

Вплив магнію на високотемпературну структурно-фазову стабільність сплавів системи Al-Ni-La

М. М. Ворон, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник
mihail.voron@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0804-9496>

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

Розглянуто актуальність розробки ливарних сплавів системи Al-Ni-La, як перспективних матеріалів для застосування в умовах підвищених температур. Досліджено вплив магнію на структурно-фазові характеристики сплавів-представників даної системи з вмістом нікелю близько 2 % мас. та лантану – близько 5,5 та 11,5 % мас. в литому стані та після відпалу 425 °C протягом 5 годин. Показано, що додавання магнію в кількості 0,6 % до сплавів з вмістом лантану 5,5 % мас. сприяє збільшенню розмірів лантановмісної евтектичної складової в литому стані, проте стимулює її подрібнення після відпалу. Зі збільшення вмісту лантану вдвічі, магній майже не впливає на будову евтектики в литому стані, проте підсилює процес зміни її будови при відпалі. При цьому, розміри евтектичних складових майже не змінюються і можуть бути порівняні з нелегованим сплавом. Збільшення вмісту магнію вдвічі до 1,2 % в сплаві з вмістом лантану 11 % призводить до помітного укрупнення інтерметалідів Al₁₁La₃. Після відпалу ця структурна складова зберігає ознаки волокнистої будови та одночасно з цим збільшується в розмірах приблизно вдвічі. Вміст магнію в зонах знаходження евтектики та в твердому розчині майже не змінюється після відпалу. Одержані дані вказують на можливість застосування магнію в якості додаткового легуючого елемента ливарних жароміцних сплавів системи Al-Ni-La, який здатен сприяти їх зміцненню як за звичайних умов, так і за умов підвищених температур. При цьому, магній, в кількості близько 0,6 %, також сприяє збереженню дрібнодисперсної будови евтектичних складових за високих температур.

Ключові слова: Al-Ni-La, Al-Ni-La-Mg, легування, структурна стабільність, жароміцність.

Система Al-Ni-La розглядається матеріалознавцями в якості перспективної для створення аморфних та нанокристалічних матеріалів, які поєднують в собі унікальні механічні та експлуатаційні характеристики. Дослідження [1-5] показують, що в аморфному та нанокристалічному станах сплави системи Al-Ni-La можуть мати міцність на рівні ~ 1300-1500 МПа при збереженні досить високої пластичності близько 2-5 %.

Такі матеріали також мають досить високу структурно-фазову стабільність та здатні зберігати механічні властивості при підвищених температурах. На прикладі сплаву Al₈₈La₆Ni₆ в аморфному стані показано [6], що при його нагріванні до 228 °C відбувається певне упорядкування

атомів алюмінію та утворення його мікрооб'ємів з кристалічною ГЦК граткою. При нагріванні до 330 °С починається формування інтерметалідів $Al_{11}La_3$ та Al_3Ni . Дослідження [7] схожого сплаву Al89La5Ni6 показали аналогічну послідовність фазоутворення при нагріванні аморфних зразків. Також було показано, що навколо об'ємів чистого алюмінію формується область збагачена лантаном, а за нею – лантаном і нікелем. При нагріванні зразків відбувається коагуляція утворених інтерметалідних фаз $Al_{11}La_3$ та Al_3Ni з 40 нм та 75 нм відповідно до 100-120 нм. Інтенсивна коагуляція фаз спостерігається з 350 до 400 °С і майже припиняється після 475 °С.

Відомо, що сплави систем Al–Ni, Al–La та Al–Ni–La мають евтектичне перетворення в алюмінієвому куті діаграм стану, що обумовлює перспективу їх використання саме для створення ливарних алюмінієвих сплавів [8, 9]. Будова та дрібні розміри інтерметалідів, які є евтектичними складовими і практично нульова розчинність нікелю та лантану в алюмінії здатні надавати сплавам на основі даних систем високої міцності та стабільності механічних властивостей за умов підвищених температур.

Так, наприклад, деякі композиції системи Al–Ni мають в складі евтектики фазу Al_3Ni , а забезпечує високу міцність і термічну стабільність матеріалу до 450 °С [10, 11]. Лантан, в свою чергу, здатен підвищувати жаростійкість, корозійну стійкість сплавів і також утворювати дисперсні включення в алюмінієвій матриці. В потрібній системі Al–Ni–La утворюються обидві складові – Al_3Ni та $Al_{11}La_3$, які забезпечують необхідний комплекс властивостей для нових жароміцних сплавів, які по своїй природі можна віднести до алюмоматричних композитів з ендогенним (in-situ) формуванням зміцнюючих фаз [12].

