

## ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Al–6Ca–3Ce

© 2024 г. В. А. Андреев<sup>a</sup>, М. А. Барыкин<sup>b</sup>, Р. Д. Карелин<sup>a, b</sup>, В. С. Комаров<sup>a, b</sup>,  
Е. А. Наумова<sup>b</sup>, С. О. Рогачев<sup>a, b, \*</sup>, Н. Ю. Табачкова<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН,  
Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

<sup>b</sup>НИТУ МИСИС, Ленинский пр-т, 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

\*e-mail: csaap@mail.ru

Поступила в редакцию 04.06.2024 г.

После доработки 15.07.2024 г.

Принята к публикации 09.08.2024 г.

Изучено влияния равноканального углового прессования (РКУП) на структуру и механические свойства опытного алюминиевого сплава эвтектического состава Al–6Ca–3Ce (вес. %). РКУП заготовок в исходно литом состоянии осуществляли в изотермических условиях при температуре 200°C за 4 прохода, используя маршрут прессования В<sub>C</sub>. Установлено, что в результате РКУП одновременно улучшается прочность (в 2 раза) и пластичность сплава (в 5–15 раз). Выявлено анизотропия свойств: прочность в поперечном направлении ниже на 5–15%, а относительное удлинение выше в 3 раза по сравнению с соответствующими характеристиками в продольном направлении. Достигнутый комплекс свойств обусловлен формированием ультрамелкозернистой структуры с невысокой плотностью дислокаций и измельчением частиц эвтектики. Более высокая пластичность образца в поперечном направлении обусловлена меньшей протяженностью границ эвтектических частиц, тормозящих движение дислокаций.

**Ключевые слова:** алюминиевый сплав, равноканальное угловое прессование, микроструктура, механические свойства

**DOI:** 10.31857/S0015323024120183, **EDN:** IHLLBQ

### ВВЕДЕНИЕ

Перспективным направлением в металловедении алюминия является создание многокомпонентных эвтектических сплавов на основе экономичной системы Al–Ca с частичной заменой кальция церием, лантаном и другими эвтектикообразующими элементами [1–4]. В этих сплавах может быть получена высокодисперсная структура при обычных скоростях охлаждения, применяемых в промышленности. Кроме того, церий имеет потенциал для повышения теплостойкости сплавов [5, 6]. Этот элемент так же, как и кальций в равновесном состоянии образует с алюминием системы эвтектического типа и практически не входит в твердый раствор на основе алюминия [7]. Система Al–Ca–Ce представляет интерес с точки зрения получения на ее основе легких коррозионностойких сплавов, имеющих повышенные рабочие температуры.

Использование больших пластических деформаций позволяет эффективно измельчить

структурную алюминиевые сплавов [8–11]. Исследования свидетельствуют, что двухкомпонентные эвтектические алюминиевые сплавы систем Al–Ca, Al–Ce, Al–La, Al–Ni, обработанные большими пластическими деформациями по схеме кручения под высоким давлением, обладают превосходным сочетанием прочности и пластичности [12, 13]. Установлено определяющее влияние типа эвтектических частиц на механическое поведение сплава. В условиях равноканального углового прессования (РКУП) достигаемый уровень прочности, как правило, ниже (по сравнению с кручением под высоким давлением), однако этот метод имеет преимущество, позволяя обрабатывать объемные заготовки. Механизм сохранения высокой пластичности при сверхвысоком упрочнении в таких сплавах заключается в способности их структуры к аккомодации (релаксации напряжений) [14, 15]. В то же время имеется мало работ, посвященных изучению поведения сложных алюминиевых эвтектических сплавов в условиях

больших пластических деформаций, особенно в условиях РКУП [3, 16–18].

В связи с вышесказанным работа нацелена на исследование влияния РКУП на структуру и механические свойства тройного эвтектического алюминиевого сплава системы Al–Ca–Ce.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали литой сплав эвтектического состава Al–6Ca–3Ce (мас.-%). Из отливок токарной обработкой получали прутки диаметром 20 мм и длиной 100 мм, которые обрабатывали РКУП в изотермических условиях при температуре 200°C, по маршруту прессования  $B_C$  с углом между каналами 110° за 4 прохода.

Для характеристики образцов использовали оптическую микроскопию (микроскоп NIM-100), растровую электронную микроскопию (микроскоп TESCAN VEGA с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа — MRCA), просвечивающую электронную микроскопию (микроскоп JEOL JEM-2100 с приставкой MRCA), рентгеновскую дифрактометрию (дифрактометр Bruker, излучение  $CuK\alpha$  с длиной волны 1.54178 Å, шаг съемки 0.020°, экспозиция на точку 1 с) и испытание на растяжение (миниатюрные разрывные образцы с размером рабочей части 5 мм × 1.5 мм × 1 мм, машина INSTRON-5966, скорость деформации 0.002  $s^{-1}$ ).

