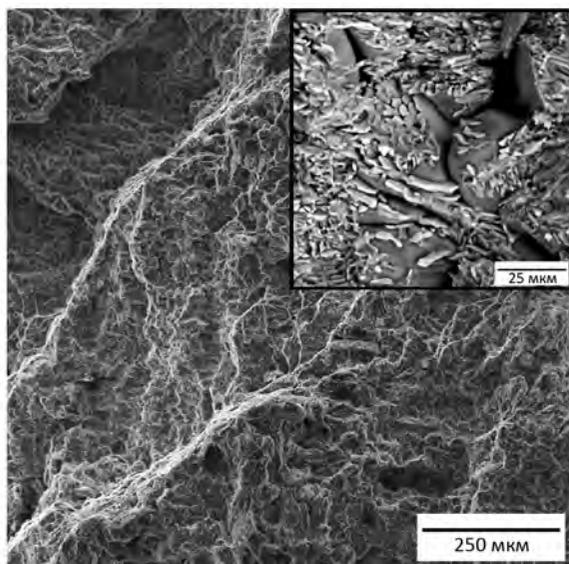


Рис. 7. Фрактограмма разрывного образца из экспериментального сплава Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe в литом состоянии

нию со стандартными литейными алюминиевыми сплавами систем Al—Si, Al—Mg и Al—Cu.

Работа выполнена при поддержке  
Задания № 11.2072.2017/4.6.

## Литература/References

1. Glazoff M., Khvan A., Zolotarevsky V., Belov N., Dinsdale A. Casting aluminum alloys. 2-nd ed.: Their physical and mechanical metallurgy. Elsevier, 2018.
2. Hatch J.E. Aluminum: Properties and physical metallurgy. Ohio: American Society for Metals, 1984.
3. Dong X., Yang H., Zhu X., Ji S. High strength and ductility aluminium alloy processed by high pressure die casting. *JALCOM*. 2019. Vol. 773. P. 86—96. DOI: doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.260.
4. Ji S., Watson D., Fan Z., White M. Development of a super ductile diecast Al—Mg—Si alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. Vol. 556. P. 824—833. DOI: doi.org/10.1016/j.msea.2012.07.074.
5. Zhang P., Li Z., Liu B., Ding W., Peng L. Improved tensile properties of a new aluminum alloy for high pressure die casting. *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. Vol. 651. P. 376—390. DOI: doi.org/10.1016/j.msea.2015.10.127.
6. 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. Vol. 55. P. 353—360. DOI: doi.org/10.1016/j.matdes.2013.10.012.
7. Závodská D., Tillová E., Švecová I., Kuchariková L., Chalupová M. Secondary cast Al-alloys with higher content of iron. *Mater. Today. Proc.* 2018. Vol. 5. P. 26680—26686. DOI: doi.org/10.1016/j.matpr.2018.08.135.
8. Yang H., Ji S., Fan Z. Effect of heat treatment and Fe content on the microstructure and mechanical properties of die-cast Al—Si—Cu alloys. *Mater. Design*. 2015. Vol. 85. P. 823—832. DOI: doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.074.
9. Богданова Т.А., Меркулова Г.А., Гильманишина Т.Р. Влияние содержания железа и марганца на структуру литого изделия из алюминиевого сплава АК12. *Металловедение и терм. обраб. металлов*. 2018. No. 9. С. 3—7.  
Bogdanova T.A., Merkulova G.A., Gil'manshina T.R. Effect of iron and manganese content on the structure of cast article from aluminum alloy AK12. *Met. Sci. Heat Treat*. 2019. Vol. 60. Iss. 9—10. P. 555—559. DOI: doi.org/10.1007/s11041—019—00318—0.
10. Cong X., Chaoli M., Yufeng S., Shuji H., Guangxi L., Shaokang G. Optimizing strength and ductility of Al—7Si—0.4 Mg foundry alloy: Role of Cu and Sc addition. *JALCOM*. 2019. Vol. 810. P. 151944. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151944.
11. Prach O., Trudonoshyn O., Randelzhofer P., Körner C., Durst K. Effect of Zr, Cr and Sc on the Al—Mg—Si—Mn high-pressure die casting alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. Vol. 759. P. 603—612. DOI: https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.05.038.
12. Bingbing W., Weiping C., Lusheng L., Xueyang C., Li Z., Zhiqiang F. Effect of trace yttrium addition on the microstructure and tensile properties of recycled Al—7Si—0.3Mg—1.0Fe casting alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. Vol. 666. P. 165—175. DOI: https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.04.036.
13. Fei—fan W., Wen M., Hong—wei Z., Zhi—qiang H. Effects of under—aging treatment on microstructure and mechanical properties of squeeze—cast Al—Zn—Mg—Cu alloy. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2018. Vol. 28. No. 10. P. 1920—1927. DOI: 10.1016/S1003—6326(18)64837—X.
14. Fan C.H., Chen Z.H., He W.Q., Chen J.H., Chen D. Effects of the casting temperature on microstructure and mechanical properties of the squeeze—cast Al—Zn—Mg—Cu alloy. *JALCOM*. 2010. Vol. 504. Iss. 2. P. L42—L45. DOI: http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.012.
15. Dong J., Cui J.Z., Yu F.X., Zhao Z.H., Zhuo Y.B. A new way to cast high—alloyed Al—Zn—Mg—Cu—Zr for super—high strength and toughness. *J. Mater. Proc. Technol.* 2006. Vol. 171. Iss. 3. P. 399—404. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.07.010.
16. Cheng—kun Z., Wei—wen Z., Da—tong Z., Yuan—yuan L. Low cycle fatigue behavior of T4—treated Al—Zn—Mg—Cu alloys prepared by squeeze casting and gravity die casting. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2015. Vol. 25. Iss. 11. P. 3505—3514. DOI: http://doi.org/10.1016/S1003—6326(15)63992—9.
17. Xinwei L., Qizhou C., Bingyi Z., Yating X., Bing L. Effect of nano TiN/Ti refiner addition content on the microstructure and properties of as—cast Al—Zn—Mg—Cu alloy. *JALCOM*. 2016. Vol. 675. 5 P. 201—210. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.03.091
18. Левчук В.В., Трапезников А.В., Пентюхин С.И. Коррозионно—стойкие литейные алюминиевые сплавы (обзор). *Тр. ВИАМ*. 2018. No. 7(67). С. 33—40. DOI: 10.18577/2307—6046—2018—0—7—33—40.  
Levchuk V.V., Trapeznikov A.V., Pentukhin S.I. Corrosion—resistant cast aluminum alloys (overview). *Trudy VIAM*. 2018. No. 7 (67). P. 33—40 (In Russ.). DOI: 10.18577/2307—6046—2018—0—7—33—40.
19. Xinyan Y., Jen C.L., Cagatay Y., Larry Z., Xavier D., Robert T., Eric L. An Al—Zn—Mg—Ag high—strength alloy for aerospace and automotive castings. EP1885897A2 (EU). 2006.