За даними [13], сплави Al–Ni–La, в яких вміст лантану перевищує вміст нікелю в 1,7 та більше разів, характеризуються мікроструктурою з ультрадисперсною евтектикою та майже нелегованими дендритами алюмінію. Розміри евтектичних складових у вигляді волокон досягають 30-70 нм завтовшки та 10-150 нм завдовжки. Межа міцності таких сплавів в литому стані може сягати 250 МПа при пластичності 3%. Після відпалу 450 °С протягом 12 годин ці параметри змінюються і складають $\sigma_b = 180$ МПа, $\delta = 10$ %, що вказує на перспективність застосування таких матеріалів в ролі жароміцних.

Розробка ливарних сплавів системи Al–Ni–La є відносно новим і маловивченим напрямком досліджень. Практично нерозглянутим залишається питання зміни будови та розмірів структурних складових сплавів після тривалого температурного впливу.

Відомо, що нікель та лантан мають майже нульову розчинність в алюмінії [8], тому комплекс механічних властивостей та високотемпературна міцність таких матеріалів обумовлюються більшою мірою утворенням дрібнодисперсних алюмінідів нікелю і лантану, які дозволяють реалізувати зміцнюючий механізм Орована [14, 15]. Для додаткового підвищення міцності таких сплавів можна додавати до їх складу магній, мідь та марганець.

Кольорові метали і сплави

Аналізуючи фазову діаграму стану системи Mg-La [16], можна побачити, що магній розчиняється в лантані в широких межах концентрацій та температур і здатен утворювати з ним інтерметаліди. Така взаємодія компонентів може вказувати на потенційну можливість магнію не лише зміцнювати алюмінієву матрицю сплавів Al-Ni-La за звичайних умов, але й впливати на структурно-фазову стабільність евтектичних складових при підвищених температурах.

Для досліджень було виготовлено литі зразки сплавів системи Al-Ni-La з вмістом нікелю близько 2 % мас. і вмістом лантану близько 5,5 та 11,5 %. Плавлення металу відбувалося в печі опору в алундових тиглях. В якості шихти використовували алюміній марки А5, магній марки Mg80 і лігатури Al-6Ni та Al-35La. Розплав перегрівали до температури 850 °С та витримували протягом п'яти хвилин задля забезпечення повного розчинення всіх компонентів та заливали в підігрітій до 200 °С сталевий кокіль. З одержаних виливків вирізали зразки для подальших досліджень структури в литому стані та після термічної обробки – відпалу при 425±10 °С протягом п'яти годин. Структурно-фазовий стан зразків вивчали на електронному мікроскопі TESCAN Vega 3 з EDX-приставкою Bruker для локального хімічного аналізу фаз. Зображення одержаних структур показано на рисунках 1-3, а хімічний склад позначених структурних зон наведено в таблиці.

Хімічний склад виділених областей та структурних складових досліджуваних сплавів відповідно рисунків 1-3.

Сплав	Точка	Вміст елементів, % мас. Al основа					
		Литий стан			після ТО		
		Ni	La	Mg	Ni	La	Mg
Al-2Ni-5,5La	1	0,1	0,02	–	0,22	0,05	–
	2	0,3	19,96	–	1,81	17,21	–
	3	27,5	0,44	–	24,2	0,31	–
Al-2Ni-5,7La-0,6Mg	1	0,13	0,01	0,3	0,09	0,05	0,37
	2	0,17	22,57	0,49	7	9	0,65
	3	27,15	2,8	0,38	25,3	2,12	0,31
Al-1,94Ni-11La	1	0,18	0,07	–	0,16	0,1	–
	2	7,1	10,13	–	6,4	9,8	–
	3	–	–	–	0,9	21,96	–
Al-2,17Ni-12La-0,6Mg	1	0,18	0,06	0,34	0,6	0,94	0,41
	2	7,1	9,9	0,43	5,4	8,82	0,51
Al-2,15Ni-11La-1,2Mg	1	0,22	0,05	1,1	0,14	0,06	1,16
	2	0,17	36,63	0,7	0,15	21,16	1,07
	3	24,2	0,91	0,57	22,82	1,15	0,39

