

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«МИСИС»

АКОПЯН ТОРГОМ КАРОЕВИЧ

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ И
ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ
СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕДЬ И КАЛЬЦИЙ

Специальность 2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант
Доктор технических наук, профессор
БЕЛОВ Николай Александрович

Москва - 2024

ВВЕДЕНИЕ

Важным направлением в вопросах энерго- и ресурсосбережения является подход по замене тяжелых металлических материалов более легкими аналогами, обеспечивающими снижение энергопотребления при сопоставимом или более высоком уровне эксплуатационных свойств изделий. Использование алюминиевых сплавов взамен более тяжелых сталей, чугунов или бронз и латуней находит все более широкое распространение в промышленных производствах не только развитых, но и развивающихся экономик.

Медь является относительно доступной и одной из базовых добавок во многих системах легирования, связанных с наиболее прочными и жаропрочными литейными и деформируемыми алюминиевыми сплавами. Медьсодержащие сплавы на базе Al-Si-Cu(-Mg) (медистые силумины), являются наиболее прочными и жаропрочными среди литейных алюминиевых сплавов, а деформируемые Al-Cu сплавы (типа 2214 (Д16), 2219 (Д20), 2519 и т.д.) по уровню прочностных свойств уступают только высокопрочным Al-Zn-Mg-Cu сплавам, значительно превосходя последних по жаропрочности. Дальнейшее повышение уровня эксплуатационных характеристик Al-Cu сплавов способствовало бы их более широкому внедрению в промышленном производстве. Однако попытки решения данной проблемы сталкиваются с рядом существенных ограничений. Например, популярными компонентами для повышения эксплуатационных свойств алюминиевых сплавов являются малые добавки редкоземельных и переходных металлов (Sc, Zr, Y, Mo, V, Er и т.д.), которые в результате распада пересыщенного алюминиевого твердого раствора участвуют в образовании упрочняющих нано дисперсоидов. Однако проблема использования данных малых добавок в Al-Cu сплавах связана со сложностью совмещения температурных режимов гетерогенизационного отжига (обычно в интервале 350-450 °С) с режимом упрочняющей термической обработки, который включает высокотемпературный нагрев (обычно при температурах 500-540 °С) для гомогенизации или обработки на твердый раствор, последующую закалку и низкотемпературное старение (обычно при температурах до 200 °С). Серебро (Ag) – другая добавка, влияние которой на свойства Al-Cu сплавов последние несколько десятилетий также активно изучается. Однако существенный эффект от введения данной добавки наблюдается при относительно высоких концентрациях до 1 масс.%, что по очевидным причинам накладывает значительные ограничения на широкое промышленное использование таких сплавов, легированных драгоценным металлом.

Другую группу малых добавок в сплавах на основе Al-Cu составляют легкоплавкие металлы Cd, In, Bi, Sn, которые, как показано во множестве источников, способствуют значительному повышению эффекта дисперсионного твердения. Так, в составе американского сплава 2021 присутствует до 0,15 масс.% Cd (отечественный аналог - сплав 01205). Несмотря на удачное сочетание механических свойств, высокая токсичность кадмия практически полностью исключает возможность широкого применения сплавов данной группы в промышленности. Однако эффективной заменой кадмия может стать добавка олова Sn или In. Олово обладает схожим с кадмием эффектом на упрочнение Al-Cu сплавов, при этом данный легкоплавкий металл не токсичен в производстве как

кадмий и значительно дешевле серебра, кроме того, олово может также присутствовать во вторичном сырье. Несмотря на перечисленные достоинства и более чем полувековую историю изучения влияния малых добавок легкоплавких металлов на структуру и свойства Al-Cu сплавов, промышленных литейных и деформируемых сплавов с оловом или индием не существует, как и не существует научной базы для их разработки.

Отдельной группой материалов являются алюмо-матричные композиты, которые могут быть получены, например, путем замешивания в алюминий (или легированную алюминиевую матрицу) армирующих частиц, обладающих высокой прочностью и/или жаропрочностью. Несмотря на то, что в результате могут быть получены композиции с уникальным сочетанием свойств, данные технологии требуют специального оборудования и материалов, что затрудняет их серийное производство и обуславливает высокую стоимость по сравнению с обычными сплавами. С точки зрения последнего обстоятельства более перспективным представляется подход по разработке естественных алюмо-матричных композиционных материалов, структура которых состоит из тонко дифференцированных интерметаллидных фаз эвтектического происхождения, равномерно распределенных в алюминиевой матрице. Наиболее широко используемой в промышленности эвтектической системой является Al-Si, потенциал применения которой в настоящее время практически исчерпан. Среди альтернативных эвтектических систем исследователями со всего мира активно изучаются сплавы на базе Al-Ni, Al-Fe, Al-РЗМ (РЗМ - редкоземельные металлы: Y, Ce, La, Nd, Sm, Er и т.д.). Несмотря на то, что для сплавов на основе данных систем сообщается о возможности получения относительно удачного сочетания прочности, жаропрочности, пластичности и технологичности при литье и деформации, следует констатировать, что в силу высокой стоимости РЗМ и Ni, относительно высокой плотности всех перечисленных добавок в сравнении с алюминием, а также сложного влияния (чаще всего негативного) на коррозионные свойства, широкого распространения такие сплавы не нашли. Кроме того, следует констатировать, что другим недостатком для данных сплавов является невысокая прочность при комнатной температуре. Увеличение доли эвтектики приводит к характерному хрупкому разрушению. Решением данной проблемы может явиться переход к тройным и более сложным системам легирования, обеспечивающим кристаллизацию более дисперсной эвтектики.

Альтернативным всем перечисленным выше эвтектикообразующим элементам может явиться добавка кальция Ca. Кальций широко используется в металлургическом производстве и является дешевым и доступным металлом. Растворимость кальция в алюминии очень мала, то есть по этому признаку система Al-Ca близка к системам с Ni, Fe и РЗМ. Однако в отличие от последних объемная доля эвтектической фазы (Al_4Ca) почти в 3 раза выше, а сама эта фаза обладает пониженной плотностью ($\sim 2,4 \text{ г/см}^3$). Таким образом, представляется перспективным использование добавки кальция взамен или совместно с перечисленными выше основными эвтектикообразующими элементами Ni, РЗМ, Fe для конструирования новой группы высокотехнологичных материалов, совмещающих алюминиевую матрицу и тонко дифференцированную эвтектику, которая обеспечивает достижение сбалансированного сочетания механических и технологических свойств.

Актуальным является также решение проблемы совмещения алюминиевой матрицы Al-Cu с эвтектической структурой. Действительно, наиболее жаропрочными среди алюминиевых сплавов являются сплавы типа АК4 (американский аналог сплав 2618), совмещающие алюминиевую матрицу Al-Cu-Mg и эвтектику на базе Al-Ni-Fe(-Cu). Сплавы ранее использовались для изготовления авиационных газотурбинных компрессорных двигателей, а также в обшивке фюзеляжа, наружной обшивке двигателей, крыльев и т.д. Однако, несмотря на то, что нерастворимая эвтектическая составляющая в этих сплавах играет важную роль при стабилизации структуры сплавов при повышенных температурах (свыше 250 °С), контролируя размер зерна, они вытесняются сплавами типа 2214 (на базе Al-Cu-Mn(-Mg), отечественный аналог сплав типа АК8) или 2219 (отечественный аналог сплав 01201), в которых доля эвтектики гораздо меньше, однако матрица более термически стабильная. Другим недостатком сплавов типа АК4 является необходимость легирования дорогостоящим никелем. Однако переход к термически упрочняемым сплавам на основе принципиально новой системы Al-Cu-Sn, позволяющей совместить алюминиевую матрицу Al-Cu и эвтектическую структуру, образованную легкой и дешевой добавкой кальция, позволил бы в значительной степени преодолеть перечисленные ограничения марочных сплавов.

В результате выполненных работ и полученных результатов в настоящей диссертационной работе впервые научно обоснована возможность конструирования новой группы высокотехнологичных алюминиевых сплавов, содержащих в качестве основной легирующей добавки эвтектикообразующий элемент кальций, совмещенный в том числе с Al-Cu матрицей, склонной к высокому дисперсионному твердению. На основе полученных результатов предложена новая группа термически упрочняемых сплавов на основе Al-Cu-Sn, альтернативная сплавам типа АК4, разработанным во второй половине XX века. Кроме того, для эффекта влияния малой добавки олова на повышенное упрочнение Al-Cu сплавов уточнены микромеханизмы данного явления и впервые предложено использование Sn в составе новых промышленно применимых литейных и деформируемых сплавов с превосходящим уровнем прочностных свойств в сравнении с марочными аналогами.

Цель работы

Обоснование возможности повышения прочности после термической обработки литейных и деформируемых сплавов с Al-Cu матрицей, содержащих малые добавки Sn или In; изучение строения новых кальцийсодержащих эвтектических систем, включающих Ni и РЗМ, для обоснования возможности конструирования на их основе новых термически неупрочняемых высокотехнологичных алюмо-матричных композиционных материалов, а также обоснование возможности совмещения Al-Cu матрицы, склонной к термическому упрочнению, с эвтектической структурой, образованной кальцием.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **основные задачи**:

1. С использованием расчетно-экспериментальных методов изучить влияние малых добавок легкоплавких металлов (Sn, In) на структуру и фазовый состав литейных и

деформируемых сплавов на основе базовых систем Al-Cu и Al-Si-Cu в процессе их кристаллизации и последующей термической/термомеханической обработки.

2. Изучить влияние малых добавок Sn и In на физико-механические свойства сплавов на основе базовых систем Al-Cu и Al-Si-Cu, подвергнутых дисперсионному упрочнению.

3. С использованием прецизионных методов анализа получить количественные данные о влиянии малых добавок (Sn, In) на структуру продуктов старения литейных и деформируемых сплавов на основе систем Al-Cu и Al-Si-Cu, включая данные по химическому и фазовому составу, а также плотности распределения упрочняющих частиц на различных этапах старения. По совокупности полученных данных предложить микромеханизм влияния малых добавок легкоплавких металлов Sn и In на эффект повышенного упрочнения при старении сплавов изученных систем.

4. Обосновать химический состав новых литейных и деформируемых алюминиевых сплавов, обладающих повышенным уровнем механических свойств в сравнении с промышленными аналогами.

5. Изучить влияние эвтектикообразующих элементов, включающих PЗМ (La) и Ni, на фазовые равновесия в соответствующих системах, содержащих Ca, включая построение фазовых диаграмм в области алюминиевого угла с целью обоснования возможности конструирования на их основе новых высокотехнологичных естественных алюмоматричных композиционных материалов. Для наиболее перспективных композиций выплавить слитки с применением промышленного оборудования.

6. Проанализировать возможность получения деформированных полуфабрикатов для перспективных кальцийсодержащих сплавов, как с использованием промышленных методов обработки металлов давлением, включающих продольную или радиально-сдвиговую прокатку, а также волочение, так и методом интенсивной пластической деформации.

7. Провести анализ строения ранее неизученной тройной Al-Cu-Ca и четверной Al-Cu-Ca-Si систем в области алюминиевого угла с целью обоснования возможности конструирования на их основе новых литейных и деформируемых термически упрочняемых алюминиевых сплавов, совмещающих Al-Cu матрицу, склонную к дисперсионному твердению, и эвтектическую составляющую, образованную Ca, Cu, Si.

Научная новизна

1. Изучено влияние малой добавки олова и индия на фазовый состав, структуру и упрочнение литейных и деформируемых сплавов с Al-Cu матрицей и уточнены микромеханизмы данного явления.

2. Показано, что малая добавка олова или индия (в количестве не более ~0,1 масс.%) ингибирует процессы естественного старения закаленных сплавов и напротив катализируют процессы распада алюминиевого твердого раствора во время искусственного старения, делая его более интенсивным и полным как для литых, так и для деформируемых образцов. Пиковая твердость достигается за более короткое время старения и может превосходить пиковую твердость сплавов без малых добавок на десятки процентов (в зависимости от конкретной концентрации меди в растворе).