20. *Jesik S., Taehyeong K., Dong E.K., Dongkwon K., Kitae K.* Castability and mechanical properties of new 7xxx aluminum alloys for automotive chassis/body applications. *JALCOM*. 2017. Vol. 698. P. 577–590. DOI: doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.269.
21. *Benedetti A.V., Cabot P.L., Garrido J.A., Moreira A.H.* Influence of iron addition on the microstructure and the electrochemical corrosion of Al–Zn–Mg alloys. *J. Appl. Electrochem.* 2001. Vol. 31. Iss. 3. P. 293–300. DOI: http://doi.org/10.1023/A:1017566002951.
22. *Zaki Ahmad.* Aluminium alloys — new trends in fabrication and applications. *Croatia: InTech*, 2012. DOI: http://dx.doi.org/10.5772/3354.
23. *Zolotarevskii V.S., Pozdnyakov A.V., Churyumov A.Yu.* Search for promising compositions for developing new multiphase casting alloys based on Al–Zn–Mg matrix using thermodynamic calculations and mathematic simulation. *Phys. Met. Metallogr.* 2014. Vol. 115. Iss. 3. P. 286–294. DOI: http://doi.org/10.1134/S0031918X13120107.
24. *Akopyan T.K., Belov N.A.* Approaches to the design of the new high-strength casting aluminum alloys of 7xxx series with high iron content. *Non-Ferr. Met.* 2016. No. 1. P. 20–27. DOI: 10.17580/nfm.2016.01.04.
25. *Наумова Е.А.* Использование кальция в сплавах: от модифицирования до легирования. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2018. No. 2. С. 59–76. DOI: doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-59-76.  
*Naumova E.A.* Use of calcium in alloys: from modifying to alloying. *Russ. J. Non–Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. No. 3. P. 284–298. DOI: doi.org/10.3103/S1067821218030100.
26. *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. *Цвет. металлы*. 2018. No. 5. С. 69–77. DOI: 10.17580/tsm.2018.05.10.  
*Shurkin P.K., Dolbachev A.P., Naumova E.A., Doroshenko V.V.* Influence of iron on structure, hardening and physical properties of Al–Zn–Mg–Ca alloys. *Tsvetnye metally*. 2018. No. 5. P. 69–77 (In Russ.).
27. *Belov N. A., Naumova E.A., Akopyan T.K.* Eutectic alloys based on the Al–Zn–Mg–Ca system: microstructure, phase composition and hardening. *Mater. Sci. Technol.* 2017. Vol. 33. Iss. 6. P. 656–666. DOI: http://doi.org/10.1080/02670836.2016.1229847.
28. *Белов Н.А., Наумова Е.А., Акopian Т.К.* Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2016.  
*Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K.* Eutectic alloys based on aluminum: new alloying systems. Moscow: Ruda i metally, 2016 (In Russ.).
29. Thermo-Calc Software TTAL5 Al-Alloys. URL: www.thermocalc.com (accessed: 17.02.2019).
30. *Новиков И.И.* Горячеломкость цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 1966.  
*Novikov I.I.* Hot tearing tendency of non–ferrous metals and alloys. Moscow.: Nauka, 1966 (In Russ.).
31. *Yijie Z., Naiheng M., Hongzhan Y., Songchun L., Haowei W.* Effect of Fe on grain refinement of commercial purity aluminum. *Mater. Design*. 2006. Vol. 27. Iss. 9. P. 794–798. DOI: http://doi.org/10.1016/j.matdes.2005.01.021.
32. *Белов Н.А., Шуркин П.К.* Высокопрочный литейный алюминиевый сплав с добавкой кальция. Пат. 2691476 (РФ). 2019.  
*Belov N.A., Shurkin P.K.* High strength casting aluminum alloy with calcium. Pat. 2691476 (RF). 2019 (In Russ.).