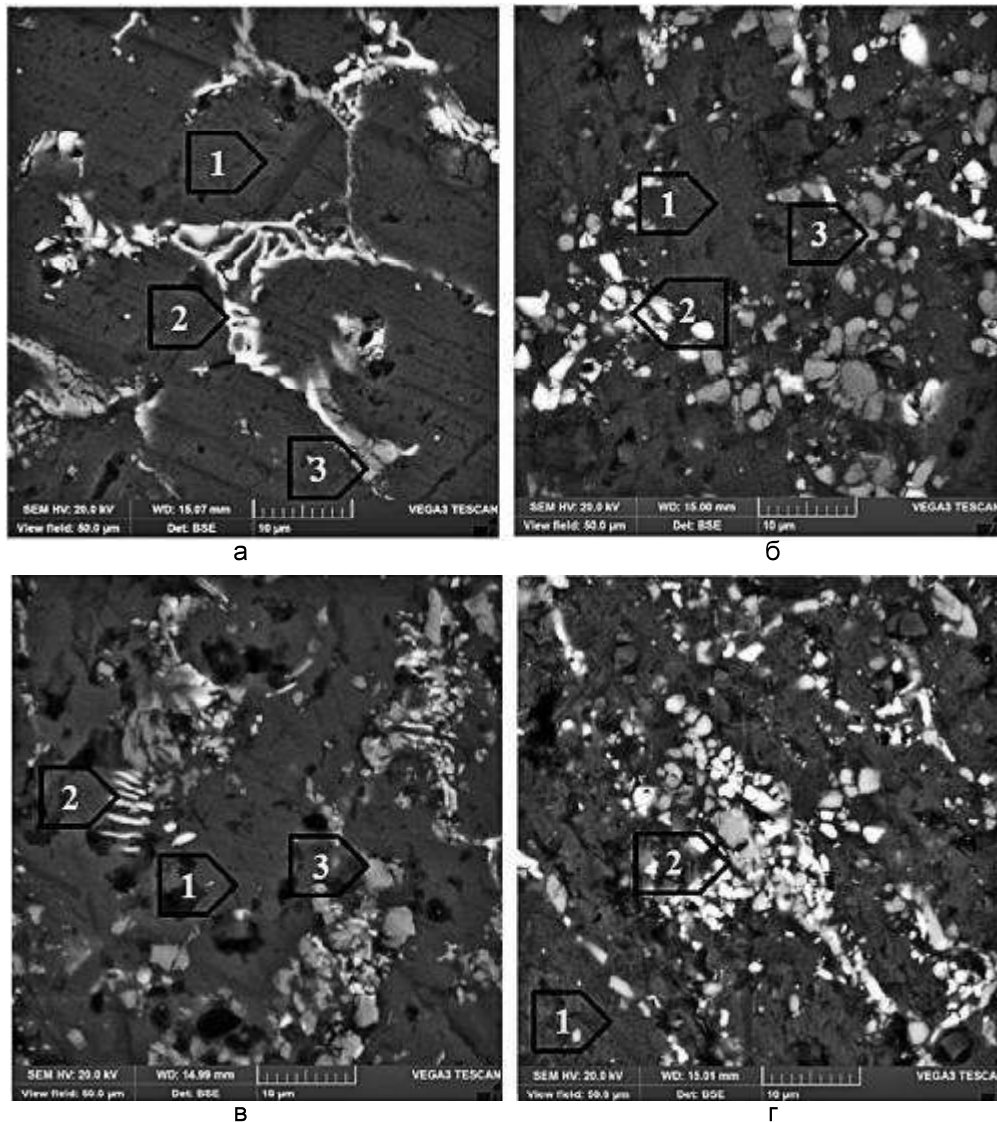


Рис. 1. Структура сплавів складу Al-2Ni-5,5La (1) та Al-2Ni-5,7La-0,6Mg (2) в литому стані (а) та після відпалу (б).