3. Показано, что повышенный эффект дисперсионного твердения в сплавах с малыми добавками обусловлен глубоким модифицированием структуры продуктов старения, представленных частицами метастабильной θ' -фазы и сопутствующих им наночастиц, насыщенных Sn или In.
4. Выявлена высокая растворимость кремния в θ' -фазе, составляющая 2,2-2,8 ат.% Si. Кроме того, установлена заметная растворимость Sn в частицах θ' -фазы. Концентрация Sn в частицах θ' -фазы колеблется от $0,05 \pm 0,02$ до $0,20 \pm 0,02$ ат.%, при этом для большинства выделений средняя концентрация олова составляет 0,05-0,10 ат.%.
5. На примере модельных деформируемых сплавов на основе композиции Al-5 масс.% Cu показано, что для достижения эффекта повышенного упрочнения при старении концентрация олова должна быть не менее 0,025 масс.% ($5,4 \cdot 10^{-3}$ ат.%), что обусловлено растворимостью атомов Sn в θ' -фазе в количестве 0,05-0,2 ат.% при среднем значении 0,1 ат.% ($\sim 0,3$ масс.%) для большинства выделений.
6. Обоснована возможность конструирования новой группы высокотехнологичных алюминиевых сплавов, содержащих в качестве основной легирующей добавки кальций и другие эвтектикообразующий элементы Ni, La и Fe. Для достижения более высокой прочности после термической обработки эвтектика, образованная кальцием, была совмещена с Al-Cu матрицей, склонной к высокому дисперсионному твердению.
7. Предложено строение ранее неизученной тройной системы Al-Ca-La в области алюминиевого угла. Показано, что соединения $Al_4(Ca,La)$ и $Al_{11}(La,Ca)_3$, представляющие собой твердые растворы на базе соединений Al_4Ca и $Al_{11}La_3$, и обладающие широкой областью гомогенности, могут находиться в равновесии с алюминиевым твердым раствором (Al), и включены в одно нонвариантное эвтектическое превращение $L \rightarrow Al + Al_4(Ca,La) + Al_{11}(La,Ca)_3$ в рассматриваемой части системы.
8. Предложено строение ранее неизученной четверной системы Al-(2-4)масс.%Ca-Ni-La в области алюминиевого угла. Показано, что соединения $Al_4(Ca,La)$ и $Al_{11}(La,Ca)_3$, а также тройное соединение Al_9CaNi находятся в равновесии с алюминиевым твердым раствором (Al) в перспективных доэвтектических сплавах Al-Ca. Выявленные фазовые равновесия предполагают наличие в рассматриваемой части диаграммы двух нонвариантных превращений: перитектического $L + Al_3Ni \rightarrow Al_9CaNi + Al_{11}(La,Ca)_3$ и эвтектического $L \rightarrow Al_4(Ca,La) + Al_9CaNi + Al_{11}(La,Ca)_3$.
9. Определена кристаллическая структура ранее не описанного интерметаллидного соединения $Al_{10}CaFe_2$. Получены данные о положении атомов и симметрии элементарной ячейки, соответствующие орторомбической пространственной группе (Cmcm) и структурному типу $YbFe_2Al_{10}$, а также определены параметры решетки $a = 9,024 \text{ \AA}$, $b = 10,200 \text{ \AA}$, $c = 9,062 \text{ \AA}$.
10. Предложено строение ранее неизученной тройной системы Al-Ca-Cu в области алюминиевого угла. Показано, что алюминиевый твердый раствор (Al) может находиться в равновесии с четырьмя интерметаллидными фазами: $(Al,Cu)_4Ca$, $Al_{27}Ca_3Cu_7$, Al_8CaCu_4 и Al_2Cu , из которых первые три описаны впервые. Определены параметры кристаллических решеток, химический состав, плотность, микротвердость и КТР соответствующих соединений $(Al,Cu)_4Ca$, $Al_{27}Ca_3Cu_7$ и Al_8CaCu_4 .

11. Предложено строение ранее неизученной четверной системы Al-Ca-Cu-Si в области алюминиевого угла. Показано наличие в равновесии ранее неопisanного четверного соединения, идентифицированного как стехиометрическое соединение $Al_2CaSiCu$ с тетрагональной структурой. Определены параметры кристаллической решетки, плотность и микротвердость данного соединения.

12. Для новых сплавов на базе системы Al-5%Cu-(0,8-1,4)%Ca-(1,4-1,6)%Si, полученных в виде отливок и деформированных полуфабрикатов, установлена высокая склонность к дисперсионному твердению, не уступающая классическим сплавам на базе систем Al-Cu и Al-Si-Cu. При этом показано, что для достижения заметного упрочнения при старении содержание кремния должно быть как минимум в 1,1-1,4 раза выше, чем кальция.

Практическая значимость

1. Предложен литейный сплав на основе системы Al-Cu-Si, содержащий малую добавку олова (пат. РФ 2754418), который позволяет после ускоренной термообработки получить высокие механические свойства: сопротивление на разрыв (σ_B) не менее 400 МПа, предел текучести ($\sigma_{0,2}$) не менее 325 МПа, относительное удлинение (δ) - не менее 3 %.

2. Предложен высокопрочный деформируемый сплав на основе системы Al-Cu-Mn, содержащий малую добавку олова (№ регистрации заявки на патент 2024112439), который позволяет после термообработки получить высокие механические свойства: σ_B не менее 480 МПа, $\sigma_{0,2}$ не менее 410 МПа, δ не менее 9,5 %.

3. Разработан способ получения слитков из алюмо-матричного композиционного сплава (патент RU 2697683 C1 от 16.08.2019), а также способ получения деформированных полуфабрикатов из алюминиево-кальциевого композиционного сплава (патента: RU 2716566 C1 от 12.03.2020). Разработана технологическая инструкция №ТИ 11.2072.2017-T1 на плавку и литье алюминиево-кальциевых сплавов, упрочняемых наночастицами фазы $L1_2$, включая рекомендации по применению шихтовых материалов, а также регламент № 11.2072.2017-P1 на изготовление экспериментальных партий образцов в виде слитков из перспективных алюминиево-кальциевых сплавов на промышленном оборудовании.

4. Показана высокая перспективность системы Al-Ca-Mg для конструирования на ее основе новых алюмо-матричных композиционных материалов, которые могут стать альтернативой промышленным деформируемым сплавам 5000 серии, существенно превосходя последних по уровню прочностных свойств при высокой технологичности в процессе деформационной обработки. Сплавы на основе системы легирования Al-Ca-Mg-Mn-Zr (без и с дополнительным легированием 0,2 масс. % Sc) в состоянии после отжига на воздухе при температуре 400 °С в течение 3 ч в условиях ООО «Авиаль» в виде слитков были использованы для получения присадочной сварочной проволоки диаметром 2,0 мм, предназначенной для сварки плавлением.

5. Предложен высокопрочный деформируемый сплав на основе системы Al-Cu-Ca, (№ регистрации заявки на патент 2024112437), который позволяет после термообработки получить высокие механические свойства: σ_B не на разрыв (σ_B) не менее 430 МПа, предел текучести ($\sigma_{0,2}$) не менее 290 МПа, относительное удлинение (δ) - не менее 10,0 %. Сплав может быть использован при производстве высокопрочных деформированных

полуфабрикатов в виде катаных плит и листов, поковок и прессованных прутков. Кроме того, для термически неупрочняемого экспериментального сплава на базе Al–Cu–Ca–Mn–Zr была изготовлена опытная партия металлопорошковой композиции методом газовой атомизации (с выделением фракции 20-63 мкм), предназначенная для получения тестовых образцов методом селективного лазерного плавления для проведения механических и структурных исследований.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты анализа влияния малых добавок легкоплавких металлов Sn и In на эффект дисперсионного твердения в литейных и деформируемых сплавах с Al-Cu матрицей (сплавы на основе Al-Si-Cu и Al-Cu(-Mn)), выявившие как каталитический эффект малых добавок на процесс распада алюминиевого твердого раствора (Al) при искусственном старении, так и возможность достижения пикового упрочнения, которое может превосходить аналогичный показатель сплавов без малых добавок на десятки процентов (в зависимости от конкретной концентрации меди в сплаве и температуры старения).
2. Результаты анализа микромеханизмов влияния малых добавок Sn и In на эффект дисперсионного твердения, выявившие, что вначале процесса старения наночастицы In или Sn-содержащей фазы могут служить эффективными подложками для зародышеобразования θ' -фазы, однако в процессе продолжающегося старения по крайней мере половина выделений θ' -фазы, обеспечивающих наблюдаемое высокое упрочнение, должна образоваться независимо, подтверждением чему является их более высокая плотность распределения (в сравнении с наночастицы In или Sn-содержащей фазы) и наличие заметной растворимости атомов легкоплавкой добавки в θ' -фазе.
3. Результаты, обосновывающие возможность применения малой добавки Sn для конструирования новых литейных и деформируемых алюминиевых сплавов с Al-Cu матрицей, обладающих превосходящим уровнем механических свойств в сравнении с промышленными аналогами.
4. Экспериментальные результаты, демонстрирующие высокую технологичность новых алюмо-матричных кальцийсодержащих композиционных материалов на базе многокомпонентных систем Al-Ca(-Fe, Si, Ni, PЗМ, Mn, Zr, Sc) при получении из них изделий с применением различных технологических процессов, включающих как литье, так и деформационную обработку слитков с использованием различных методов обработки металлов давлением, включая продольную и радиально-сдвиговую прокатку и волочение.
5. Результаты анализа строения ранее не изученных кальцийсодержащих систем, включая Al-Ca-La, Al-Ca-Fe, Al-Ca-Ni-La, Al-Ca-Cu и Al-Ca-Cu-Si в области алюминиевого угла, выявившие наличие ряда ранее не описанных химических соединений: $Al_4(Ca,La)$, $Al_{10}CaFe_2$, $Al_{11}(La,Ca)_3$, $(Al,Cu)_4Ca$, $Al_{27}Ca_3Cu_7$, Al_8CaCu_4 , $Al_2CaSiCu$, для которых установлена структура кристаллической решетки, а также определены ряд физико-механических свойств.
6. Результаты исследований, обосновывающие возможность использования новой базовой системы Al-5%Cu-Ca-Si для конструирования перспективных экономнолегированных дисперсионно-твердеющих литейных и деформируемых алюминиевых сплавов, не уступающих или превосходящих по сочетанию свойств промышленные аналоги.

Достоверность и обоснованность результатов обеспечивается комплексным подходом при их получении, включающем совмещение и сопоставление данных, полученных как с использованием методов теоретического анализа, включающий термодинамическое моделирование фазовых равновесий, так и передовых аналитических экспериментальных методов, позволяющих проводить анализ структуры материалов вплоть до уровня атомного масштаба. Воспроизводимость полученных результатов неоднократно подтверждалась экспериментально на широком спектре материалов, полученных независимо друг от друга с применением стандартных методов плавки, литья и термической/термомеханической обработки. Экспериментальные данные получены в результате проведения большого количества структурных исследований и механических испытаний, с необходимым для получения достоверных данных количеством измерений и применением специального программного обеспечения для обработки результатов.

Личный вклад автора состоит в формировании как общей концепции работы, так и конкретных целей и задач, а также способов их решения, составления плана расчетно-экспериментальных исследований, анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировании выводов. Представленные в работе результаты получены соискателем при выполнении научно-исследовательских работ в роли руководителя или ответственного исполнителя в период 2017-2024 гг. Основные теоретические положения и научные результаты, являющиеся предметом защиты, получены автором самостоятельно.

Апробация работы. Основные результаты исследований, обобщенные в диссертационном исследовании, доложены и обсуждены на следующих конференциях и симпозиумах: XII Международный конгресс и выставка «Цветные металлы и минералы» (XXVI Конференция Алюминий Сибири) (Красноярск, Россия, 2024), V Международная школа-конференция «Перспективные высокоэнтропийные материалы», (Санкт-Петербург, Россия, 2023), IV International Conference and School "Advanced High Entropy Materials", (Chernogolovka, Russia, 2022), Научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов». (Москва, Россия, 2022), III International Conference and School "Synthesis, Structure, and Properties of High-Entropy Materials", (Ekaterinburg, Russia, 2021), The 5th conference «Magnitogorsk Materials Week» dedicated to the memory of prof. Alexander Zhilyaev, (Магнитогорск, Россия, 2021), ICAA17 2020 WEBcongress; PFAMXXVII - Processing and Fabrication of Advance Materials XXVII, (2019, Jönköping, Sweden); Инновационные технологии в литейном производстве, (Москва, Россия, 2019); Всероссийская научно-техническая конференция «Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и антикоррозионной защиты легких сплавов», (Москва, Россия, 2019), Всероссийская школа-конференция с международным участием «Аддитивные технологии в цифровом производстве. Металлы, сплавы, композиты», (Москва, Россия, 2019); the 16th International Conference on Aluminum Alloys (ICAA), (Montreal, Canada, 2018); the 13th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials (ICSAM 2018), (2018 St. Petersburg, Russia, 2018); the 6th Decennial Conference on Solidification Processing, (Old Windsor, UK, 2017); XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", (Москва, Россия, 2017); Всероссийская молодежная научно-техническая конференция «Фундаментальные и

прикладные исследования в области создания литейных жаропрочных никелевых и интерметаллидных сплавов и высокоэффективных технологий изготовления деталей ГТД» (Москва, Россия, 2017); Int. Conf. METAL2017, (Brno, Czech, 2017).

Научно-технические проекты под руководством автора, в рамках которых получены основные результаты:

1. Грант РФФ 23-79-10147 (2023-2026 гг). Разработка новых термостойких дисперсионно-твердеющих Al-Cu(-Sn) сплавов с иерархической структурой, образованной в результате комплексного легирования дисперсоидо- (Mn, Si, Zr, Sc) и эвтектикообразующими (Ca, Si, Ni, Fe) добавками.

2. Грант РФФ 20-79-10373 (2020-2023 гг). Научные основы создания термостабильных структур высокой дисперсности для повышения прочности и жаропрочности алюминиевых сплавов на базе систем Al-Cu(-Si, Mn, Ca), содержащих микродобавки Sn, Mg, In.

3. Грант РФФ № 18-79-00345 (2018-2020 гг). Создание научных принципов конструирования новых наноструктурированных металломатричных композиционных материалов на основе алюминия, с высокой долей алюминидов Al(Ti, Ca, Ni, Ce(La), Zr).

4. Программа повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров. Проект №П02-2017-2-10 (2018-2020 гг). Разработка композиционных материалов на основе алюминия и титана, упрочненных алюминидами.

5. Грант в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» МИСиС (2022 г). «Изучение структурно-фазовых превращений и физико-механических свойств новых естественных алюмоматричных композиционных сплавов эвтектического типа на базе системы Al-Ca-Cu».

6. Грант в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» МИСиС (2021 г). «Влияние термической и термомеханической обработки на структуру и физико-механические свойства литейных алюминиевых сплавов на базе системы Al-Si-Cu и деформируемого сплава В95».

