

Вплив нікелю та лантану на структурно-фазовий склад і властивості сплаву $AlSi9Cu3$

М. М. Ворон, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник
mihail.voron@gmail.com

М. А. Фон Прусс, пров. інженер

І. Ф. Ліхачький, інженер-технолог I кат.

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

Досліджено вплив лантану і спільного впливу лантану та нікелю на структуру і властивості алюмінієвого сплаву $AlSi9Cu3$ в литому стані та після термічної обробки. Наведено структури та фазовий склад базового сплаву, сплаву модифікованого лантаном і сплаву модифікованого лантаном та нікелем до і після проведення термічної обробки, суть якої полягає в моделюванні циклічної роботи сплаву при високих температурах (100 годин, за температури 300 ± 10 °C). Додавання лантану сприяє утворенню більш чітко вираженої дендритної будови, рівномірному розподілу евтектики та модифікуванню залізовмісних фаз, що виражається у зміні їх будови. Встановлено, що лантан зменшує легуваність твердого розчину на основі алюмінію таким елементами як мідь та кремній. Після одночасного додавання нікелю та лантану утворюється більш груба та неоднорідна структура виливка. Нікель, переходячи в твердий розчин на основі алюмінію, призводить до зменшення в ньому вмісту лантану, який, в свою чергу, переходить в евтектику. Визначення механічних властивостей експериментальних зразків показали, що додавання лантану до сплаву $AlSi9Cu3$ має позитивний вплив з точки зору підвищення міцності за умов роботи при високих температурах близько 300 °C. Це може бути пов'язано з утворенням в алюмінієвій матриці частинок Al_3La субмікронних розмірів, які є нерозчинними до температури 640 °C. Одночасне додавання нікелю та лантану збільшує кількість евтектики та ускладнює її. Незначне підвищення механічних властивостей після обраної термічної обробки пояснюється гомогенізацією структури та більшим розчиненням міді в твердому розчині. Ускладнення евтектики при одночасному легуванні лантаном та нікелем стабілізує механічні властивості сплаву.

Ключові слова: модифікування алюмінієвих сплавів, $AlSi9Cu3$, лантан, нікель, структура і властивості, жароміцність.

Силуміни систем Al-Si та Al-Si-Cu, які активно використовуються для виготовлення деталей двигунів внутрішнього згорання завдяки своїм технологічним властивостям та високим показникам жароміцності здатні працювати при температурах близько 200-300 °C [1-3]. Зазвичай їх легують такими елементами як мідь, магній, нікель, залізо і титан. Для досягнення високого рівня експлуатаційних властивостей такі сплави часто піддають гартуванню з подальшим штучним старінням для стабілізації структурного стану. При багатокомпонентному комплексному

Фазові перетворення

легуванні сплаву і відповідній зміні складу утворених фаз, знеміцнювання сплаву при високих температурах уповільнюється [4].

Останні роки набуває популярності модифікування силумінів рідкісноземельними металами. Дослідження показують, що La та Ce чинять помітний модифікуючий вплив на алюміній-кремнієву евтектику та, в деяких випадках – на β -фазу Al_5FeSi , а також понижують швидкість дифузії міді при підвищених температурах [5,6].

Ці дослідження стосувалися силумінів з вмістом кремнію 7-13 % мас. та низьким вмістом заліза до 0,2 % мас. В той же час, для широко вживаного жароміцного силуміну $AlSi9Cu3$, характерним є досить значний вміст кремнію та заліза і відсутні дані щодо впливу лантану або церію на його структуру і властивості.

Для вказаного серійного сплаву, котрий є одним з основних для виготовлення двигунів внутрішнього згорання автомобілів, важливим є підвищення його жароміцності. В цьому плані перспективним можна вважати введення до його складу нікелю, що може забезпечити формування стабільної до температури 300 °C фази Al_6Cu_3Ni . Лантан схильний до утворення більш високотемпературної евтектики, ніж церій, тому останнім часом його застосування в композиціях на основі алюмінію пояснює зростаючий інтерес [7].

Виходячи з цього, досліджено вплив цих елементів на структуру, фазовий склад та властивості сплаву $AlSi9Cu3$.