Зображені на рис. 1 структури вказують на здатність магнію впливати на будову і розподіл алюмініду лантану, який входить до складу евтектики. Це проявляється в зменшенні розмірів інтерметалідних часток та їх більш чітко вираженому розподілу поміж скупчень фази Al_3Ni . Після відпалу частинки $Al_{11}La_3$ загалом є дещо дрібнішими порівняно з нелегованим магнієм сплавом. Будова евтектичних зон легованого магнієм сплаву в литому стані характеризується більшими розмірами та однорідністю. Ці характеристики додатково підсилюються після відпалу.

Зі збільшенням вмісту лантану підвищується дисперсність евтектичних складових (рис. 2). При цьому, додавання магнію помітно не впливає на

Кольорові метали і сплави

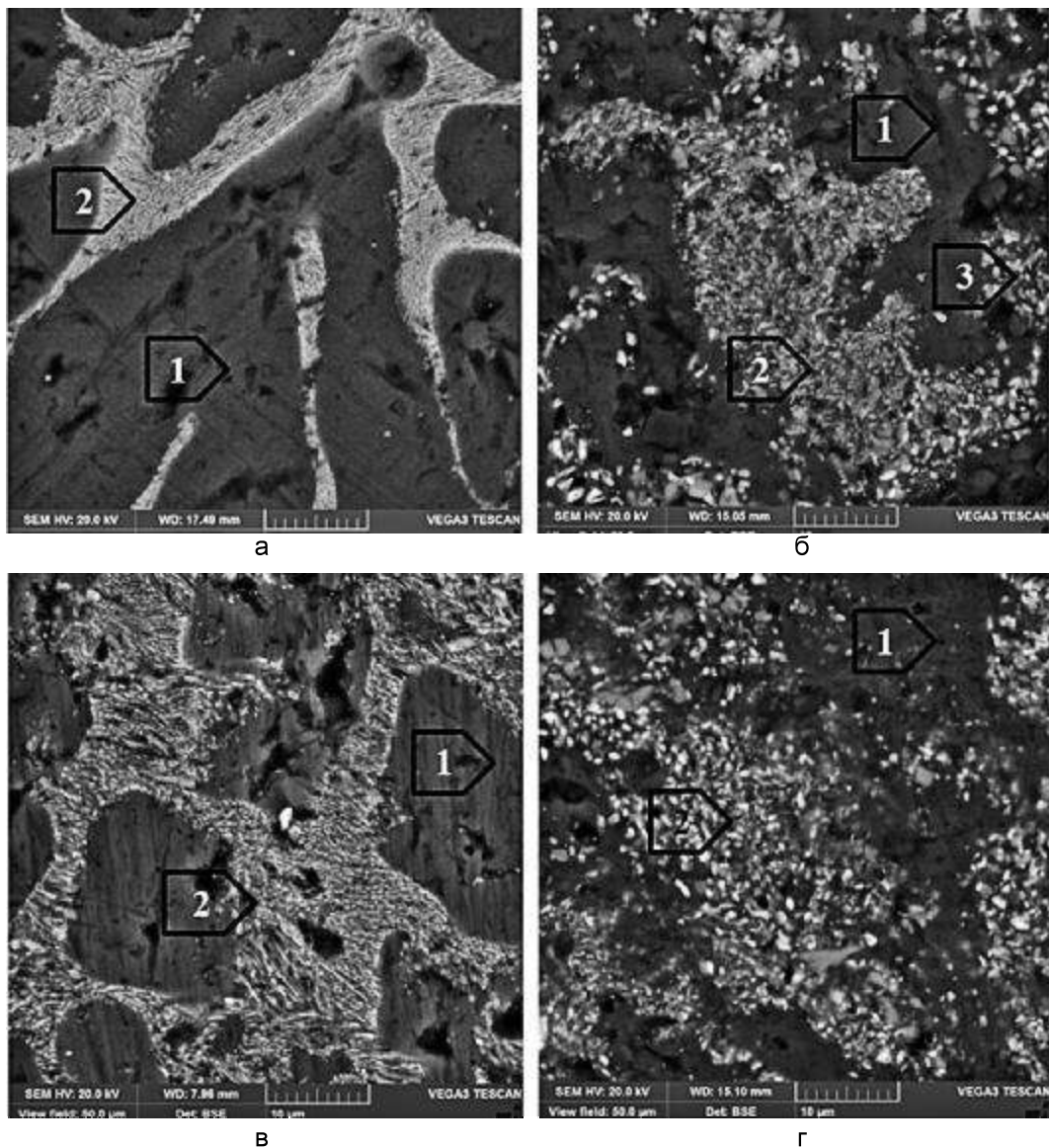


Рис. 2. Структура сплавів складу Al-1,94Ni-11La (1) та Al-2,17Ni-12La-0,6Mg (2) в литому стані (а) та після відпалу (б).