7. Грант имени Петра Капицы Московского Политеха (2022-2025 гг). Высокотехнологичные алюминиевые сплавы на базе Al-Ca для емкостей хранения и транспортирования жидкого водорода, а также компонент устройства сжижения газа.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав и заключения; изложена на 381 странице машинописного текста, включая приложения, и содержит 181 рисунок, 67 таблицы и список литературы из 412 наименований.

Благодарности. Автор выражает особую благодарность научному консультанту, проф., д.т.н. Белову Николаю Александровичу, за постоянную поддержку и обсуждение результатов. Автор признателен соавторам публикаций, а также членам научной школы «Легкие сплавы» (Н.В. Летягину, В.В. Дорошенко, С.О. Черкасову, Н.А. Наумовой, Н.О. Коротковой) за многолетнюю поддержку, ценные рекомендации, участие в анализе результатов. Также автор признателен коллективу кафедры обработки металлов давлением (А.С. Алещенко, С.П. Галкину, Ю.В. Гамину, А.Н. Кошмину), а также коллегам из НИТУ МИСИС (Т.А. Свиридовой, Ю.О. Красильниковой, М.В. Горшенкову, Ф.О. Миловичу, А.С. Просвирякову, А.В. Коротичкову, В.В. Чеверикину, А.А.

Комиссарову, Н.Ю. Табачковой, И.В. Щетинину, А.А. Токарю), коллегам из Московского политеха (В.В. Овчинникову, А.А. Аксенову, А.Ю. Наливайко), партнерам из АО Завод алюминиевых сплавов (ген. директору А. Г. Цыденову), из АО «СМЗ» (директору по развитию бизнеса и новых технологий А.М. Дрицу), из «НПЦ Магнитной гидродинамики» (директору В.Н. Тимофееву), ООО «Инновационные технологии» (Зам. директору В.В. Равинскому и главному технологу М.Е. Соловьеву).

Автор выражает отдельную благодарность своей Семье и своим Учителям за многолетнюю поддержку.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

ГЛАВА 1. Современное состояние и тенденции мировых разработок медьсодержащих и эвтектических алюминиевых сплавов. В данной главе представлены результаты детального обзора литературных данных, охватывающих период более 85 лет, в области процессов старения и их влияния на свойства Al-Cu сплавов, включающих также малые добавки легкоплавких металлов Cd, Sn, In и т.д. Отмечается высокая эффективность Sn, In и Cd для усиления эффекта дисперсионного твердения в Al-Cu сплавах. Однако несмотря на то, что благотворное воздействие на упрочнение легкоплавких добавок было обнаружено более 70 лет назад, представленные исследования посвящены изучению микромеханизмов данного явления на примере простых модельных сплавов на базе Al-Cu(-Sn, In, Cd), не предназначенных для промышленного применения. Отсутствуют системные исследования как по совместному влиянию малых добавок Sn, In, Cd с традиционными легирующими элементами в сплавах данной группы (например, Mn, Zr, Si и т.д.), так и по влиянию режимов термической и термомеханической обработки на эффект повышенного упрочнения при старении. Несмотря на многочисленные исследования конкретный механизм(ы) влияния перечисленных малых добавок на эффект упрочнения в Al-Cu сплавах все еще остается дискуссионным.

Результаты анализа современных эвтектических алюминиевых сплавов выявили высокую активность исследователей в области конструирования материалов на базе систем Al-X (где X – это Ce, La, Ni, Fe, Y, Pr, Nd и т.д.). Основным недостатком данных сплавов является невысокие прочностные свойства при комнатной температуре. Показано, что переход к тройным системам на основе Al-Ce-(Ni, Cu) позволяет сформировать более тонкую структуру эвтектики (в сравнении с двойными системами) в соответствующих сплавах, проявляющих высокую термостойкость структуры в процессе длительных отжигов. Результаты работ за последние десять лет показывают, что добавка кальция Ca имеет ряд существенных преимуществ перед РЗМ. Система Al-Ca перспективна для разработки легких, термически неупрочняемых литейных и деформируемых алюминиевых сплавов нового поколения с высокой толерантностью к содержанию примесей железа и кремния. Отличительной особенностью этой эвтектики является то, что доля второй фазы Al_4Ca превышает 30 об.%, что в три раза больше, чем в эвтектике Al-Si. Для конструирования новых сплавов на основе Al-Ca изучено строение ряда систем, включая Al-Ca-Mg-Si, Al-Ca-Ni, Al-Ca-Sc, Al-Ca-Fe-Si и Al-Ca-Zn-Mg.

Среди работ, преследующих цель совмещения Al-Cu матрицы с эвтектической структурой, следует отметить разработки на основе Al-Ce-Cu системы. Предложено строение алюминиевого угла системы Al-Ce-Cu. Отмечается, что доэвтектические сплавы с концентрацией, близкой к квазибинарному разрезу Al-Al₈CeCu₄ и соотношению Cu/Ce около 2, обладают узким интервалом кристаллизации и хорошими литейными свойствами. Недостатком новых сплавов является отсутствие термического упрочнения из-за низкой концентрации Cu в Al.

ГЛАВА 2. Материалы и методы исследований. В данной главе представлено подробное описание характеристик основных и вспомогательных материалов, использованных для приготовления исследуемых сплавов, а также представлено описание основного аналитического и технологического оборудования, использованного в работе. В частности, представлено наименование сырья и его характеристики, использованного для приготовления сплавов. Дана общая характеристика процесса плавки и литья для всех сплавов, включая описание использованного оборудования, а также представлена последовательность технологических операций в процессе плавки и литья сплавов как в лабораторных условиях, так и с применением промышленного оборудования.

Экспериментальные работы по отработке технологии плавки и литья при получении слитка из нового алюминиево-кальциевого сплава велись на промышленном оборудовании - комплексе непрерывного литья алюминиевых и медных сплавов производства фирмы Roland Singer GmbH (Германия). В результате проведенных работ был получен качественный слиток диаметром 150 мм и длиной 750-800 мм, который далее подвергся термомеханической обработке по различным режимам.

Анализ фазового состава и структуры сплавов производился с использованием как расчетных (в программе Thermo-Calc), так и экспериментальных методов. С целью подтверждения расчетных данных в работе определялась температура фазовых превращений методами прямого или дифференциального термического анализа. Для проведения дифференциального термоанализа использовался синхронный термоанализатор Netzsch STA 449 F3.

Контроль структурно-фазовых превращений, происходящих в процессе старения или гетерогенизационного отжига производился при совместном анализе данных изменения удельной электропроводности, полученных с использованием вихревого структуроскопа ВЭ-26НП, и микротвердости, измеренной на приборе METKON DUROLINE MH-6 при нагрузке до 1,0 кг и время выдержки 10 с. Прямые наблюдения изменения микроструктуры производились с использованием методов электронной сканирующей микроскопии на установке TESCAN VEGA 3, укомплектованном энергодисперсионной приставкой-микроанализатором INCA SDD X-MAX производства Oxford Instruments и программным обеспечением (INCA Energy и Aztec соответственно). Для подтверждения полученных с использованием методов СЭМ данных по фазовому составу сплавов, а также для получения количественных данных по кристаллической структуре фазовых составляющих применялся рентгенофазовый анализ, произведенный на дифрактометре ДРОН-4 с использованием CoK α или CuK α -излучения, а полученные спектры обрабатывались при помощи специального программного обеспечения [1].

Тонкая структура сплавов изучалась с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на установке Jeol JEM 1400 или JEM 2100 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением до 200 кВ. Элементный анализ проводили с помощью энергодисперсионной приставки к ПЭМ INCA Energy (Oxford Instruments, Англия). Помимо метода ПЭМ для получения количественных данных о тонкой структуре сплавов применялись методы атомно-зондовой томографии (АЗТ). Методика обеспечивает одновременно пространственное разрешение от 1 до 5 Å и определение химической природы каждого атома с точностью 0,1-0,01 а.е.м. Атомно-зондовые исследования в данной работе проводились на атомно-зондовом томографе АТЛАЗ, расположенном в НИЦ «Курчатовский институт» [2].

Испытания на растяжение для всех образцов проводились на универсальной испытательной машине Instron 5966 или Zwick/Roell Z250 в комплексе с автоматическим датчиком продольной деформации. Механические свойства образцов оценивали по значениям временного сопротивления (σ_b), условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$) и относительного удлинения (δ). Характеристики при испытании на растяжение определяли в соответствии с ГОСТ 1497-84. Скорость испытания составляла 10 мм/мин.

Продольная прокатка проводилась на лабораторном стане ДУО 210×300, и на министане прокатки дуо/кварто – 100/80. Винтовая прокатка проводилась на соответствующих станах трехвалковой прокатки винтовой прокатки 130Т и 100Т. Деформационная обработка проводилась для предварительно подогретых образцов в интервале температур 350-450 °С. Смазка при прокатке не использовалась. Угол подачи (β) и угол раскатки (δ) составляли 20 ° и 10 ° соответственно.

ГЛАВА 3. Влияние малых добавок Sn и In на структуру и свойства литейных алюминиевых сплавов на базе Al-Si-Cu. На начальном этапе теоретический анализ фазовых равновесий в соответствующих системах был проведен с использованием термодинамических расчетов в программе Thermo-Calc (база данных TCAL4). Согласно результатам моделирования добавление в сплавы In или Sn свыше 0,1 масс.% нецелесообразно, так как при превышении этого барьера жидкая фаза, насыщенная легкоплавкой составляющей, будет присутствовать в температурном диапазоне от начала кристаллизации вплоть до температуры кристаллизации, мало отличающейся от температуры кристаллизации легкоплавких добавок.

Объектами экспериментальных исследований служили сплавы, составы которых представлены в табл.3.1.

Таблица 3.1. Химический состав экспериментальных сплавов.

Обозначение	Концентрация элементов, масс.%					
	Al	Cu	Si	Mn	Fe	Sn/In
Al8Si3,5Cu	Баланс	3,42	7,80	0,21	0,22	-
Al8Si3,5Cu0,1Sn	Баланс	3,35	7,90	0,20	0,21	0,11
Al8Si3,5Cu0,1In	Баланс	3,45	8,4	0,25	0,20	/0,12

Структура сплавов с малой добавкой легкоплавкой составляющей отличается наличием хорошо различимых светлых включений олова или индия, обнаруживаемых в контакте с эвтектическими включениями фазы Al_2Cu и $\alpha-Al_{15}(Fe,Mn)_2Si$ (рис.3.1а). Еще

одним отличием является наличие «россыпи» дисперсных включений (выделены белым квадратом на рис. 3.1б) по границам дендритной ячейки. По-видимому, данные включения принадлежат фазам α -Al₁₅(Fe,Mn)₂Si и Al₂Cu, предположительно, образующимся вследствие протекания низкотемпературной эвтектикой реакции. Высокотемпературный отжиг с последующей закалкой приводит к растворению как меди (рис.3.1в), так и большей части олова (или индия), тогда как эвтектические включения фаз Si и α -Al₁₅(Fe,Mn)₂Si проявляют тенденцию к частичной фрагментации. Спектральный анализ показал (табл.3.2), что концентрация меди (и кремния) в алюминии после гомогенизации приближается к равновесным значениям, а концентрация олова в (Al) возрастает достаточно (в сравнении с инструментальной ошибкой измерения), чтобы можно было утверждать о заметной растворимости.

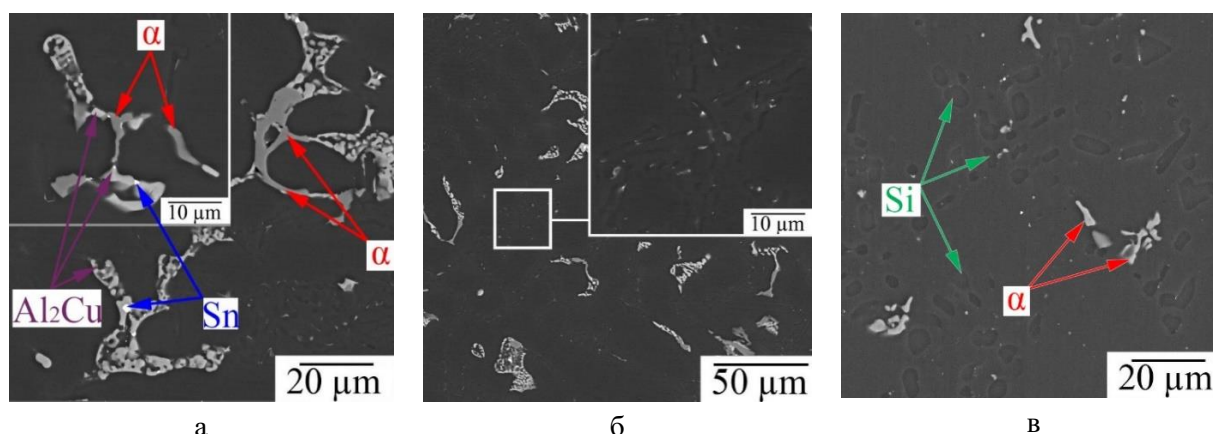


Рис. 3.1. Микроструктура сплава Al8Si3,5Cu0,1Sn в литом состоянии (а, б) и после гомогенизационного отжига (в) [3].

Таблица 3.2. Химический состав (Al), измеренный с помощью МРСА сплавов в различных структурных состояниях [3, 4].

Состояние	Сплав	Фаза	Растворимость элементов в (Al), масс.%			
			Cu	Si	Sn/In	Al
Литое	Al8Si3,5Cu	(Al)	1,1±0,16	1,3±0,11	-	Ост.
	Al8Si3,5Cu0,1Sn	(Al)	1,2±0,17	0,9±0,11	0,03±0,14	Ост.
	Al8Si3,5Cu0,1In	(Al)	0,95±0,17	1,15±0,11	/0,15±0,13	Ост.
Закаленное	Al8Si3,5Cu	(Al)	3,5±0,21	0,76±0,10	-	Ост.
	Al8Si3,5Cu0,1Sn	(Al)	3,3±0,20	0,75±0,10	0,20±0,14	Ост.
	Al8Si3,5Cu0,1In	(Al)	3,57±0,21	0,80±0,10	/0,09±0,13	Ост.