Сплави для дослідних зразків виплавлялися в лабораторній шахтній печі опору з використанням шихти, яка включала алюміній марки А5, відходи сплаву АК12М2 та лігатуру Al-33Cu. Лантан і нікель вводили у вигляді лігатур Al-8Ni Al-8La (% мас.) власного приготування. Розплав перегрівали до 780 °C для повного розчинення всіх компонентів, перемішували та заливали за температури 680 ± 10 °C у сталеву форму. Одержували зразки циліндричної форми $\varnothing 20$ мм, $h=200-240$ мм. Наявність в шихті відходів вплинула на підвищення в складі сплавів вмісту заліза, проте це дало можливість більш повно оцінити вплив обраних елементів на β -фазу $Al5FeSi$. Хімічний склад одержаних зразків наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Хімічний склад досліджуваних зразків сплавів

Сплав	Вміст елементів, % (мас); Al – основа								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ni	La	Cr
AlSi9Cu3	9,6	1,32	2,85	0,16	0,37	0,3	0,12	-	0,03
AlSi9Cu3+La	10,3	1,3	3,2	0,15	0,4	0,25	0,1	0,55	0,02
AlSi9Cu3+La+Ni	9,8	1,48	2,4	0,15	0,35	0,34	0,48	0,51	0,02

Для вивчення особливостей впливу лантану і нікелю на міцність та пластичність обраного для досліджень базового сплаву при високих температурах, зразки піддавали довготривалій витримці при 300 ± 10 °C. Час витримки складав 100 год. Нагрівання та охолодження проводили циклами – 10 циклів по 10 годин.

Для визначення будови зразків та визначення локального хімічного складу фаз EDX методом застосовували електронну мікроскопію. Дані металографічного аналізу приведено на рисунках 1-3. Відповідні дані хімічного складу фаз вказано в таблицях 2-4.

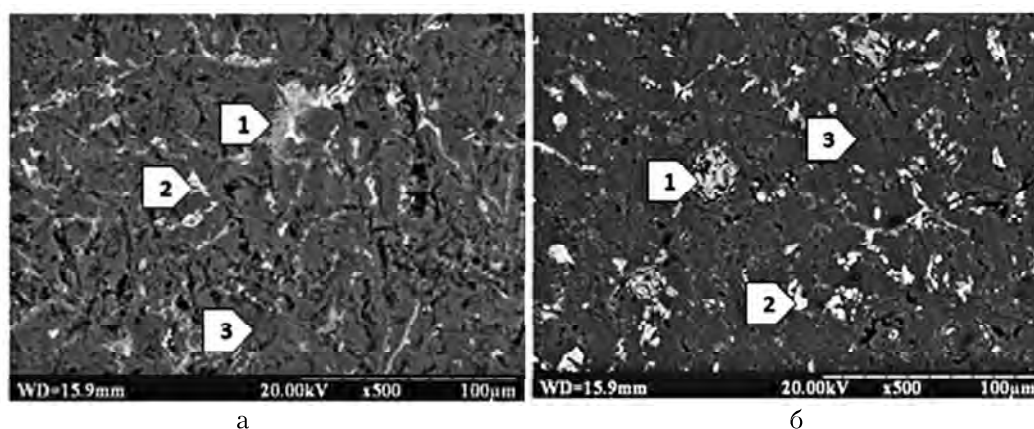


Рис. 1. Базовий сплав AlSi9Cu3 в литому (а) і термообробленому (б) стані.

Таблиця 2

Хімічний склад фаз сплаву AlSi9Cu3 в литому (а) і термообробленому (б) стані

Стан		Хімічний склад, % мас								Фаза
		Al	Si	Cu	Fe	Mn	Cr	La	Ni	
а	1	68,84	12,47	2,78	14,79	1,11	-	-	-	Al_5FeSi
	2	31,08	2,13	60,37	4,12	0,34	0,17	-	1,78	Al_6Cu_2Ni
	3	94,39	4,69	0,71	0,11	-	-	-	-	тв. розч.
б	1	55,66	8,88	1,53	29,39	3,63	0,91	-	-	$Al_5FeSi \rightarrow (Fe, Mn, Cr, Cu)_3Si_2Al_{15}$
	2	23,15	0,47	72,82	0,19	0,47	0,07	-	2,82	Al_6Cu_2Ni
	3	99,03	0,62	0,31	0,04	-	-	-	-	тв. розч.