Плотность дислокаций оценивали по уравнению:

$$\rho = \delta / (b \times D), \quad (1)$$

где  $\delta$  — уширение рентгеновской линии,  $b$  — модуль вектора Бюргерса (0.286 нм),  $D$  — размер кристаллита. Для расчетов использовали линию (400).

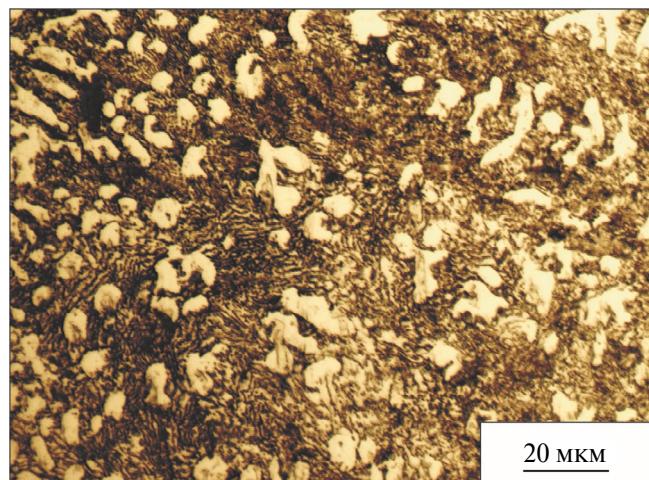


Рис. 1. Микроструктура сплава Al–6Ca–3Ce в литом состоянии (оптическая микроскопия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

По данным оптической и растровой электронной микроскопии структура сплава в литом состоянии представляла собой эвтектику с некоторой долей дендритов алюминия (рис. 1). Преимущественная ширина ветвей дендритов составила от 3 до 6 мкм. Присутствие в структуре дендритов связано с небольшим отклонением химического состава сплава от эвтектического и повышенной скоростью охлаждения слитка (20 К/с).

В результате РКУП структура становится более дисперсной (рис. 2а). Дендриты приобретают рваную форму, происходит их перемешивание с эвтектикой как результат массопереноса. Преимущественная ширина ветвей дендритов в поперечном сечении образца составила от 1.5 до 5 мкм, что немного меньше, чем в литом со-

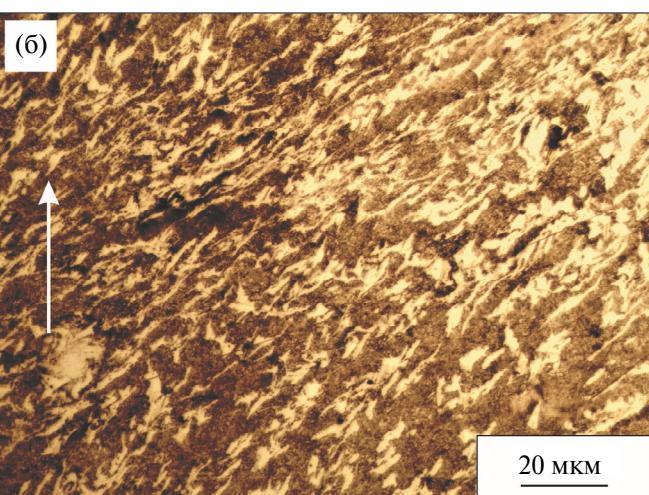
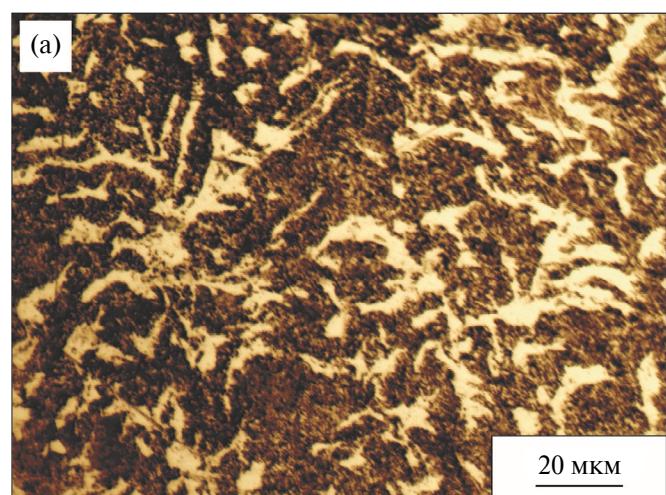


Рис. 2. Микроструктура сплава Al–6Ca–3Ce, сформированная в результате РКУП, в поперечном (а) и продольном (б) сечении образца (оптическая микроскопия). Стрелкой указано направление прессования.