На рис.3.2 представлены сравнительные данные изменения твердости и УЭП на примере сплава с оловом и индием и базового сплава без малой добавки. Из представленных кривых твердости можно видеть существенно более умеренное и медленное повышение в ходе старения твердости базового сплава Al8Si3,5Cu в сравнении со сплавами с малыми добавками. Пиковая твердость базового сплава достигается примерно за 10-12 ч старения и составляет ~110-115 HV, что на 22-27 % выше, чем твердость в закаленном состоянии. В процессе дальнейшей выдержки при 175 °C твердость базового сплава изменяется незначительно. Для сплавов с добавками In и Sn

можно наблюдать существенно более ускоренный процесс упрочнения, а также более высокий максимальный прирост твердости. Действительно, для сплава, содержащего In максимальная твердость в $\sim 140-145$ HV достигается примерно в течение первых двух часов старения. Схожая картина изменения твердости наблюдается и для сплава с оловом. После ускоренного повышения твердости в течение первых 2-4 ч старения до максимального значения, достигающего ~ 135 HV, в течение последующей выдержки наблюдается его ступенчатое снижение.

Как видно из рис. 3.2б, распад (Al) при старении увеличивает электропроводность сплавов. Однако электропроводность оловосодержащего сплава возрастает гораздо быстрее, особенно в первые два часа. Последнее означает более ускоренный процесс распада (Al). Через 4 ч старения, что соответствует максимальной разности твердостей сплавов, разница между их УЭП ($1,54$ МС/м) также близка к своему максимуму, тогда как в состоянии максимального упрочнения (4 ч и 16 ч соответственно) УЭП обоих сплавов равны ($\sim 19,9$ МС/м). Последнее, в свою очередь, означает близкий химический состав (Al).

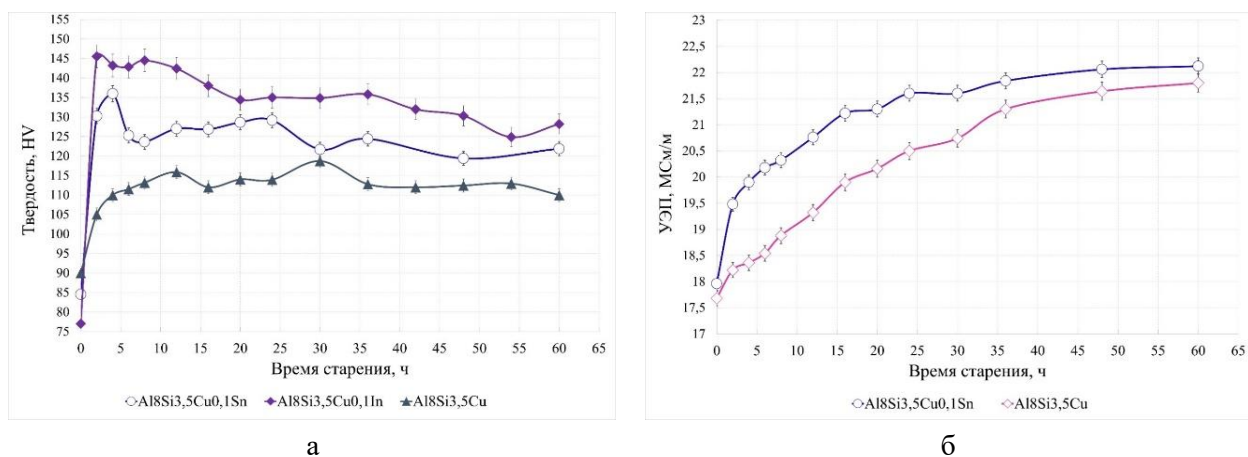


Рис. 3.2. Кинетические кривые твердости по Виккерсу (HV) (а) и удельной электропроводности (УЭП) экспериментальных сплавов, полученные в процессе старения при 175 °С [3, 4].

Анализ влияния малой добавки легкоплавкой составляющей на тонкую структуру в состоянии максимального упрочнения после старения произведен на примере сплава Al8Si3,5Cu0,1Sn в сравнении с базовым сплавом без добавки (рис.3.3а). Анализ для обоих сплавов выявил равномерное распределение выделений дискообразной формы, однако с несравненно более высокой плотностью распределения для сплава с малой добавкой (рис.3.3б, в). Эти выделения имеют характерную пластинчатую морфологию и однозначно идентифицируются как принадлежащие θ' фазе (рис.3.3г). Аналогичная картина наблюдалась и при добавлении индия. Таким образом, следует заключить, что малые добавки легкоплавких элементов приводят к наблюдаемому повышению эффекта упрочнения при старении за счет модифицирования структуры выделений θ' фазы. В наблюдаемой тонкой структуре также обнаруживаются дисперсные сферические наночастицы (отмечены стрелкой на рис.3.3е), связанные с выделениями θ' -фазы (рис.3.3д, е). Подавляющее большинство этих выделений находится на частично когерентной межфазной границе θ' /(Al).

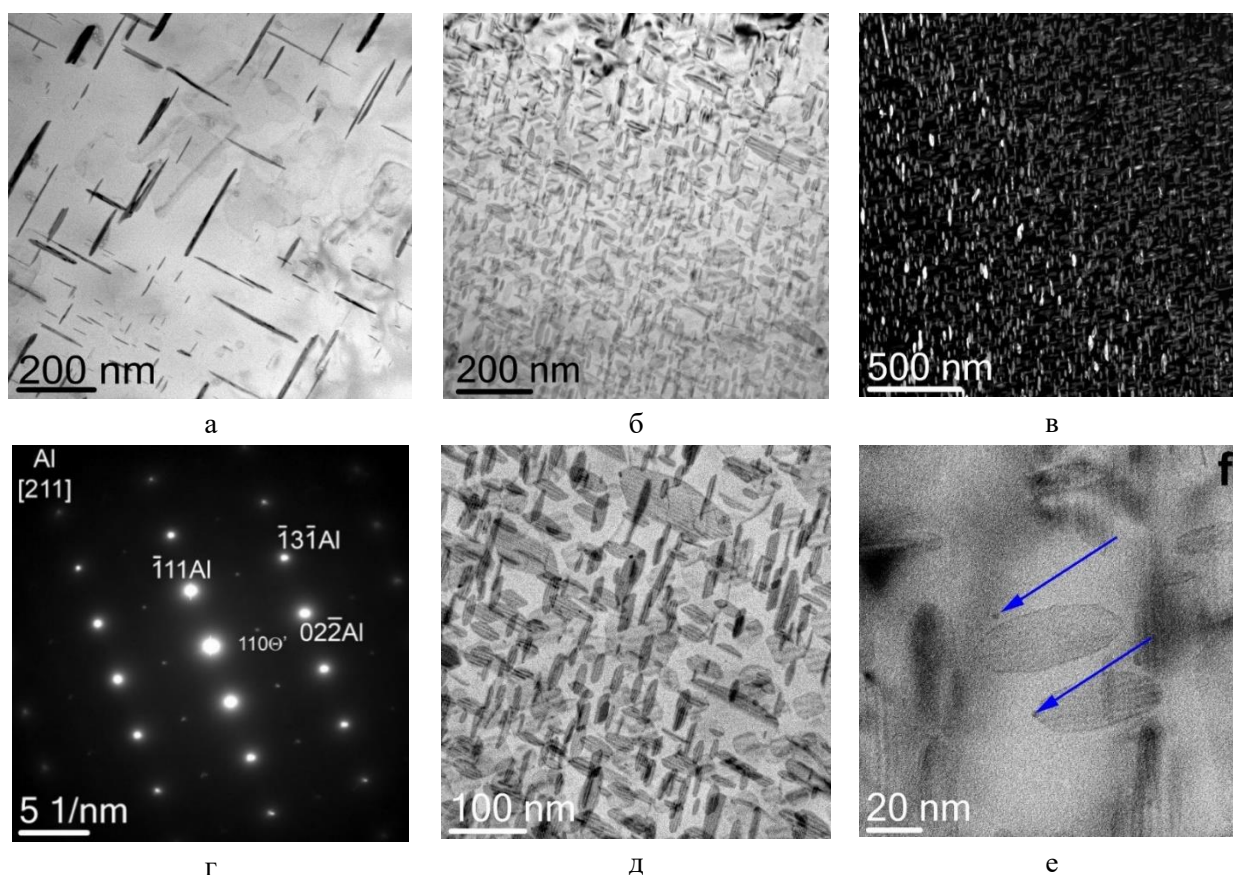


Рис. 3.3. ПЭМ-структура базового сплава $\text{Al}_8\text{Si}_{3,5}\text{Cu}$ (а) и сплава $\text{Al}_8\text{Si}_{3,5}\text{Cu}_{0,1}\text{Sn}$ (б-е) в состоянии максимального упрочнения после старения при $175\text{ }^\circ\text{C}$ [3].

С использованием метода атомно-зондовой томографии (АЗТ) более детальные исследования эволюции структуры продуктов старения были проведены также на примере оловосодержащего $\text{Al}_8\text{Si}_{3,5}\text{Cu}_{0,1}\text{Sn}$ сплава (рис.3.4). Исследования проводились на разных этапах старения при $175\text{ }^\circ\text{C}$, а именно: 0 ч (в закаленном состоянии), 0,2 ч (12 мин), 2 ч (120 мин) и 8 ч (480 мин). Уже после 12 мин старения можно наблюдать появление мельчайших Cu-содержащих выделений, обнаруженных в ассоциации с Sn-содержащими частицами (рис.3.4а, г). Содержание меди в (Al) снижается незначительно, а растворимость олова снижается вдвое (табл. 3.3). Через 2 ч старения структура существенно меняется (рис.3.4б, д). Наблюдается образование большого количества выделений, насыщенных медью, которые можно уверенно отнести к θ' -фазе. Содержание меди в (Al) существенно снижается до нескольких десятых процента (табл. 3.3). Примечательно, что по данным АЗТ даже через 8 ч старения базового сплава без легкоплавкой добавки содержание меди в (Al) примерно в четыре раза выше ($\sim 0,9$ ат.% или $\sim 1,87$ масс.%). Следует отметить, что разница в УЭП обоих сплавов после 8 ч старения (рис.3.2б) составляет $1,44\text{ МС/м}$ ($20,32\text{ МС/м}$ для сплава, содержащего олово, и $18,88\text{ МС/м}$ для сплава, не содержащего олова). Учитывая, что коэффициент снижения электропроводности на 1 масс.% меди в (Al) составляет около $0,8\text{ МС/м}$ [5], то данная разница в УЭП определяет разницу в концентрации меди в (Al) в 1,8 масс.%, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. С увеличением времени старения до 8 ч структура продуктов старения меняется незначительно (рис.3.4в, е).

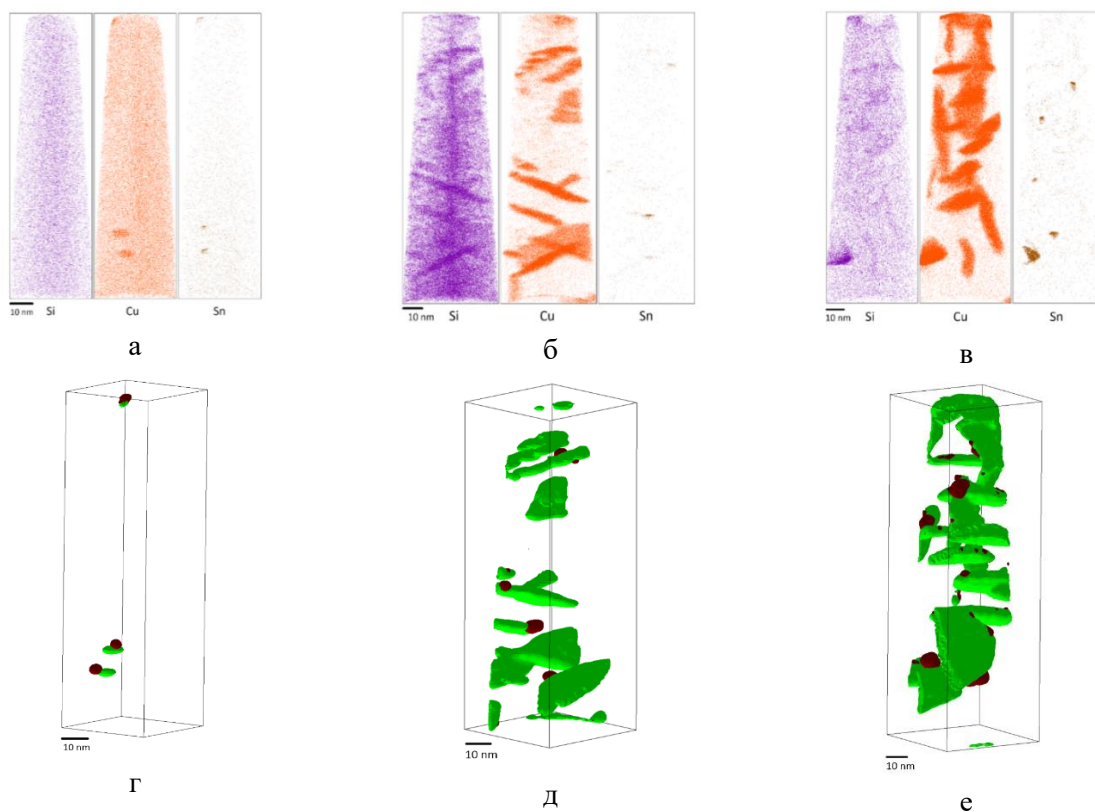


Рис.3.4. Атомные карты распределения элементов (а, б, в) Si, Cu, Sn и (г, д, е) 3D-реконструкция структуры выделений после старения при 175 °С в течение (а, г) 0,2 ч, (б, д) 2 ч и (в, е) 8 ч [3].