розміри та будову евтектичних волокон. Після відпалу спостерігається зміна форми та коагуляція волокон інтерметаліду $Al_{11}La_3$. Для сплавів з 5,5 та 11-12 % лантану характерним є збереження та незначне збільшення кількості магнію як в евтектичній області, так і в твердому розчині, що свідчить про високу потенційну можливість чинити зміцнюючий вплив на сплави за різних температур.

Для більш наочної оцінки впливу магнію було одержано сплав, в якому його вміст було збільшено вдвічі – до 1,2 %. Дані досліджень, представлені на рис. 3, показують, що збільшення концентрації даного елемента сприяє

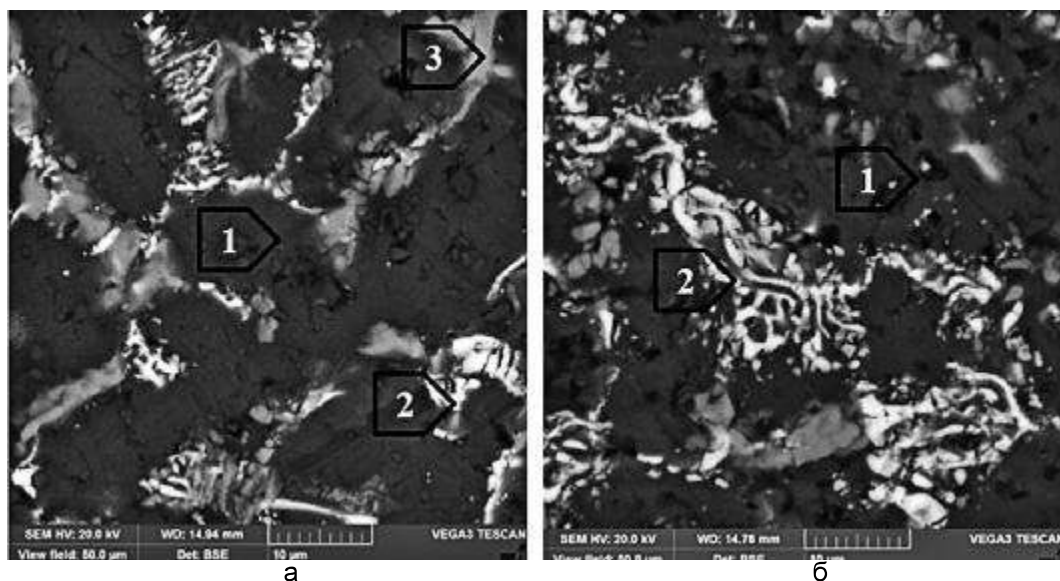


Рис. 3. Структура сплавів складу Al-2,15Ni-11La-1,2Mg в литому стані (а) та після відпалу (б).

помітному укрупненню лантановмістної евтектичної складової. Після відпалу ця структурна складова зберігає ознаки волокнистої будови та одночасно з цим збільшується в розмірах приблизно вдвічі.

Одержані дані вказують на можливість застосування магнію в якості додаткового легуючого елемента ливарних жароміцних сплавів системи Al-Ni-La, який здатен одночасно сприяти їх зміцненню як за звичайних умов, так і за умов підвищених температур. При цьому, магній, в кількості близько 0,6 %, також сприяє збереженню дисперсної будови евтектичних складових за високих температур.