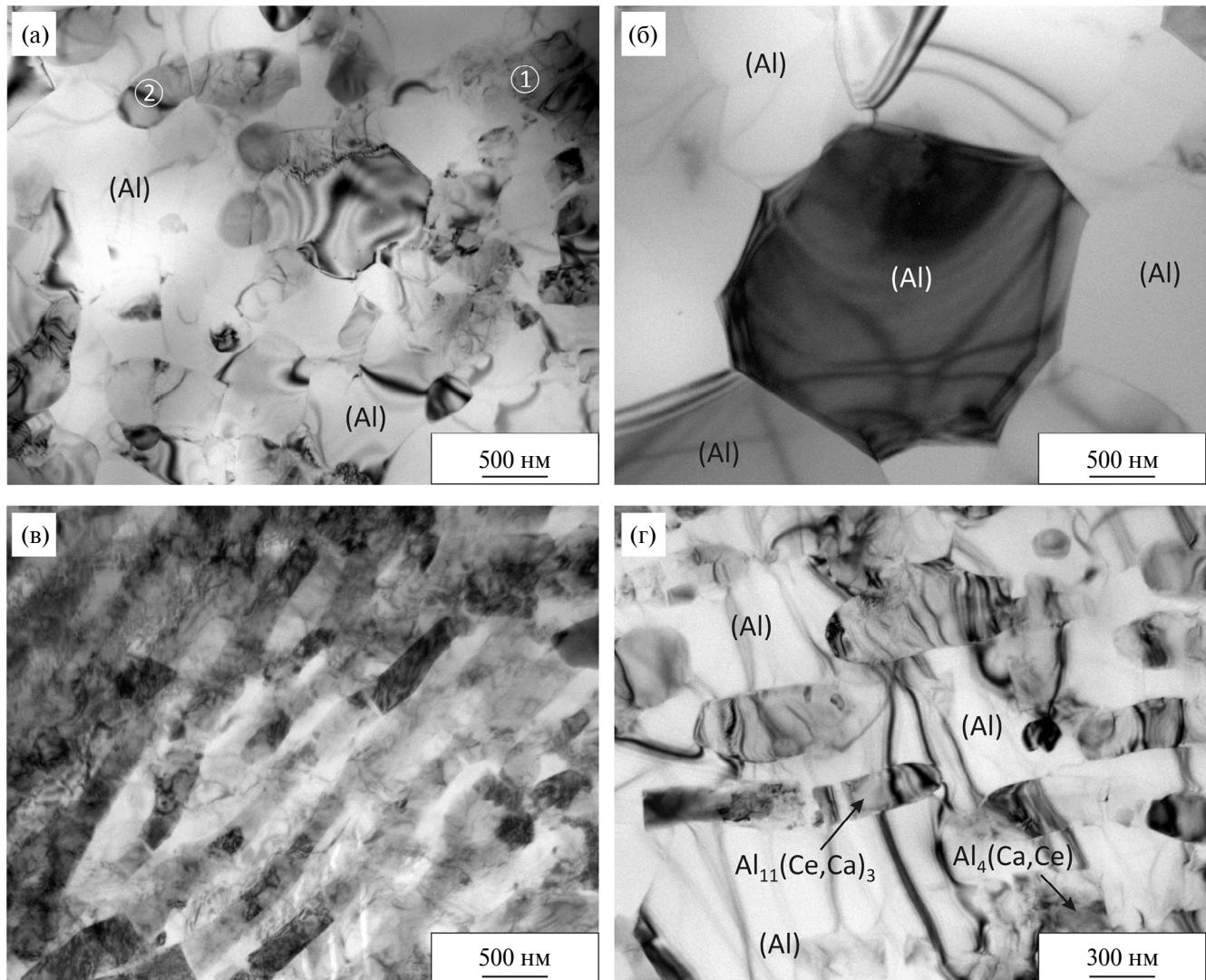


Рис. 3. Микроструктура сплава Al–6Ca–3Ce после РКУП, наблюдающаяся в поперечном (а, б) и продольном (в, г) сечении образца (просвечивающая микроскопия). На рис. 3а: 1, 2 — области, в которых проведен МРСА-анализ.

стоянии. В направлении РКУП ветви многих дендритов вытягиваются под некоторым углом к оси прессования и утоняются (рис. 2б). Преимущественная ширина ветвей дендритов составила от 0.7 до 2.3 мкм.