Таблица 3.3. Состав (Al) в сплаве Al8Si3,5Cu0,1Sn после старения при 175 °С в течение 0–8 ч (по результатам АЗТ) [3].

Элемент	Химический состав (Al) (ат.%) при разной выдержки, ч.			
	0 ч (закаленный)	0,2 ч (12 мин)	2 ч (120 мин)	8 ч (480 мин)
Cu	1,30 ± 0,03	1,18 ± 0,03	0,18 ± 0,02	0,10 ± 0,03
Si	0,78 ± 0,03	0,74 ± 0,03	0,59 ± 0,02	0,52 ± 0,03
Sn	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01	-	-

Таблица 3.4. Плотность распределения медь- и оловосодержащих выделений, формирующихся в процессе старения сплава Al8Si3,5Cu0,1Sn при 175 °С в течение 0-8 ч (по результатам АЗТ) [3].

Фаза	Плотность распределения частиц, 10 ⁴ мкм ⁻³ , для разного времени выдержки, ч.		
	0,2 ч (12 мин)	2 ч (120 мин)	8 ч (480 мин)
Sn-содержащая	(3 ± 1)	(2,1 ± 0,5)	(2,4 ± 0,5)
θ'	(3 ± 1)	(7,6 ± 0,6)	(8,1 ± 0,4)

Количественный анализ наблюдаемых частиц показал (табл.3.4), что плотность распределения Cu-содержащих выделений после 2-часового старения как минимум в два раза превышает таковую для Sn-содержащих частиц. Последний факт означает, что только часть Cu-содержащих выделений может образоваться при участии включений оловосодержащей фазы, тогда как не менее половины из них должно образоваться

независимо. Увеличение времени старения до 8 ч не приводит к каким-либо существенным изменениям структурных характеристик в сравнении с описанными выше.

Из представленных карт распределения атомов (рис.3.4а-в) ясно видно, что метастабильная θ' -фаза однородно насыщена и кремнием. Из гистограммы распределения элементов в составе медьсодержащих выделений (рис.3.5а), полученная на основе набора данных АЗТ для оловосодержащего сплава через 2 ч старения, можно видеть, что концентрация Si в θ' -фазе варьируется в интервале от 1,6 до 2,8 ат.%, тогда как средняя концентрация Si в (Al) составляет $\sim 0,6$ ат.% (табл. 3.3). Кроме того, полученные данные выявили явные доказательства заметного растворения атомов Sn в выделениях θ' -фазы (рис.3.5б), концентрация которых колеблется от $0,01 \pm 0,01$ до $0,20 \pm 0,01$ ат.%. Увеличение времени выдержки до 8 ч приводит к сильному снижению концентрации Sn в медьсодержащих выделениях, для большинства из которых концентрация Sn не превышает 0,05 ат. %.

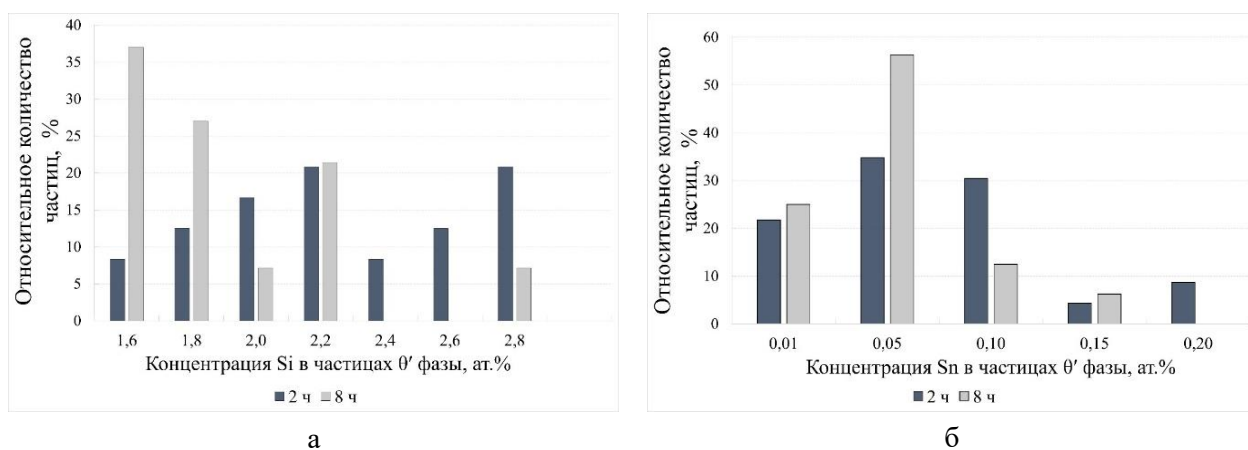


Рис. 3.5. Распределение Si (а) и Sn (б) в ядре θ' -фазы, формирующейся в процессе старения сплава Al8Si3,5Cu0,1Sn при 175 °С в течение 2 и 8 часов [3].

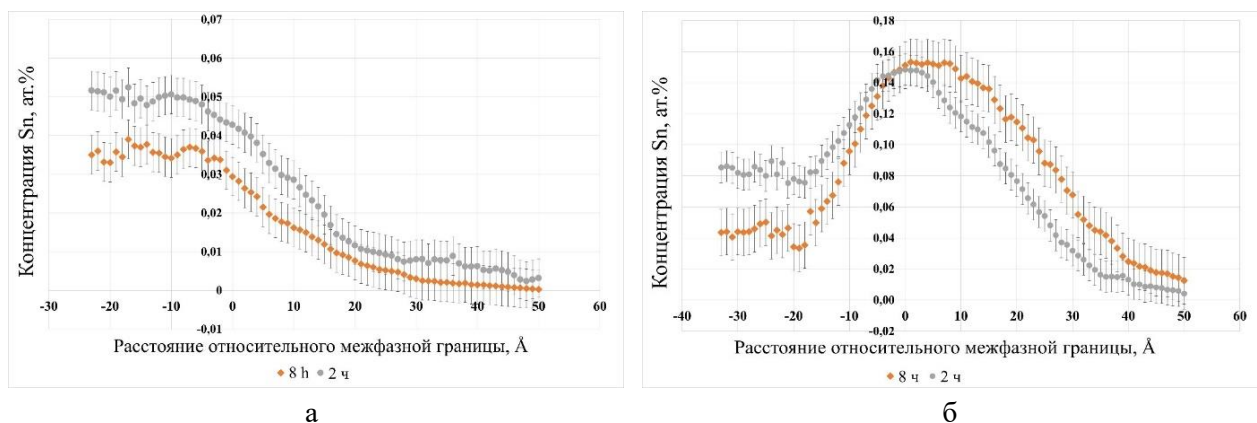


Рис. 3.6. Концентрация Sn в зависимости от расстояния от когерентной (а) и частично когерентной (б) границ раздела θ' /(Al) после старения сплава Al8Si3,5Cu0,1Sn при 175 °С в течение 2 и 8 ч. [3].

С использованием метода проксиграм также изучена возможная сегрегация атомов олова на межфазной когерентной и частично когерентной границе θ' /(Al) (рис.3.6). Анализ проводился для сплава, состаренного при температуре 175°С в течение 2 и 8 часов. Результаты анализа выявили отсутствие сегрегации олова на когерентной границе

раздела фаз $\theta'/(Al)$ (рис. 3.6а). Напротив, на частично когерентной межфазной границе наблюдается некоторая локализация атомов Sn (рис. 3.6б).

Согласно термодинамическим методам, описанным в [6], сегрегация Sn на гетерофазной границе раздела $\theta'/(Al)$ может быть определена количественно с помощью относительного межфазного избытка Гиббса, Γ_{Sn}^{rel} , как следующее выражение:

$$\Gamma_{Sn}^{rel} = \Gamma_{Sn} - \Gamma_{Cu} \frac{c_{Al}^{\alpha} c_{Sn}^{\theta'} - c_{Al}^{\theta'} c_{Sn}^{\alpha}}{c_{Al}^{\alpha} c_{Cu}^{\theta'} - c_{Al}^{\theta'} c_{Cu}^{\alpha}} - \Gamma_{Al} \frac{c_{Sn}^{\alpha} c_{Cu}^{\theta'} - c_{Sn}^{\theta'} c_{Cu}^{\alpha}}{c_{Al}^{\alpha} c_{Cu}^{\theta'} - c_{Al}^{\theta'} c_{Cu}^{\alpha}}$$

где Γ_{Sn}^{rel} - Гиббсовский межфазный избыток Sn относительно Cu и Al; Γ_{Al} , Γ_{Cu} и Γ_{Sn} - Гиббсовский межфазный избыток Al, Cu и Sn соответственно; c_{Sn}^{α} и $c_{Sn}^{\theta'}$ — концентрации Sn в алюминиевой матрице и в θ' -фазе. Γ_i (i-Al, Cu, Sn) определяют с помощью проксиграмных профилей концентрации (рис.3.6).

$$\Gamma_i = \rho \Delta x \sum_{m=1}^q (c_j^m - c_j^k)$$

где ρ - атомная плотность, Δx - расстояние между точками данных концентраций q на проксиграмме, c_j^k - концентрация элемента i в каждой точке данных, $k = \alpha$ на стороне алюминиевой матрицы и $k = \theta'$ на стороне θ' -фазы на гетерофазной границе раздела.

Снижение межфазной энергии, ассоциированное с сегрегацией олова, можно рассчитать, оценивая следующий интеграл [3]:

$$-\frac{1}{k_B T \Gamma_{Sn}^{rel}} \int_{\gamma_{initial}}^{\gamma_{final}} d\gamma = \int_{c_i^{initial}}^{c_i^{final}} \frac{dc_i}{c_i}$$

где $c_i^{initial}$ и c_i^{final} - концентрация Sn в алюминиевой матрице и пиковая концентрация Sn на границе раздела $\theta'/(Al)$, соответственно.

Данные, полученные с использованием перечисленных выше соотношений, показали, что снижение межфазной энергии, вызванное сегрегацией Sn на частично когерентной границе $\theta'/(Al)$ после 2-часового и 8-часового старения при 175 °С, составляет около -12 мДж/м² и -15 мДж/м², что с учетом [7] составляет всего 2,3 и 2,8 %, соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что возможное уменьшение межфазной свободной энергии за счет сегрегации атомов растворенного олова на гетерофазных границах раздела $\theta'/(Al)$ должно оказывать незначительное влияние на наблюдаемое измельчение структуры выделений.

Для экспериментальных сплавов на основе Al-Si-Cu(-Sn,In), содержащих медь в количестве от 1,5 до 3,5 масс.%, получали точенные образцы из специально отлитой заготовки согласно ГОСТ 1583-93 для проведения испытаний на растяжение (рис.3.7) в состоянии максимального упрочнения после старения. По результатам проведенных работ был предложен новый высокопрочный литейный алюминиевый сплав на базе Al-Si-Cu, содержащий малую добавку олова (пат. РФ 2754418), который позволяет после ускоренной термообработки получить высокие механические свойства: сопротивление на

разрыв (σ_B) не менее 400 МПа, предел текучести ($\sigma_{0,2}$) не менее 325 МПа, относительное удлинение (δ) - не менее 3 %.

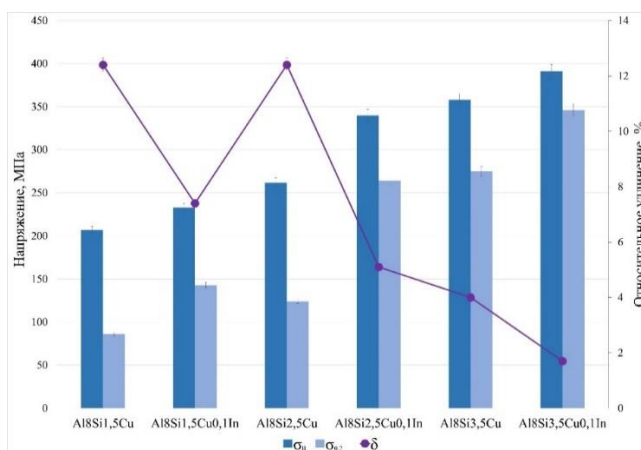


Рис. 3.7. Механические свойства отливок экспериментальных силуминов, подвергнутых старению на максимальную прочность.

ГЛАВА 4. Влияние малых добавок Sn и In на структуру и свойства новых деформируемых алюминиевых сплавов на базе Al-Cu(-Mn). Учитывая высокий практический потенциал микролегирования легкоплавкими элементами Sn и In в настоящей главе проведен анализ их влияния на структуру и свойства деформируемых сплавов на базе Al-Cu(-Mn). Исследования велись для сплавов в широком интервале концентраций меди 1,5-5,0 масс.%. На рис.4.1 представлена микроструктура базового сплава Al-3,5 масс.% Cu (Al3,5Cu) в сравнении со сплавом с малой добавкой Al-3,5 масс.% Cu-0,1 масс.% Sn (Al3,5Cu0,1Sn) в литом состоянии и после гомогенизационного отжига. Из представленных на рис.4.1 результатов можно отметить, что ведение малой добавки обеспечивает заметное модифицирование структуры неравновесной эвтектики, образованной кристаллами θ -фазы. Последние в сплаве с малой добавкой приобретают дисперсное строение и сферическую морфологию (рис.4.1б). После примененного гомогенизационного отжига при 505 °С наблюдается присутствие единичных нерастворенных кристаллов θ -фазы, в контакте с некоторыми из которых также обнаруживаются тонкие каплевидные частицы, насыщенные оловом (рис.4.1в).