Література

1. Si P., Bian Xi., Li W., Zhang J., Yang Zh. Relationship between intermetallic compound formation and glass forming ability of Al-Ni-La alloy // *Physics letters A.* – 2003. – Vol. 319. – P. 424-428. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2003.10.060>
2. Sahu R., Chatterjee S., Sahoo K.L. Mechanical properties and nanocrystallization behavior of Al-Ni-La alloys // *Metallurgical and materials transactions A.* – 2010. Vol. 41. – P. 861-869. <https://doi.org/10.1007/s11661-009-0160-3>
3. Mu J. et al. Synthesis of high strength aluminum alloys in the Al-Ni-La system // *Materials research society.* – 2014. Vol. 29, № 5. – P. 708-717. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.35>
4. Kawamura Y., Mano H., Inoue A. Nanocrystalline aluminum bulk alloys with a high strength of 1420 MPa produced by the consolidation of amorphous powders // *Scr. Mater.* – 2001. – № 44. – P. 1599-1604. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)00781-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00781-3)

5. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // *Acta Mater.* – 2000. – № 48. – P. 279-306. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00300-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00300-6)
6. Bakhteeva N. D. Nanocrystalization in Al-based amorphous Al-Ni-Fe-La alloys // *Nanotechnologies in Russia.* – 2010. Vol. 5, № 3-4. – P. 235-249. <https://doi.org/10.1134/S1995078010030122>
7. Kovneristyi Yu. K., Bakhteeva N. D., Belousov O. K., Popova E. V. Structure and mechanical properties of alloys of the Al-Ni-Fe-La system after rapid hardening and annealing. Part I. Structure // *MTOM.* – 2004. – № 8. – P. 16-24. <https://doi.org/10.1023/B:MSAT.0000048844.86693.54>.
8. Mondolfo L. F. *Aluminum alloys: Structure and properties.* – London; Boston: Butterworths, 1979. – 971 p.
9. Kakitani R., Reyes R. V., Garcia A., Spinelli J. E., Cheung N. Relationship between spacing of eutectic colonies and tensile properties of transient directionally solidified Al-Ni eutectic alloy // *J. Alloy Compound.* – 2018. Vol. 733. – P. 59-68. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.288>.
10. Suwanpreecha C., Pandee P., Patakham U., Limmaneevichitr C. New generation of eutectic Al-Ni casting alloys for elevated temperature services // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2018. – Vol. 709. – P. 46-54. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.034>.
11. Tiwary C.S., Kashyap S., Kim D.H., Chattopadhyay K. Al based ultra-fine eutectic with high room temperature plasticity and elevated temperature strength // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2015. – Vol. 639. – P. 359-369. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.05.024>.
12. Hea Y. et al. Microstructure evolution and mechanical properties of Al-La alloys with varying La contents // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2017. – Vol. 701. – P. 134-142. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.06.023>
13. Akopyan T.K., Belov N.A., Naumova E.A., Letyagin N.V. 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>.
14. Robinson J. S., Cudd R. L., Evans J. T. Creep resistant aluminium alloys and their applications // *Materials Science and Technology.* – 2003. – Vol. 19. – P. 143-155. <https://doi.org/10.1179/026708303225009373>
15. Rana R. S., Rajesh Purohit, Das S. Reviews on the Influences of Alloying elements on the Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Alloys and Aluminum Alloy Composites // *International Journal of Scientific and Research Publications.* – 2012. – Vol. 2, Issue 6. – P. 1-7.
16. Okamoto H. La-Mg (Lanthanum-Magnesium) // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* – 2013. – Vol. 34. – P. 161-162. <https://doi.org/10.1007/s11669-012-0166-1>.

References

1. Si P., Bian Xi., Li W., Zhang J., Yang Zh., *Physics letters A*, 2003, Vol. 319, pp. 424-428 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2003.10.060>