По данным просвечивающей электронной микроскопии в результате РКУП в сплаве сформировались структура, образованная как ультрамелкими субзернами с малоугловыми границами (рис. 3а), так и относительно крупными новыми зернами размером от 1 до 3 мкм (рис. 3б), при этом плотность внутризеренных дислокаций не высокая, о чем свидетельствует светлый контраст внутренней области кристаллитов. Частицы эвтектики дробятся сколом. По данным МРСА в структуре выявлены частицы системы Al–Ca–Ce двух типов: 1-й тип с атомной долей кальция и церия 16.9–21.5 % и 1.2–2.0 % и 2-й тип с атом-

ной долей кальция и церия 10.5–16.0 % и 6.8–8.2 % соответственно (рис. 4). Частицы первого типа, по-видимому, являются измельченными эвтектическими частицами  $Al_4(Ca,Ce)$ , а второго типа —  $Al_{11}(Ce,Ca)_3$  [1]. Отличие микроструктуры сплава в продольном сечении заключается в большей объемной доле эвтектических частиц вытянутой формы по сравнению со структурой в поперечном сечении (рис. 3в, г).

Рентгенограммы сплава Al–6Ca–3Ce после РКУП, полученные в продольном и поперечном сечении образца, представлены на рис. 5. В структуре сплава выявлены 3 фазы: Al,  $Al_4Ca$  и  $Al_{11}Ce_3$ . Их объемная доля составила 79 %; 19% и 2% соответственно, независимо от ориентации образца. Al — это практически чистый алюминий — основная фаза сплава.  $Al_4Ca$  и  $Al_{11}Ce_3$  — это интерметаллидные фазы эвтектического

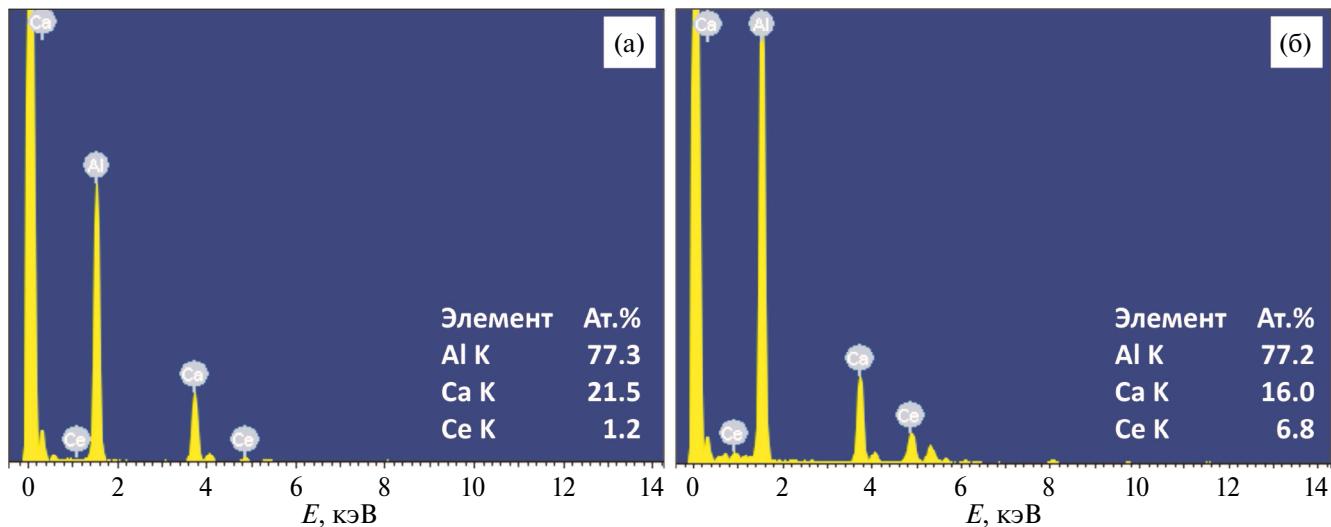


Рис. 4. Результаты МРСА-анализа сплава Al–6Ca–3Ce после РКУП: (а) спектр в области № 1 на рис. 3а; (б) спектр в области № 2 на рис. 3а.