Далее изучаемые сплавы подвергались термической или термомеханической обработке по различным режимам. В частности, слитки сплава с оловом Al3,5Cu0,1Sn (аналогично с базовым сплавом Al3,5Cu) подвергался вначале отжигу при 505 °С/8 ч с последующей закалкой в воду. Далее часть слитков после закалки подвергалась старению при 175 °С, тогда как другая часть слитков подвергалась холодной (ХП) или горячей прокатке (ГП) при 400 °С до толщины 2 мм (суммарная степень деформации 80 %). Полученные деформированные образцы подвергались обработке на твердый раствор в процессе отжига при 505 °С/1 ч и последующей закалки в воду. Полученные кинетические кривые изменения твердости и УЭП экспериментальных сплавов представлены на рис.4.2. Их представленных данных следует, что твердость сплава с оловом после закалки для всех исходных образцов заметно ниже, чем для бинарного сплава. Последующее старение сплава с оловом приводит к резкому повышению твердости образцов для всех исходных

структурных состояний с одинаковой скоростью и до одинакового уровня ~ 125 HV, что примерно на 20 % выше, чем пиковая твердость, достигаемая для бинарного сплава Al3,5Cu (рис.4.2а). При этом пиковая твердость достигается не более, чем за 2 ч старения. УЭП всех сплавов ожидаемо снижается после закалки, что связано с растворением меди в (Al). Последующее старение приводит к повышению УЭП (рис.4.2б) у всех образцов (кроме холоднокатанных) с примерно одинаковой скоростью, что указывает на распад (Al) и формирования продуктов старения. Таким образом, по аналогии с рассмотренной выше группой литейных Al-Si-Cu сплавов, на основании всех вышеизложенных наблюдений можно заключить, что малые добавки Sn и In в сплавы Al-Cu катализируют процессы распада (Al) и формирования продуктов старения, делая процесс старения более эффективным независимо от исходного (перед обработкой на твердый раствор и старения) структурного состояния.

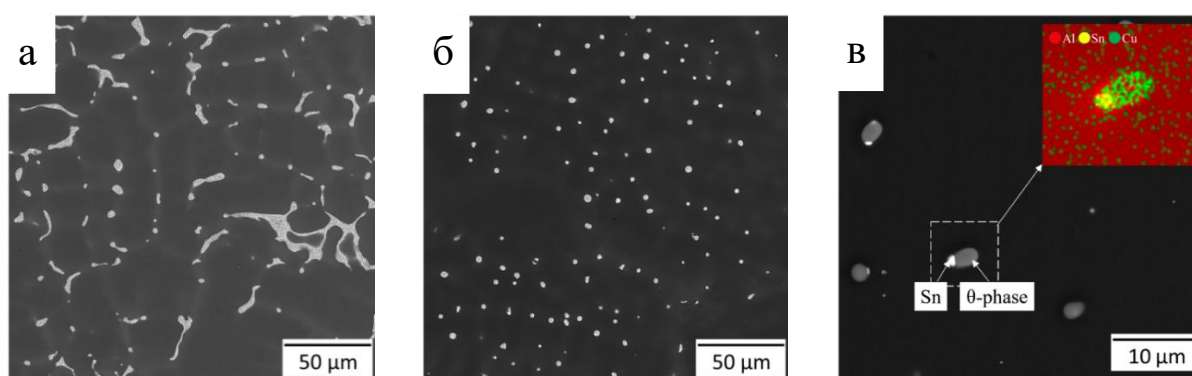


Рис.4.1. Микроструктура сплавов Al3,5Cu (а) и Al3,5Cu0,1Sn (б, в) в литом состоянии (а, б) и после гомогенизационного отжига (в) [8, 9].

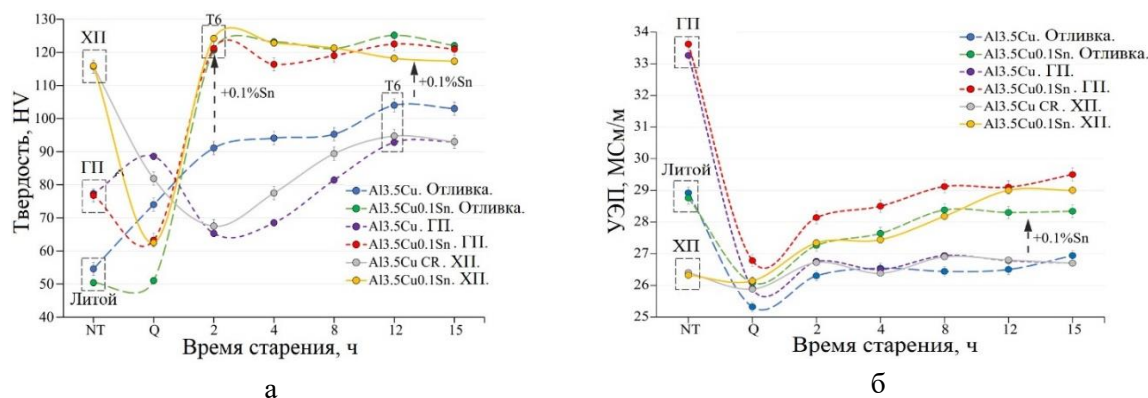


Рисунок 4.2. Зависимость твердости (а) и удельной электропроводности (б) от времени старения при 175 °С сплавов Al3,5Cu и Al3,5Cu0,1Sn в различных структурных состояниях [9]. Буквой Q обозначено состояние после закалки.

Для достижения максимального упрочнения концентрация меди в сплавах должна быть близка к пределу растворимости, то есть на уровне 5-6 масс.%. При этом в литературе до сих пор остается открытым вопрос зависимости эффекта упрочнения от содержания малой добавки легкоплавкой составляющей. Для изучения данного вопроса на примере базового сплава Al-5 масс.% Cu исследовано влияние концентрации олова на эффект упрочнения. Объектами исследований были 7 сплавов, химический состав

которых по данным спектрального анализа отличался следующими концентрациями олова, масс. %: 0, 0,2 (0,2% по шихте), 0,1 (0,1% по шихте), 0,06 (0,05% по шихте), 0,03 (0,025% по шихте), 0,02 (0,0125% по шихте) и <0,01 (0,00625% по шихте). Обозначение сплавов отражают концентрацию в них олова по шихте (рис.4.3). Сплавы получали в виде плоских слитков, которые подвергались гомогенизационному отжигу при 530 °С/10 ч и последующей горячей прокатке при 400 °С с суммарной степенью обжатия 80 %. Полученные листовые образцы толщиной 2 мм подвергались термообработке на твердый раствор при 530 °С в течение 1 ч с последующей закалкой в воду. Далее полученные образцы подвергались старению при 175 °С в течение различного времени выдержки, для которых производилось измерение твердости и УЭП.

Полученные результаты показывают (рис.4.3а), что при содержании в сплаве олово менее 0,02 масс. % эффекта упрочнения от легкоплавкой добавки не наблюдается. Однако, несмотря даже на столь незначительное содержание влияние Sn на кинетику старения все еще остается заметным. Пик твердости достигается через 10 ч для Al5Cu0,02Sn и 14 ч для Al5Cu<0,01Sn, тогда как для базового бинарного сплава Al5Cu требуется 20 ч. Анализ УЭП позволяет оценить как скорость, так и степень распада (Al) (рис. 4.3б). Видно, что скорость увеличения УЭП в начале старения сплавов Al5Cu0,02Sn и Al5Cu<0,01Sn значительно выше, чем для Al5Cu. При непрерывном отжиге электропроводность обоих сплавов возрастает достаточно интенсивно и остается выше, чем у базового бинарного сплава Al5Cu. Увеличение содержания олова до 0,1 масс. % приводит к увеличению УЭП, что подтверждает, что легкоплавкая добавка катализирует более глубокий и, следовательно, более полный распад (Al).

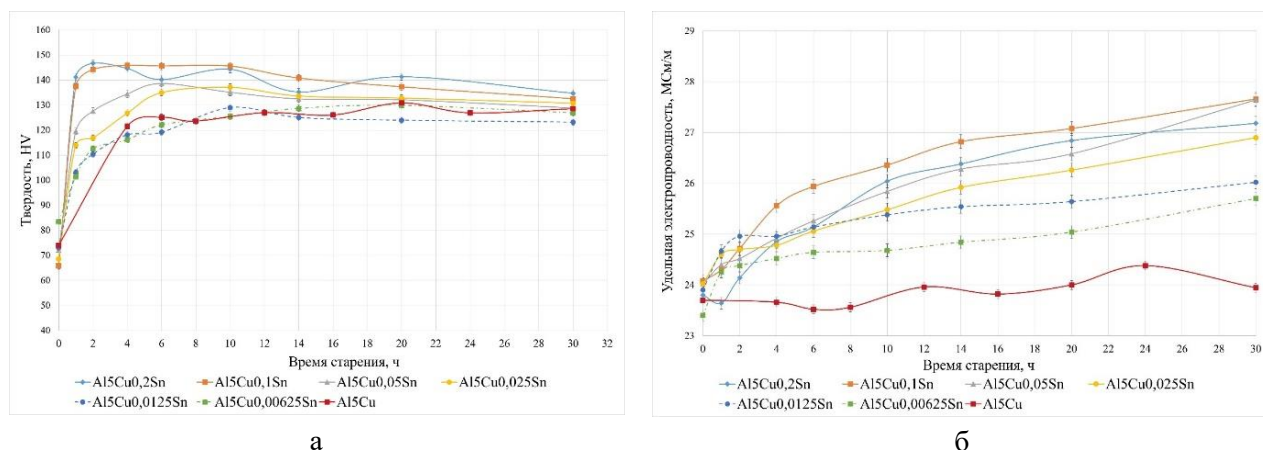


Рис.4.3. (а) Кривые изменения твердости и (б) удельной электропроводности (УЭП) экспериментальных сплавов, полученных при длительном старении при 175 °С (точка «0» обозначает закаленное состояние).

ПЭМ-анализ показал (рис.4.4), что структура выделений сплава Al5Cu<0,01Sn практически такая же, как и у базового сплава Al5Cu, не содержащего олова (рис.4.4а, б). Увеличение содержания олова до 0,1 % приводит к формированию более дисперсных выделений (длиной до 50-60 нм) с гораздо более высокой плотностью распределения (рис.4.4в,г). Во всех сплавах упрочняющие частицы принадлежат θ' фазе (рис.4.4е). При

больших увеличениях (рис.4.4д) можно наблюдать наличие мельчайших округлых частиц (указаны стрелками), обнаруживаемых преимущественно по краям некоторых выделений.

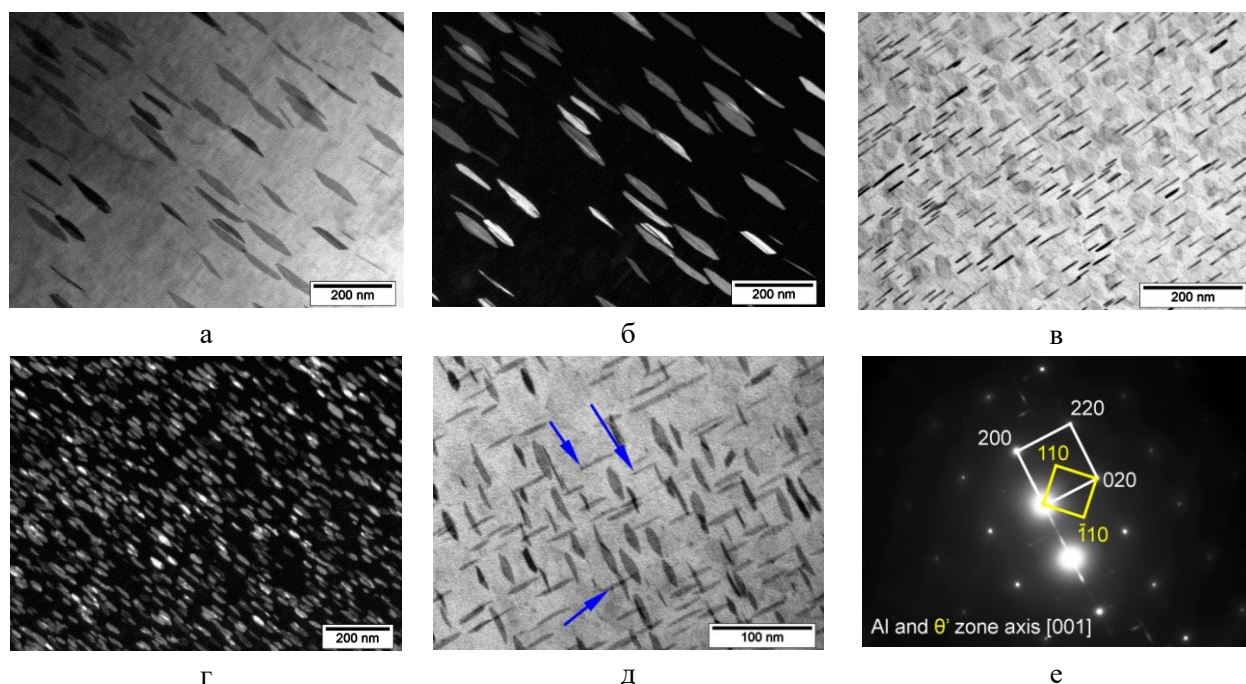


Рис.4.4. ПЭМ-микроструктура экспериментальных сплавов а, б) $\text{Al}_5\text{Cu}<0,01\text{Sn}$ и в, г, д, е) $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,1}\text{Sn}$ в состоянии максимального упрочнения. а, в, д) светлопольные изображения, б, г) темнопольное изображение, е) дифрактограмма, снятая вдоль оси зоны $[001]\text{Al}$.