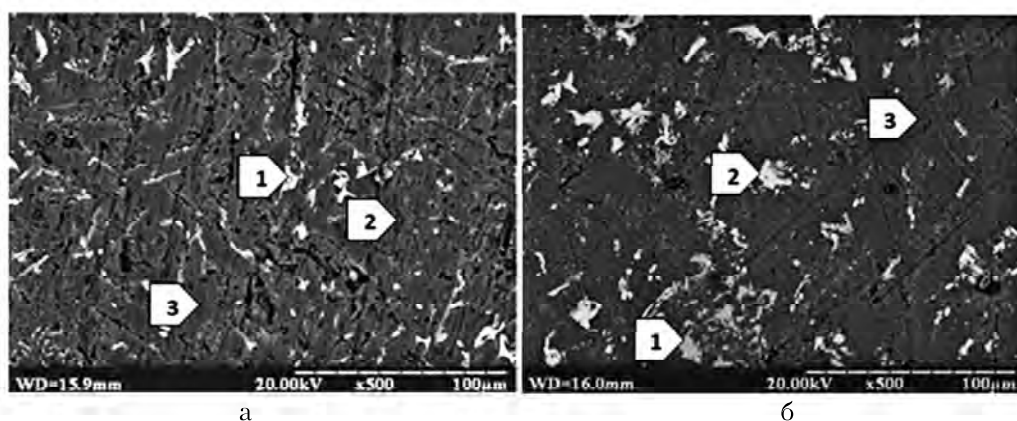


Рис. 2. Базовий сплав AlSi9Cu3 модифікований лантаном в литому (а) і термообробленому (б) стані.

Фазові перетворення

Таблиця 3

Хімічний склад фаз сплаву AlSi9Cu3 модифікованого лантаном в литому (а) і термообробленому (б) стані

Стан		Хімічний склад, % мас								Фаза
		Al	Si	Cu	Fe	Mn	Cr	La	Ni	
а	1	30,41	1,09	66,32	0,39	0,14	0,32	-	1,33	Al_6Cu_2Ni
	2	28,85	71,03	0,1	-	-	0,02	-	-	Si евтект.
	3	98,4	1,12	0,23	0,22	-	0,03	-	-	тв. розч.
б	1	55,66	9,67	2,21	28,14	3,45	0,43	0,08	-	$Al_5FeSi \rightarrow (Fe, Mn, Cr, Cu)_3Si_2Al_{15}$
	2	24,1	0,75	72,16	0,34	-	0,15	0,11	1,36	Al_6Cu_2Ni
	3	99,1	0,39	0,18	0,02	0,07	0,03	0,15	0,06	тв. розч.

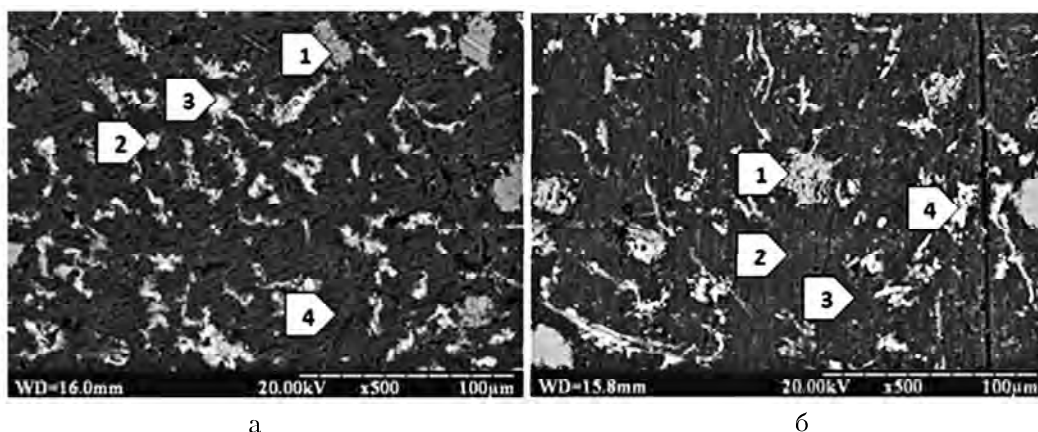


Рис. 3. Базовий сплав AlSi9Cu3 модифікований лантаном та нікелем в литому (а) і термообробленому (б) стані.