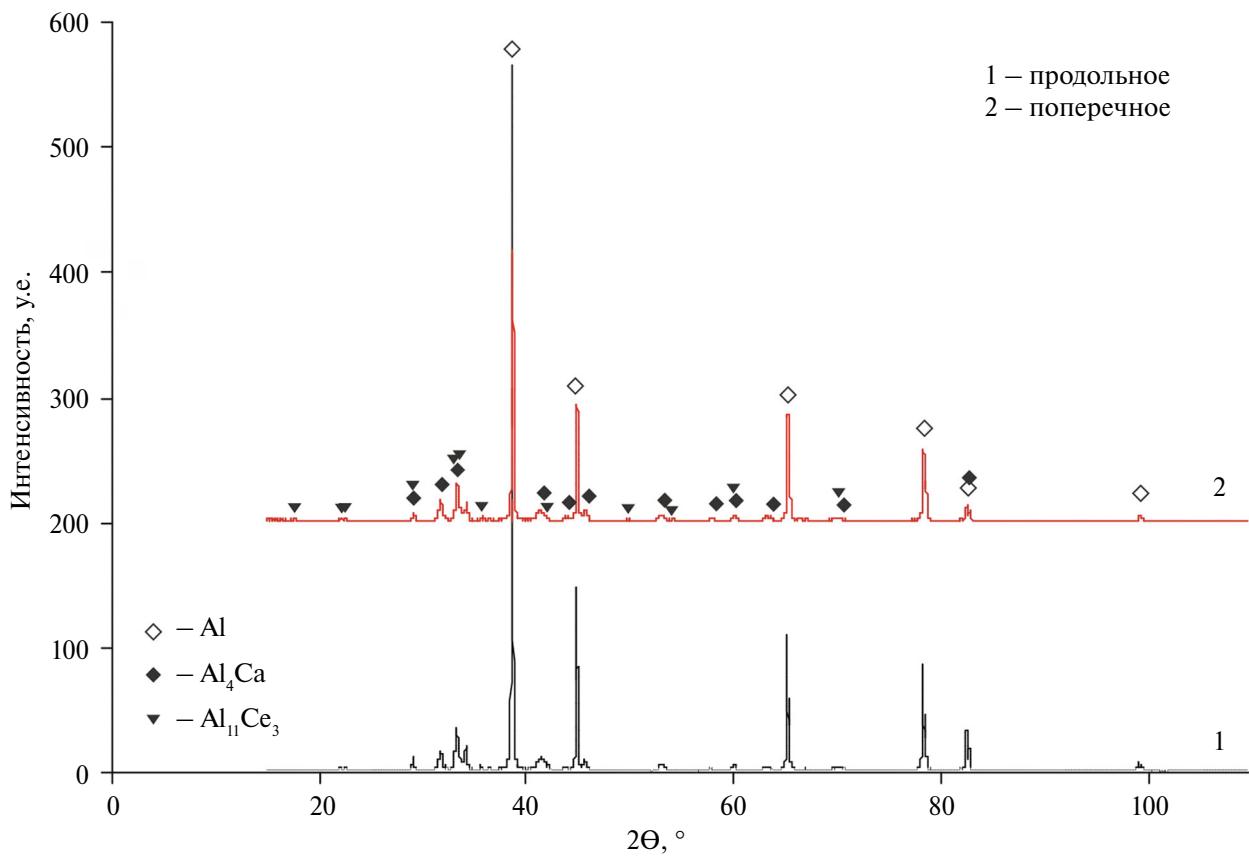


Рис. 5. Рентгенограммы сплава Al–6Ca–3Ce после РКУП, полученные в продольном и поперечном сечении образца.

происхождения. Согласно данным МРСА, приведенным выше, в фазе Al<sub>4</sub>Ca растворен церий, и она описывается формулой Al<sub>4</sub>(Ca,Ce), а в фазе Al<sub>11</sub>Ce<sub>3</sub> растворен кальций, и она описывается формулой Al<sub>11</sub>(Ce,Ca)<sub>3</sub>. Кроме того, на рентгенограммах наблюдается небольшое перераспределение

ление интенсивностей дифракционных линий между продольным и поперечным сечениями образца. После РКУП период решетки (Al) как в продольном, так и в поперечном направлении составил 4.051 Å, что соответствует чистому алюминию и подтверждает отсутствие раство-

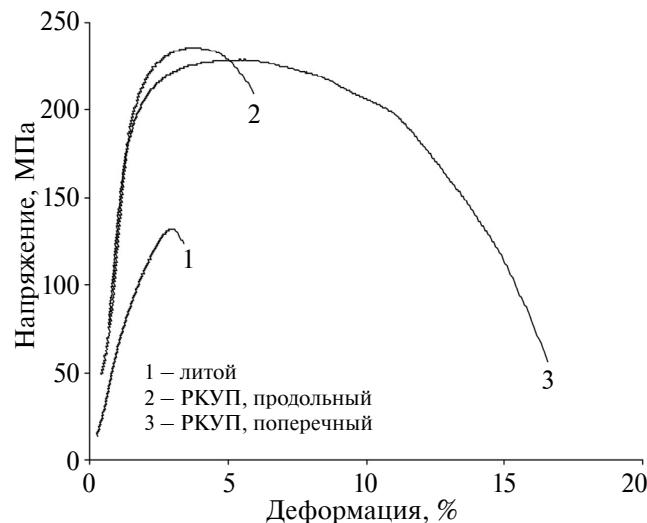


Рис. 6. Кривые растяжения сплава Al-6Ca-3Ce до и после РКУП.