На примере сплава $\text{Al}_5\text{Cu}_{0,1}\text{Sn}$ в состоянии максимального упрочнения после старения проведен количественный анализ структуры с использованием атомно-зондовой томографии (рис.4.5). Аналогично представленным ранее результатам наблюдаются присутствие двух типов выделений: насыщенные медью частицы θ' -фаза и включения оловосодержащей фазы (рис.4.5а). Однако плотность распределения выделений θ' -фазы в три раза выше, чем для частиц Sn ($3 \cdot 10^4 \text{ мкм}^{-3}$ против $1 \cdot 10^4 \text{ мкм}^{-3}$). Последний факт позволяет утверждать, что предварительное образование оловосодержащих выделений, служащих в качестве эффективной подложки для последующего формирования на них частиц θ' -фазы, не может обеспечить формирование всего наблюдаемого количества частиц θ' -фазы. Более того, полученные данные убедительно свидетельствуют о том, что атомы Sn входят в θ' -фазу, демонстрируя растворимость 0,05-0,2 ат.% при среднем значении 0,1 ат.% (~0,3 масс.%) для большинства выделений (рис.4.5б). С учетом расчетного количества упрочняющей θ' -фазы 8 масс.% и полученных данных по растворимости олова в θ' -фазе следует, что в выделениях θ' -фазы всего должно раствориться не менее 0,024 масс.% Sn, что находится в хорошем соответствии с экспериментально полученными данными по пороговой концентрации олова (~0,03 масс.%), обеспечивающей наблюдаемое повышенное упрочнение при старении. Анализ возможной сегрегации атомов Sn на когерентной и полукogerентной границе раздела $\theta'/(\text{Al})$ не выявил таковой на когерентной границе раздела и незначительную сегрегацию на частично когерентной границе раздела $\theta'/(\text{Al})$. Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что явление модифицирования структуры

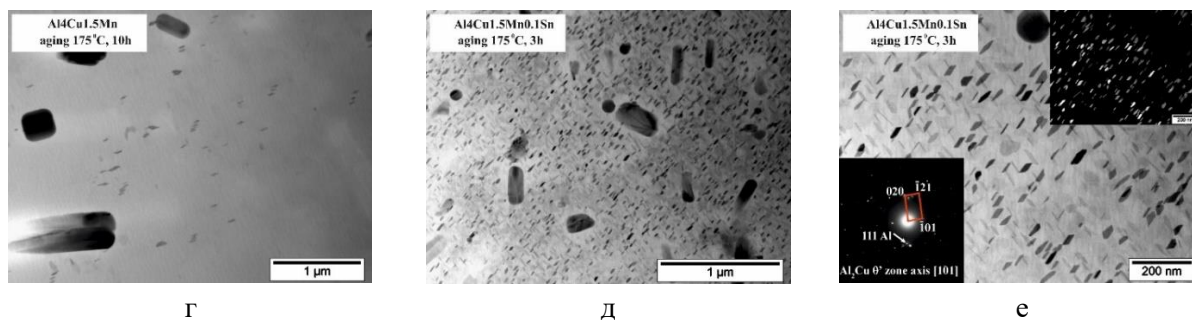
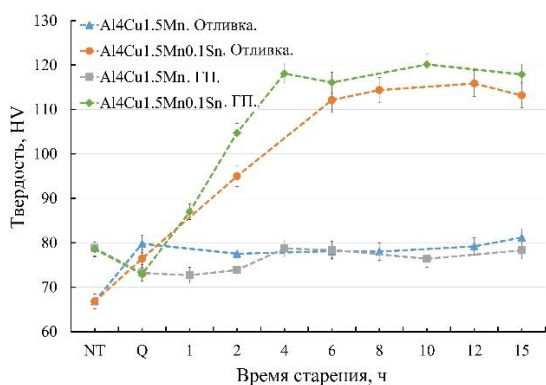


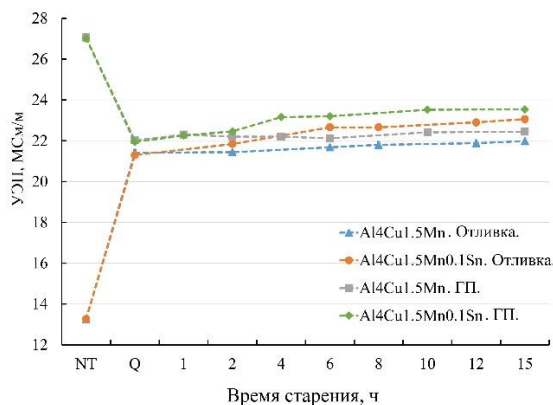
Рис.4.6. ПЭМ-структура сплава Al4Cu1,5Mn0,1Sn после горячей прокатки с обжатием 80 % (а), последующий закалки с температуры 510 °С (б, в) и старения на максимальную твердость сплава Al4Cu1,5Mn (г) и Al4Cu1,5Mn0,1Sn (д, е) [10].

Горячая прокатка при 450 °С модельных сплавов после гомогенизационного отжига при 510 °С приводит к формированию субзеренной структуры (рис.4.6а), стабилизированной частицами дисперсоидов фазы Al₂₀Cu₂Mn₃ (рис.4.6в). После отжига при 510 °С и закалки границы зерен и субзерен больше не наблюдаются, что свидетельствует об интенсивном росте зерен из-за далеко зашедших процессов рекристаллизации (рис.4.6б).

Анализ изменения твердости и УЭП экспериментальных сплавов (рис.4.7а, б), подвергнутых упрочняющей термической обработке как для литых, так и для деформированных образцов подтвердил высокую склонность к упрочнению в процессе старения сплава с оловом в независимости от исходного структурного состояния перед упрочняющей термической обработкой. Анализ тонкой структуры показал, что для сплава без олова (рис.4.6г) в пространстве между относительно крупными дисперсоидами Al₂₀Cu₂Mn₃ можно наблюдать образование редких пластинчатых выделений со средней длиной 70-80 нм и толщиной 7-9 нм. Напротив, для сплава с оловом наблюдается формирование дисперсных выделений θ'-фазы с высокой плотностью распределения (рис.4.6д, е), определяющих повышенные прочностные свойства. Результаты свидетельствуют, что по уровню прочностных свойств новый сплав с оловом значительно превосходит базовый сплав (разница в пределе текучести до 2,5 раз) и практически не уступает промышленному сплаву 2219, который содержит в полтора раза больше меди (рис.4.7в, г).



а



б

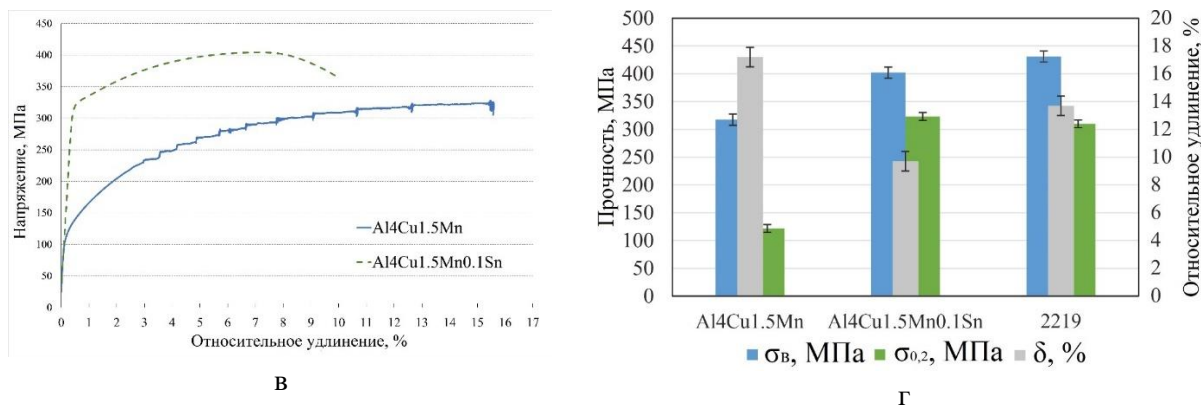


Рис.4.7. Зависимость твердости (а) и электропроводности (б) от времени старения (при 175 °С) экспериментальных сплавов, полученных в виде отливок или деформированных листов (состояние NT), подвергнутых в дальнейшем отжигу при 510 °С в течение 1 ч с последующей закалкой в воду (обозначено Q). Полученные типичные диаграммы растяжения сплавов Al4Cu1,5Mn и Al4Cu1,5Mn0,1Sn (в) и механические свойства горячекатаных листов экспериментальных сплавов в состоянии максимального упрочнения после старения в сравнении с данными для сплава 2219 (Т6) (г) [10].

По результатам проведенных работ предложен новый высокопрочный деформируемый сплав на основе системы Al–Cu–Mn, содержащий малую добавку олова (№ регистрации заявки на патент 2024112439), который позволяет после ускоренной термообработки получить высокие механические свойства: σ_b не менее 480 МПа, $\sigma_{0,2}$ не менее 410 МПа, δ не менее 9,5 %.

ГЛАВА 5. Высокотехнологичные термически неупрочняемые кальцийсодержащие эвтектические сплавы. На комплексе полунепрерывного литья алюминиевых и медных сплавов производства фирмы Roland Singer GmbH (Германия) была проведена отработка технологии получения цилиндрических слитков из нового доэвтектического алюминий-кальциевого сплава Al-4 масс.% Ca-1 масс.% Fe-0,6 масс.% Si-0,2 масс.% Zr-0,1 масс.% Sc (обозначение Al4Ca1Fe0,6Si0,2Zr0,1Sc). В результате был получен цилиндрический слиток диаметром 150 мм. Внешний вид слитка, а также микроструктура в литом состоянии представлена на рис.5.1. Далее полученный сплав был использован для изготовления деформированных полуфабрикатов в виде прокатанных прутков (методом РСП), проволоки и горячекатаных листов. В ходе проведенных исследований новый сплав продемонстрировал высокую технологичность в процессе обработки всеми изученными способами ОМД при достижении удовлетворительного сочетания механических свойств для сплава (предел прочности на растяжение ~275 МПа, предел текучести ~240 МПа и относительное удлинение ~5,0%), не подвергаемого упрочняющей термической обработке.

По результатам проведенных исследований разработан способ получения слитков из алюмоматричного композиционного сплава (патент RU 2697683 C1 от 16.08.2019), а также способ получения деформированных полуфабрикатов из алюминий-кальциевого композиционного сплава (патента: RU 2716566 C1 от 12.03.2020). Кроме того, разработана технологическая инструкция №ТИ 11.2072.2017-Т1 на плавку и литье алюминий-кальциевых сплавов, упрочняемых наночастицами фазы L1₂, включая рекомендации по применению шихтовых материалов, а также регламент № 11.2072.2017-Р1 на

изготовление экспериментальных партий образцов в виде слитков из перспективных алюминий-кальциевых сплавов на промышленном оборудовании.

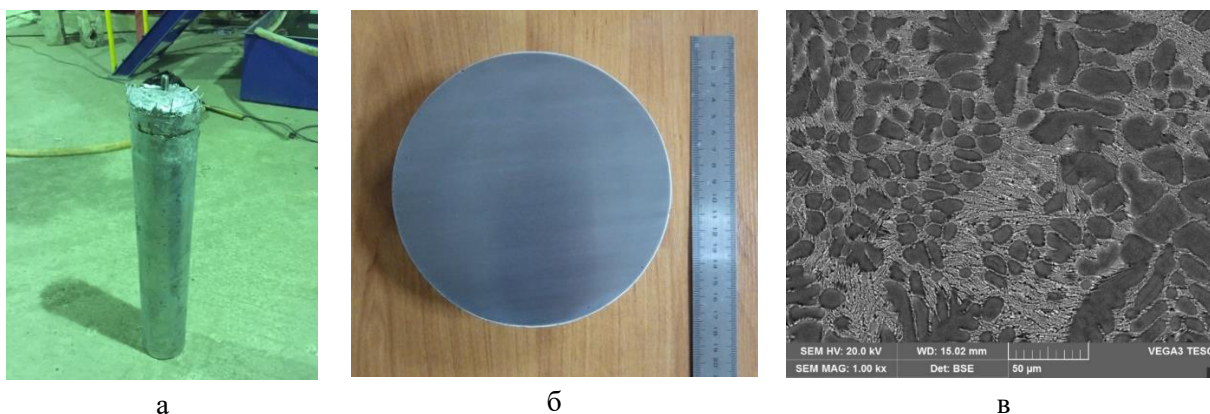


Рис.5.1. а) Внешней вид слитка из сплава $Al_4Ca_1Fe_{0,6}Si_{0,2}Zr_{0,1}Sc$, полученного на промышленной установке, б) темплет из слитка и в) микроструктура слитка.