Структуру базового сплаву можна охарактеризувати як дрібнозернисту і позбавлену дендритної будови твердого розчину на основі алюмінію. Розподіл евтектики має рівномірний характер, проте, варто відмітити наявність скупчень ділянок евтектичних прошарків, які мають в своєму складі нікель на мідь.

Після термічної обробки базовий сплав набув більш рівномірної будови. Очевидним наслідком є гомогенізація структури, більш рівномірний розподіл евтектичних компонентів та більш контрастне виявлення меж зерен твердого розчину на основі алюмінію, що видно із зображень мікроструктури. В будові також з'являються компактні включення β -фази Al_5FeSi , яка в литому стані хоч і не мала ярко вираженої голчастої будови, проте була присутньою у вигляді досить грубих виділень. Компонент евтектики – фаза Al_6Cu_2Ni стає більш ярко вираженою та рівномірно розподіленою. Легованість твердого розчину на основі алюмінію помітно знижується, відповідно до даних, представлених в таблиці 2.

Після додавання лантану сплав має чітко виражену дендритну будову в литому стані, порівняно з немодифікованим сплавом. В зонах існування евтектики розміри частинок кремнію здебільшого не перевищують 2-5 мкм, а самі ці зони є

Фазові перетворення

Таблиця 4

Хімічний склад фаз сплаву AlSi9Cu3 модифікованого лантаном та нікелем в литому (а) і термообробленому (б) стані

Стан		Хімічний склад, % мас								Фаза
		Al	Si	Cu	Fe	Mn	Cr	La	Ni	
а	1	54,05	10,33	2,32	27,62	3,86	0,84	0,54	-	$\text{Al}_3\text{FeSi} \rightarrow (\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Cu})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$
	2	24,81	0,77	71,44	0,13	0,04	0,08	0,16	-	Al_2Cu
	3	29,12	1,07	56,1	1,3	0,12	0,14	2,2	5,21	$\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Ni}$
	4	98,85	0,71	0,09	0,02	0,06	0,02	-	0,15	тв. розч.
б	1	57,15	7,11	1,21	26,74	4,49	1,48	-	-	$\text{Al}_3\text{FeSi} \rightarrow (\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Cu})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$
	2	10,46	88,38	0,41	-	-	-	0,18	1,11	Si евтект.
	3	94,43	4,96	0,34	0,02	0,1	0,07	-	-	тв. розч.
	4	19,3	0,5	65,33	0,77	0,14	0,09	0,31	13,56	$\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Ni}$

приблизно вдвічі меншими, ніж у базовому сплаві. Голчасті залізовмісні фази типу Al_5SiFe не спостерігаються.

Після термічної обробки гомогенність структури погіршується. Стає більш видимою дендритна будова, утворюються просторові ділянки, не оточені чітко вираженою евтектикою. Натомість, присутні частинки кремнію розмірами 1-3 мкм. В колишніх евтектичних зонах відбувся перерозподіл важких компонентів, про що свідчить зміна кількості міді у фазі $\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Ni}$ та одночасне укрупнення самої фази. Відбулося виділення надтонких частинок лантановмісних виділень, які також є характерними для слаблегованого твердого розчину. Залізовмісні фази містять лантан та є в приблизно в 2 рази дрібнішими, ніж в попередніх зразках (5-50 мкм, порівняно з 20-100 мкм). В твердому розчині присутній лантан, що може свідчити про утворення надтонких нерозчинних частинок зміцнюючого інтерметаліду Al_3La , стабільного до температури 640 °С.