римости кальция и церия в твердом растворе. Плотность дислокаций в сплаве после РКУП, рассчитанная по результатам рентгеновской дифрактометрии в соответствии с уравнением (1), составляет от  $10^8$  до  $10^9$  см $^{-2}$ .

Механические свойства сплава в литом состоянии и после РКУП приведены в табл. 1, а кривые растяжения на рис. 6. Предел текучести и прочности сплава в литом состоянии составили 90 и 119 МПа соответственно, а относительное удлинение около 1%. В результате РКУП прочность сплава повышается в 2 раза, при этом значительно улучшается пластичность. Выявлена анизотропия свойств: прочность в поперечном направлении ниже на 5–15%, а относительное удлинение в 3 раза выше по сравнению с характеристиками в продольном направлении образца. После РКУП предел текучести и прочности сплава в поперечном направлении составил 179 и 230 МПа, а в продольном — 208 и 239 МПа соответственно; а относительное удлинение в поперечном и продольном направлении составило 15 и 5% соответственно.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдаемое в ходе РКУП измельчение частиц вторых фаз в сплаве Al-6Ca-3Ce характерно для больших пластических деформаций

[8, 9]. Измельчение частиц на начальной стадии деформации, обусловленное локальными сдвигами, приводит к образованию множества межфазовых границ, обладающих избыточной энергией [19]. Процессы релаксации обеспечивают высокую движущую силу для дальнейшего измельчения частиц, их трансформации в нанокластеры или даже растворения, что требует ускоренной диффузии и массопереноса. Таким образом, степень измельчения частиц зависит от количества избыточной энергии и обусловлена как составом сплава, так и схемой деформации. Ранее в эвтектических алюминиевых сплавах на основе систем Al-Si, Al-Ca, Al-Ce и др. в ходе больших пластических деформаций наблюдали как измельчение частиц, так и их превращение в сегрегации (нанокластеры) или растворение в алюминии [9, 12, 13, 20]. Измельчение по механизму скола (с образованием ровной границы) или с участием диффузионных процессов (с образованием округлой границы) наблюдали обычно в двухкомпонентных сплавах. Образование сегрегаций и нанокластеров наблюдали в сплаве Al-Ca после большого числа оборотов при кручении под высоким давлением [20], либо после дополнительного легирования железом и марганцем [13]. Согласно полученным в текущем исследовании результатам, измельчение частиц в сплаве Al-6Ca-3Ce происходило путем скола, без участия диффузионных процессов, что отвечает минимальной избыточной энергии.

Низкий уровень механических свойств сплава в литом состоянии связан с повышенной пористостью отливки. В результате РКУП улучшается и прочность, и пластичность. Это связано, во-первых, с “заличиванием” большинства пор, во-вторых, с формированием ультрамелкозернистой структуры, что вызывает упрочнение в соответствии с правилом Холла–Петча, и с измельчением частиц эвтектики, в результате чего увеличивается протяженность межфазовых границ, которые являются барьером для движения дислокаций. При этом тело зерен (субзерен) в основном свободно от дислокаций, что позволяет сплаву сохранять высокую пластичность.

Согласно полученным результатам, после РКУП наблюдается анизотропия свойств образцов, в первую очередь пластичности: относительное удлинение в поперечном направлении

Таблица 1. Механические свойства сплава Al-6Ca-3Ce до и после РКУП

Предел текучести, МПа		Предел прочности, МПа		Удлинение, %					
литой	РКУП	литой	РКУП	литой	РКУП	литой	РКУП		
90±5	вдоль	поперек	119±8	вдоль	поперек	1.0±0.3	вдоль		
	208±2	179±5		239±3	230±1		5.0±1.0		

в 3 раза выше, чем в продольном направлении. Кроме этого, есть небольшая разница в прочности, а именно в поперечном направлении прочность ниже на 5–15% по сравнению с соответствующей характеристикой в продольном направлении. Это можно объяснить следующим образом. При растяжении образцов в продольном направлении деформация идет вдоль вытянутых в направлении нагружения эвтектических частиц  $Al_4(Ca,Ce)$ . Такие вытянутые частицы имеют протяженные границы, тормозящие дислокации. А поскольку сами частицы хрупкие, то они не вносят значительный вклад в упрочнение, но ограничивают пластичность сплава. В поперечном сечении образцов эвтектические частицы имеют окружную или овальную форму (рис. 3в, г), так как представляют собой срез вытянутых частиц под некоторым углом. Учитывая, что частицы занимают малый объем сплава, то протяженность межфазных границ в поперечном сечении, очевидно, будет значительно меньше, чем в продольном. Подобная структура более пластична, обеспечивая свободное перемещение дислокаций в алюминиевой матрице.