2. Sahu R., Chatterjee S., Sahoo K.L., *Metallurgical and materials transactions A*, 2010. Vol. 41, pp. 861-869 [in English]. <https://doi.org/10.1007/s11661-009-0160-3>.
3. Mu J. et al., *Materials research society*, 2014. Vol. 29, No. 5, pp. 708-717 [in English]. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.35>
4. Kawamura Y., Mano H., Inoue A., *Scr. Mater.*, 2001, No. 44, pp. 1599-1604 [in English]. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)00781-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00781-3)
5. Inoue A., *Acta Mater.*, 2000, No. 48, pp. 279-306 [in English]. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00300-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00300-6)
6. Bakhteeva N. D., *Nanotechnologies in Russia*, 2010, Vol. 5, No. 3-4, pp. 235-249 [in English]. <https://doi.org/10.1134/S1995078010030122>
7. Kovneristyi Yu. K., Bakhteeva N. D., Belousov O. K., Popova E. V., *MTOM*. – 2004, No. 8, pp. 16-24 [in English]. <https://doi.org/10.1023/B:MSAT.0000048844.86693.54>
8. Mondolfo L. F. *Aluminum alloys: Structure and properties*. London; Boston: Butterworths, 1979, 971 p. [in English].
9. Kakitani R., Reyes R. V., Garcia A., Spinelli J. E., Cheung N., *J. Alloy Compound*, 2018. Vol. 733, pp. 59-68 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.288>
10. Suwanpreecha C., Pandee P., Patakham U., Limmaneevichitr C., *Mater. Sci. Eng. A.*, 2018, Vol. 709, pp. 46-54 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.034>
11. Tiwary C.S., Kashyap S., Kim D.H., Chattopadhyay K., *Mater. Sci. Eng. A.*, 2015, Vol. 639, pp. 359-369 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.05.024>
12. Hea Y. et al., *Mater. Sci. Eng. A.*, 2017, Vol. 701, pp. 134-142 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.06.023>
13. Akopyan T.K., Belov N.A., Naumova E.A., Letyagin N.V., *Materials Letters.*, 2019. Vol. 245, pp. 110-113 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.112>
14. Robinson J. S., Cudd R. L., Evans J. T., *Materials Science and Technology*, 2003, Vol. 19, pp. 143-155 [in English]. <https://doi.org/10.1179/026708303225009373>
15. Rana R. S., Rajesh Purohit, Das S., *International Journal of Scientific and Research Publications*, 2012, Vol. 2, Issue 6, pp. 1-7 [in English].
16. Okamoto H., *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2013, Vol. 34, pp. 161-162 [in English]. <https://doi.org/10.1007/s11669-012-0166-1>.

Одержано 10.05.21

M. M. Voron

Influence of magnesium on high-temperature structural-phase stability of Al–Ni–La system alloys

Summary

The paper considers a relevance of the Al–Ni–La system cast alloys development as promising materials for application at elevated temperatures. The influence of

Кольорові метали і сплави

magnesium on the structural-phase characteristics of alloys-representatives with a nickel content of about 2 % wt. and lanthanum – about 5,5 and 11,5 % wt. were studied in the cast condition and after annealing at 425 °C for 5 hours. It is shown, that the addition of magnesium in the amount of 0,6 wt %. to alloys with a lanthanum content of 5,5 % wt. helps to increase the size of the lanthanum-containing eutectic component in the cast state, but stimulates its grinding after annealing. Since doubling the lanthanum content, magnesium has almost no effect on the structure of the eutectic in the cast state, but intensifies the process of changing its structure during annealing. In this case, the size of the eutectic components is almost unchanged and can be compared with an undoped alloy. Increasing the magnesium content twice to 1,2 % wt. in the alloy with a lanthanum content of 11 % wt. leads to a noticeable enlargement of Al₁₁La₃ intermetallics. After annealing, this structural component retains the characteristics of a fibrous structure and at the same time increases in size by about half. The magnesium content in the eutectic zones and in the solid solution hardly changes after annealing. The obtained data indicate the possibility of using magnesium as an additional alloying element of cast heat-resistant alloys of the Al–Ni–La system, which is able to simultaneously contribute to their strengthening both under normal conditions and at elevated temperatures. In this case, magnesium, in the amount of about 0,6 % wt., also helps to preserve the fine structure of the eutectic components at high temperatures.

Keywords: Al–Ni–La, Al–Ni–La–Mg, alloying, structural stability, heat resistance.

Журнал **МОН** внесено до Переліку наукових фахових видань України згідно з наказом Міністерства освіти і науки України №409 від 17.03.2020.

Повна назва журналу
**"Науково-технічний журнал
"Металознавство та обробка металів"**

Для регулярного одержання журналу потрібно перерахувати вартість заказаних номерів на розрахунковий рахунок Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України.
Вартість одного номера журналу - 50 грн., передплата на рік – 200 грн.
Доступні також архівні номери журналу, починаючи з 1995 р.

**Розрахунковий рахунок для передплатників,
спонсорів і рекламодавців:**
р/р UA828201720313251001201012215,
банк ДКСУ в м. Києві код банку 820172
Отримувач - ФТІМС НАН України, код ЄДРПОУ 05417153,
з посиланням на журнал "МОН"

Копію документа передплати та відомості про передплатника
просимо надсилати до редакції,
вказавши номер і дату платіжного документа.