Мікроструктурна картина після модифікування сплаву лантаном та нікелем характеризується неоднорідною будовою. Відсутні характерні контури дендритів, що на ряду з будовою та розподілом евтектичних фаз вказує на більшу схильність сплаву такого хімічного складу до евтектичної кристалізації. Тобто, додавання нікелю та лантану зміцнюють точку евтектичного перетворення в сторону меншої концентрації кремнію.

Термічна обробка призводить до дифузійного перерозподілу частини евтектичних складових та помітної зміни стехіометрії фаз (табл. 4). Характерним є те, що нікель та лантан, входячи до складу сплаву, сприяють зв'язуванню хрому і марганцю із залізовмісними фазами, за рахунок чого змінюється їх склад стехіометрії та кристалічна будова. Утворюються фази типу $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$, які збагачені міддю та хромом та мають сферичну форму. Також стає видимим рівномірно розподілений кремній і тонкі волокнисті фази евтектичного походження, які містять на ряду з кремнієм лантан і нікель.

Фазові перетворення

Механічні властивості зразків при кімнатній температурі показані в таблиці 5. З наведених даних видно, що найбільш ефективним є модифікування сплаву лантаном, але лише після термічної обробки. В той же час, більш стабільні показники механічних властивостей належать сплаву, модифікованому одночасно лантаном та нікелем.

Таблиця 5

Механічні властивості досліджуваних зразків

Зразок	$\sigma_{\text{н}}$, МПа	δ , %
AlSi9Cu3	110	0,8
AlSi9Cu3 TO	124	1
AlSi9Cu3+La	115	-
AlSi9Cu3+La TO	145	1,5
AlSi9Cu3+La+Ni	125	0,75
AlSi9Cu3+La+Ni TO	132	1

Це можна пояснити тим, що в зразку, який був легований лантаном, у термообробленому стані може відбуватися виділення дисперсних інтерметалідних частинок Al_3La та подрібнення часток кремнію і залізовмісних фаз.

В зразку, легованому лантаном та нікелем, завдяки зміщенню в сторону евтектичної кристалізації, спостерігаються покращені, порівняно з вихідним сплавом, механічні властивості та стабілізація структури. Покращення механічних властивостей, після термічної обробки, також можна пояснити розчиненням незначної кількості міді в твердому розчині на основі алюмінію, як показано в таблиці 4.

Додавання лантану до сплаву AlSi9Cu3 сприяє утворенню більш чітко вираженої дендритної будови, рівномірному розподілу евтектики та модифікуванню залізовмісних включень. Після одночасного додавання нікелю та лантану утворюється більш груба та неоднорідна структура виливка. Лантан в присутності нікелю переходить в евтектику. Його концентрація в твердому розчині на основі алюмінію зменшується.

Дослідження механічних властивостей експериментальних зразків показали, що додавання лантану до сплаву AlSi9Cu3 має позитивний ефект з точки зору підвищення міцності та пластичності сплаву, що пов'язано зі стабілізацією структури сплаву після термічної обробки. Такий ефект може бути пов'язаний з утворенням в алюмінієвій матриці частинок Al_3La субмікронних розмірів, які є нерозчинними до температури 640 °С. Одночасне додавання нікелю та лантану збільшує кількість евтектики та ускладнює її.

Незначне підвищення механічних властивостей після обраної термічної обробки пояснюється гомогенізацією структури та більшим розчиненням міді в твердому розчині на основі алюмінію. Ускладнення евтектики при одночасному легуванні лантаном та нікелем стабілізує механічні властивості. Особливо важливим результатом досліджень є те, що одночасне легування сплаву нікелем та лантаном

сприяє модифікуванню шкідливих залізовмісних фаз шляхом одночасного надходження до них значної кількості марганцю та хрому, чого не спостерігалось в базовому сплаві та сплаві, модифікованому лантаном.