## ВЫВОДЫ

1. В результате РКУП (200°C, 4 прохода, маршрут  $B_C$ , угол пересечения каналов 110°) нового эвтектического сплава  $Al$ –6 $Ca$ –3 $Ce$  одновременно улучшается прочность и пластичность. Выявлена анизотропия свойств: прочность в поперечном направлении ниже на 5–15%, а относительное удлинение в 3 раза выше по сравнению с соответствующими характеристиками в продольном направлении. После РКУП предел текучести и прочности сплава в поперечном направлении составил 179 и 230 МПа, а в продольном – 208 и 239 МПа соответственно; а относительное удлинение в поперечном и продольном направлении составило 15 и 5% соответственно.

2. Полученный комплекс свойств сплава обусловлен формированием ультрамелко-зернистой структуры и измельчением частиц эвтектики, в результате чего увеличивается протяженность межфазных границ, которые являются барьером для движения дислокаций. При этом тело зерен (субзерен), практически свободное от дислокаций, позволяет сплаву сохранять высокую пластичность. Более высокая пластичность образца в поперечном направлении обусловлена меньшей протяженностью границ эвтектических частиц, тормозящих движение дислокаций.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-00320-24-00. Благодарим к.ф.-м.н. Т.А. Свиридову за помощь в об-

работке рентгенограмм и к.т.н. В.М. Хаткевича за участие в обсуждении результатов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Наумова Е.А., Васина М.А., Черногорова О.П., Рогачев С.О., Задорожный М.Ю., Бобришева А.О. Исследование влияния церия на структуру и свойства кальцийсодержащих алюминиевых сплавов // Металлург. 2023. № 9. С. 49–57.
- Shurkin P.K., Letyagin N.V., Yakushkova A.I., Samoshina M.E., Ozherelkov D.Y., Akopyan T.K. Remarkable thermal stability of the  $Al$ – $Ca$ – $Ni$ – $Mn$  alloy manufactured by laser-powder bed fusion // Mater. Letters. 2021. V. 285. P. 129074.
- Akopyan T.K., Belov N.A., Lukyanchuk A.A., Letyagin N.V., Sviridova T.A., Petrova A.N., Fortuna A.S., Musin A.F. Effect of high pressure torsion on the precipitation hardening in  $Al$ – $Ca$ – $La$  based eutectic alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2021. V. 802. P. 140063.
- Акопян Т.К., Летягин Н.В., Белов Н.А., Кошмин А.Н., Гизатулин Д.Ш. Анализ микроструктуры и механических свойств нового деформируемого сплава на основе  $((Al) + Al_4(Ca,La))$ -евтектики // ФММ. 2020. Т. 121. № 9. С. 1003–1008.
- Shen S., Wu C., Li Y., Huang Y., Huang W., Zhang P., Zhong S., Lu Y., Luo G., Gan Z., Liu J. Refining mechanism and elevated-temperature mechanical properties of  $Al$ – $Ce$  alloys solidified under super gravity field // Mater. Sci. Eng. A. 2023. V. 879. P. 145191.
- Weiss D. Improved High-Temperature Aluminum Alloys Containing Cerium // J. Mater. Eng. Performance. 2019. V. 28. N 4. P. 1903–1908.
- Czerwinski F. Cerium in aluminum alloys // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. № 1. P. 24–72.
- Добромыслов А.В., Талуц Н.И. Структура сплавов системы  $Al$ – $Fe$ , изготовленных разными методами, после интенсивной пластической деформации под давлением // ФММ. 2017. Т. 118. № 6. С. 595–602.
- Cepeda-Jiménez C.M., García-Infanta J.M., Zhilyaev A.P., Ruano O.A., Carreño F. Influence of the thermal treatment on the deformation-induced precipitation of a hypoeutectic  $Al$ –7 wt%  $Si$  casting alloy deformed by high-pressure torsion // J. Alloys Comp. 2011. V. 509. P. 636–643.
- Estrin J., Murashkin M., Valiev R. Ultrafine-grained aluminium alloys: processes, structural features and properties / in Fundamentals of aluminium metallurgy, by eds R.N. Lumley, Woodhead Publishing, UK, 2011. P. 468–503.
- Ширинкина И.Г., Петрова А.Н., Бродова И.Г., Пилогин В.П., Антонова О.В. Фазовые и структурные превращения в алюминиевом сплаве АМц при разных методах интенсивной пластической деформации // ФММ. 2012. Т. 113. № 2. С. 181–186.
- Rogachev S.O., Naumova E.A., Lukina E.A., Zavodov A.V., Khatkevich V.M. High strength  $Al$ – $La$ ,  $Al$ –

- Ce, and Al–Ni eutectic aluminum alloys obtained by high-pressure torsion // Materials. 2021. V. 14. P. 6404.
13. *Rogachev S.O., Zavodov A.V., Naumova E.A., Chernek T.V., Lukina E.A., Zadorozhnyy M.Yu.* Improvement of strength–ductility balance of Al–Ca–Mn–Fe alloy by severe plastic deformation // Mater. Letters. 2023. V. 349. P. 134797.
14. *Glezer A.M.* On the Relation between the Strength and the Plasticity of Metallic Materials // Russian Metallurgy (Metally). 2016. V. 2016. № 10. P. 906–907.
15. *Рогачев С.О.* К управлению деформационным упрочнением и пластичностью металлических материалов в широком диапазоне температур // Деформация и разрушение материалов. 2023. № 10. С. 2–9.
16. *Murashkin M.Y., Sabirov I., Medvedev A.E., Enikeev N.A., Lefebvre W., Valiev R.Z., Sauvage X.* Mechanical and electrical properties of an ultrafine grained Al–8.5 wt.% RE (RE= 5.4 wt.% Ce, 3.1 wt.% La) alloy processed by severe plastic deformation // Mater. Design. 2016. V. 90. P. 433–442.
17. *Medvedev A.E., Murashkin M.Y., Enikeev N.A., Bik-mukhametov I., Valiev R.Z., Hodgson P.D., Lapovok R.* Effect of the eutectic Al–(Ce,La) phase morphology on microstructure, mechanical properties, electrical conductivity and heat resistance of Al–4.5(Ce,La) alloy after SPD and subsequent annealing // J. Alloys Compounds. 2019. V. 796. P. 321–330.
18. *Рогачев С.О., Наумова Е.А., Табачкова Н.Ю., Тен Д.В., Сундеев Р.В., Задорожный М.Ю.* Влияние кручения под высоким давлением на структуру и механические свойства сплава Al–Ca–Cu // ФММ. 2023. Т. 124. № 6. С. 550–556.
19. *Ivanisenko Yu., Lojkowski W., Valiev R.Z., Fecht H.-J.* The mechanism of formation of nanostructure and dissolution of cementite in a pearlitic steel during high pressure torsion // Acta Mater. 2003. V. 51. N. 18. P. 5555–5570.
20. *Sauvage X., Cuvilly F., Russell A., Edalati K.* Understanding the role of Ca segregation on thermal stability, electrical resistivity and mechanical strength of nanostructured aluminum // Mater. Sci. Eng. A. 2020. V. 798. P. 140108.

## EFFECT OF EQUAL CHANNEL ANGULAR PRESSING ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Al–6Ca–3Ce ALLOY

**V. A. Andreev<sup>1</sup>, M. A. Barykin<sup>2</sup>, R. D. Karel<sup>1,2</sup>, V. S. Komarov<sup>1,2</sup>, E. A. Naumova<sup>2</sup>,  
S. O. Rogachev<sup>1,2,\*</sup>, and N. Yu. Tabachkova<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, 119334 Russia*

*<sup>2</sup>National Research Technological University MISiS, Moscow, 119049 Russia*

*\*e-mail: csaap@mail.ru*

The effect of equal-channel angular pressing (ECAP) on the structure and mechanical properties of experimental eutectic Al–6Ca–3Ce (wt %) alloy is studied. The ECAP of initial cast blanks is fulfilled under isothermal conditions at a temperature of 200°C using 4 passes and the BC route of extruding. As a result of ECAP, both the strength and plasticity of the alloy are found to increase by 2 and 5 to 15 times, respectively. The anisotropy of properties is found, i.e., the strength in the transverse direction is lower by 5 to 15%, whereas the relative elongation is 3 times higher than those along the lengthwise direction. The achieved combination of properties is due to the formation of ultrafine structure characterized by low density of dislocation and the refinement of eutectic particles. The higher plasticity of samples in the transverse direction is due to the lower length of boundaries of eutectic particles retarding the movement of dislocations.

**Keywords:** aluminum alloy, equal-channel angular pressing, microstructure, mechanical properties