Література

1. Материаловедение: учебник для высших технических учебных заведений / Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов и др. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.
2. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. – Москва: МИСиС – 2005. – 376 с.
3. Колобнев И. Ф. Жаропрочность литейных алюминиевых сплавов – М.: Металлургия. – 1973 – 320 с.
4. Белецкий В.М. Алюминиевые сплавы – М. – МИСиС, 2005. – 287 с.
5. S. Nafisi, R. Ghomashchi, and H. Vali Eutectic nucleation in hypoeutectic Al-Si alloys // Materials Characterization. – 2008. – Vol. 59, No. 10 – P. 1466-1473. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2008.01.014>
6. Jurg M., Emad M., Herbert W., Saleh A., Fawzy H. Effects of La and Ce Addition on the Modification of Al-Si Based Alloys // Advances in Materials Science and Engineering. – 2016.
7. Akopyan T., Belov N., Naumova, E., Letyagin N. New in-situ Al matrix composites based on Al-Ni-La eutectic // Materials Letters. – 2019. – Vol. 245. – P. 110-113. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.112>

References

1. Arzamasov B.N., Sidorin I.I., Kosolapov G.F. *Materialovedeniye: uchebnik dlya vysshikh tekhnicheskikh uchebnykh zavedeniy* (Material science: a textbook for higher technical educational institutions), Moscow, Engineering, 1986, 384 p. [in Russian].
2. Zolotarevsky V.S., Belov N.A. *Metallovedeniye liteynykh alyuminiyevykh splavov*, (Metallurgy of foundry aluminum alloys), Moscow, MISiS, 2005, 376 p. [in Russian].
3. Kolobnev I.F. *Zharoprochnost' liteynykh alyuminiyevykh splavov*, (Heat Resistance of Cast Aluminum Alloys), Moscow, Metallurgy, 1973, 320 p. [in Russian].
4. Beletsky V.M. *Alyuminiyevyye splavy* (Aluminum alloys), Moscow, MISiS, 2005, 287 p. [in Russian].
5. Nafisi S., Ghomashchi R., Vali H., *Materials Characterization*, 2008, Vol. 59, No. 10, pp. 1466-1473 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2008.01.014>
6. Jurg M., Emad M., Herbert W., Saleh A., Fawzy H., *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016 [in English].
7. Akopyan T., Belov N., Naumova, E., Letyagin N., *Materials Letters*, 2019, vol. 245, pp. 110-113 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.112>

Одержано 15.04.20

M. M. Voron, M. A. Fon Pruss, I. F. Likhatsky

The influence of nickel and lanthanum addition on the structure, phase composition and properties of AlSi9Cu3 alloy

Summary

This paper presents the data of studies dedicated to the influence of lanthanum and the joint effect of lanthanum and nickel on the structure and properties of AlSi9Cu3 aluminum alloy in the cast state and after heat treatment. Structures and phase composition of base alloy, lanthanum-modified alloy and alloy with lanthanum and nickel addition are presented before and after thermal treatment, the essence of which is to simulate cyclic working conditions at high temperatures (it lasted for 100 hours at a temperature of 300 ± 10 °C). The addition of lanthanum contributes to the formation of a more pronounced dendritic structure, a uniform distribution of eutectics, and certain modification of the iron-containing phases. After heat treatment, lanthanum is stored in a solid solution based on aluminum and reduces its alloying with other elements. Simultaneous addition of nickel and lanthanum results in a more coarse and non-uniform casting structure. Lanthanum in the presence of nickel goes into eutectic and ceases to be in a solid solution based on aluminum. Investigations of experimental specimens mechanical properties shows, that the addition of lanthanum to the AlSi9Cu3 alloy had a positive effect in terms of increasing the strength under elevated temperatures about 300 °C. This effect may be related to the formation of Al₃La particles with submicron sizes that are insoluble up to 640 °C in the aluminum matrix. The simultaneous addition of nickel and lanthanum increases the amount of eutectic and complicates it. The slight mechanical properties increase about ~ 5 % after selected heat treatment is explained by the homogenization of the structure and the greater dissolution of copper in aluminum solid solution. Complications of eutectics with simultaneous lanthanum and nickel alloying also stabilize mechanical properties.

Keywords: modification of aluminum alloys, AlSi9Cu3, lanthanum, nickel, structure and properties, high-temperature mechanical properties.