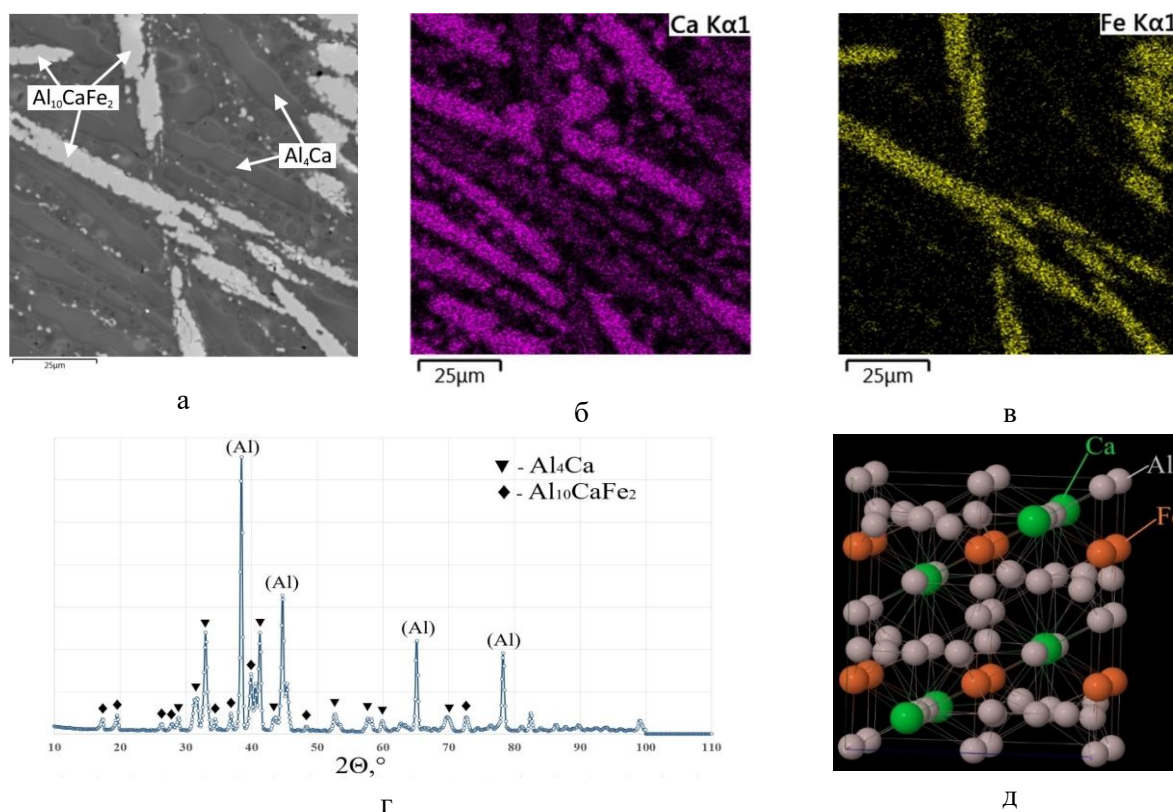


Рис.5.2. (а) Структура СЭМ и поатомное картирование (б, в) сплава Al-10Ca-3Fe после 3-часовой выдержки при 620 °С (выше солидуса): (б) Ca, (в) Fe, рентгеновский спектр сплава Al-10Ca-3Fe (г) и визуализация кристаллической решетки соединения $Al_{10}CaFe_2$ (д) [11].

Отдельной задачей явилось определение кристаллической структуры ранее обнаруженного соединения $Al_{10}CaFe_2$ в базовой системе Al-Ca-Fe, являющейся основой нового сплава. Для этого был проведен рентгеноструктурный анализ специального образца, приготовленного из сплава Al-10Ca-3Fe. Для увеличения доли тройного соединения в структуре сплав нагревали до 620 °С и после 3-часовой выдержки охлаждали в воде, дав возможность кристаллам изучаемой фазы осесть на дно тигля. Как

видно из рис.5.2а, в структуре полученного таким образом образца присутствуют игольчатые кристаллы двух фаз, состав которых, как и ожидалось, соответствует Al_4Ca и $Al_{10}CaFe_2$ (т.е. железо полностью включено в тройное соединение) (рис.5.2б, в). РФА хорошо подтверждает существование обоих соединений (рис.5.2г) и позволяет идентифицировать структуру кристаллической решетки (рис.5.2д) нового соединения $Al_{10}CaFe_2$ (орторомбическая решетка, символ Пирсона оС52/14, параметры решетки, Å: $a=9,024$, $b=10,200$, $c=9,062$).

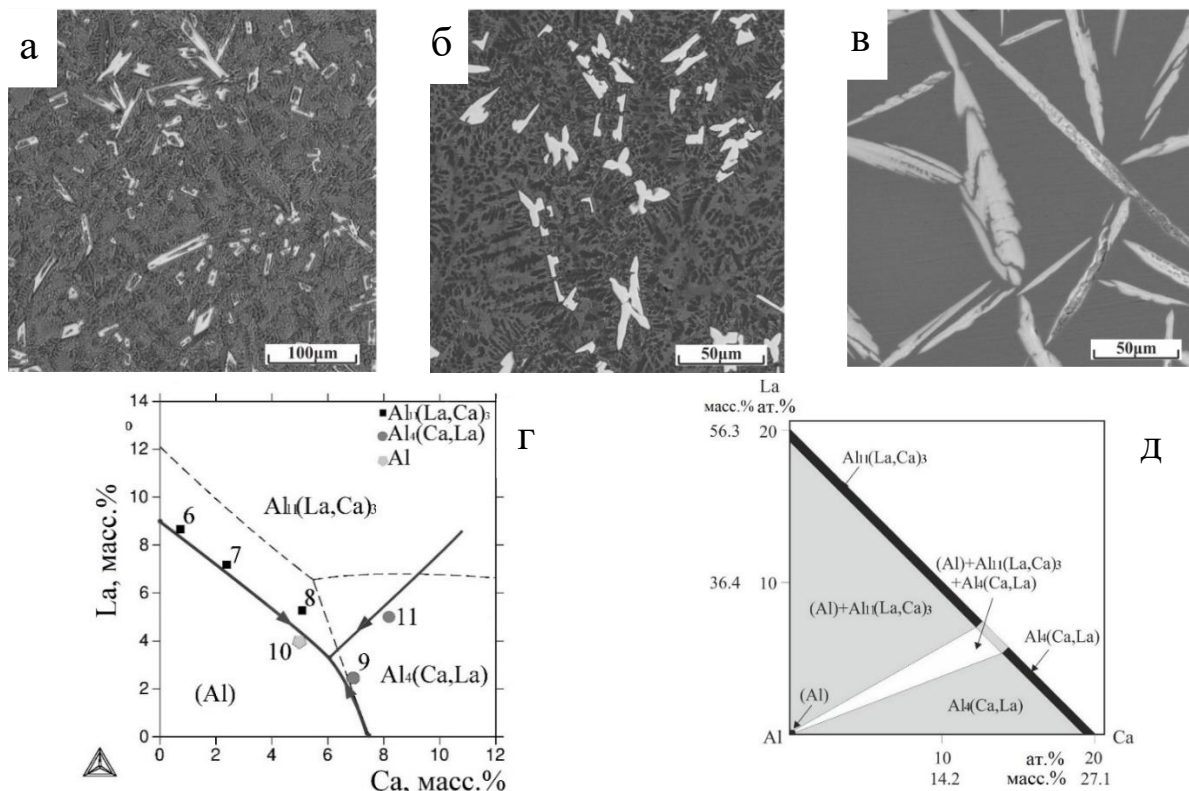


Рис. 5.3. Микроструктура экспериментальных сплавов а) Al-14 масс.% La, б) Al-10,5 масс.% La-3,5 масс.% Ca, в) Al-3,5 масс.% La-10,5 масс.% Ca. Предлагаемое строение фазовой диаграммы Al-Ca-La в области алюминиевого угла: (г) проекция поверхности ликвидус и (д) распределение фазовых областей в твердом состоянии. Пунктирная линия на рисунке 5.3г показывает рассчитанную в программе Thermo-Calc проекцию поверхности ликвидус. На схеме отмечен тип первичных кристаллов, обнаруженный в экспериментальных сплавах [12].

Высокая стоимость и плотность редкоземельных металлов (РЗМ) и никеля обуславливают ограниченность применения таких сплавов. Однако частичная или полная замена никеля и РЗМ кальцием в соответствующих эвтектических системах может способствовать решению обозначенных выше проблем. Для конструирования таких сплавов необходима информация по соответствующим фазовым диаграммам. Для этого на начальном этапе был произведен анализ структуры (рис.5.3а-в) и фазового состава экспериментальных сплавов для построения тройной системы Al-Ca-La (рис.5.3г, д). Согласно полученным данным в тройной системе Al-Ca-La в равновесии с (Al) находятся две фазы $Al_4(Ca,La)$ и $Al_{11}(La,Ca)_3$ (рис.5.3г, д). Проекция поверхности ликвидус тройной системы (рис.5.3г) предложена с учетом строения бинарных систем Al-Ca и Al-La. Соответственно, ожидаемое распределение фазовых областей в твердом состоянии

приведено на рис. 5.3д. Полученные в совокупности данные рентгенофазового анализа по кристаллической структуре обнаруженных соединений и по их химическому составу (табл.5.1) позволяют утверждать о существовании протяженных областей гомогенности твердых растворов на основе соответствующих соединений $Al_4(Ca,La)$ и $Al_{11}(La,Ca)_3$. При этом изменение химического состава данных фаз оказывает существенно влияние как на параметры решетки, так и на физико-механические свойства (табл.5.1).

Таблица 5.1. Данные РФА и МРСА о химическом составе, структуре и свойствах соединений $Al_4(Ca,La)$ и $Al_{11}(La,Ca)_3$ [12].

Фаза	Символ Пирсона	Химический состав, ат.%		Параметры решетки, Å			Плотность, г/см ³	HV
		Ca	La	a	b	c		
$Al_4(Ca,La)$	tI10	20	-	4,37	-	11,28	2,29	178
		16,8	3,2	4,37	-	11,19	2,58	157
		16,3	3,7	4,37	-	11,13	2,59	152
$Al_{11}(La,Ca)_3$	oI28	-	20,5	4,43	13,16	10,13	3,94	404
		6,45	13,55	4,42	13,06	10,15	3,42	391
		13,1	6,9	4,34	13,07	10,35	2,92	350
		13,5	6,5	-	-	-	-	330

Для перспективных сплавов данной системы проведен анализ технологичность при получении изделий стандартными методами металлургических переделов, включающих литье и деформационную обработку. Показано, что сплавы на основе Al-3 масс.%Ca-(0,5-2) масс.%La-1,5масс.%Mn обладают высокой технологичностью при получении изделий различными методами обработки металлов делением. В частности, получали листовой прокат по различным режимам, включающим как горячую, так и холодную прокатку. Установлено, что в процессе горячей деформации формируется субзеренная структура, стабилизированная измельчающимися частицами эвтектической фазы $Al_4(Ca,La)$ (рис.5.4). Показано, что в зависимости от состава сплава и конкретного режима термомеханической обработки может быть достигнут следующий уровень механических свойств на растяжение: предел прочности 240-300 МПа, пределом текучести 190-235, при относительном удлинении 5,5-10,0 %, без необходимости в применении упрочняющей термической обработки.

На следующем этапе производилось изучение более сложной четверной системы, содержащей никель. Для изучения системы Al-Ca-Ni-La были использованы 6 модельных сплавов, химические составы которых представлены на расчетной диаграмме на рис.5.5а. На основе результатов анализа микроструктуры (рис.5.5б, в), а также данных рентгенофазового анализа экспериментальных сплавов (рис.5.5г) установлено, что в данной области диаграммы три фазы $Al_4(Ca,La)$, $Al_{11}(La,Ca)_3$ и Al_9CaNi находятся в равновесии с (Al) в Al-Ca сплавах. С учетом строения тройной системы Al-Ca-Ni была предложена проекция поверхности ликвидус четверной системы (рис.5.5д). В соответствии с ней вблизи алюминиевого угла можно ожидать две неинвариантные реакции: перетектическую $L+Al_3Ni \rightarrow Al_9CaNi+Al_{11}(La,Ca)_3$ (P) и эвтектическую $L \rightarrow Al+$

$Al_4(Ca,La)+Al_9CaNi+Al_{11}(La,Ca)_3$ (E), которая по результатам ДСК определяется при ~ 603 °С. Ожидаемое распределение фазовых областей в твердом состоянии представлено на рис. 5.5е.

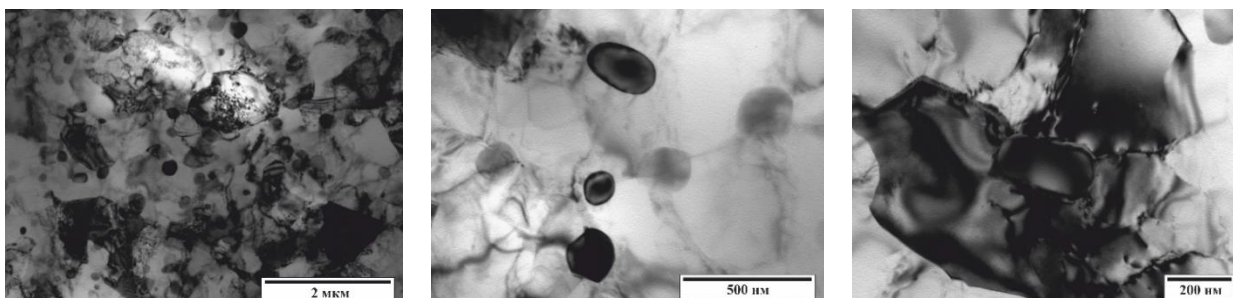


Рис.5.4. Структура (ПЭМ) сплава $Al_3Ca_{0,5}La_{1,5}Mn$, прокатанного при 450 °С с суммарной степенью деформации 90 %.

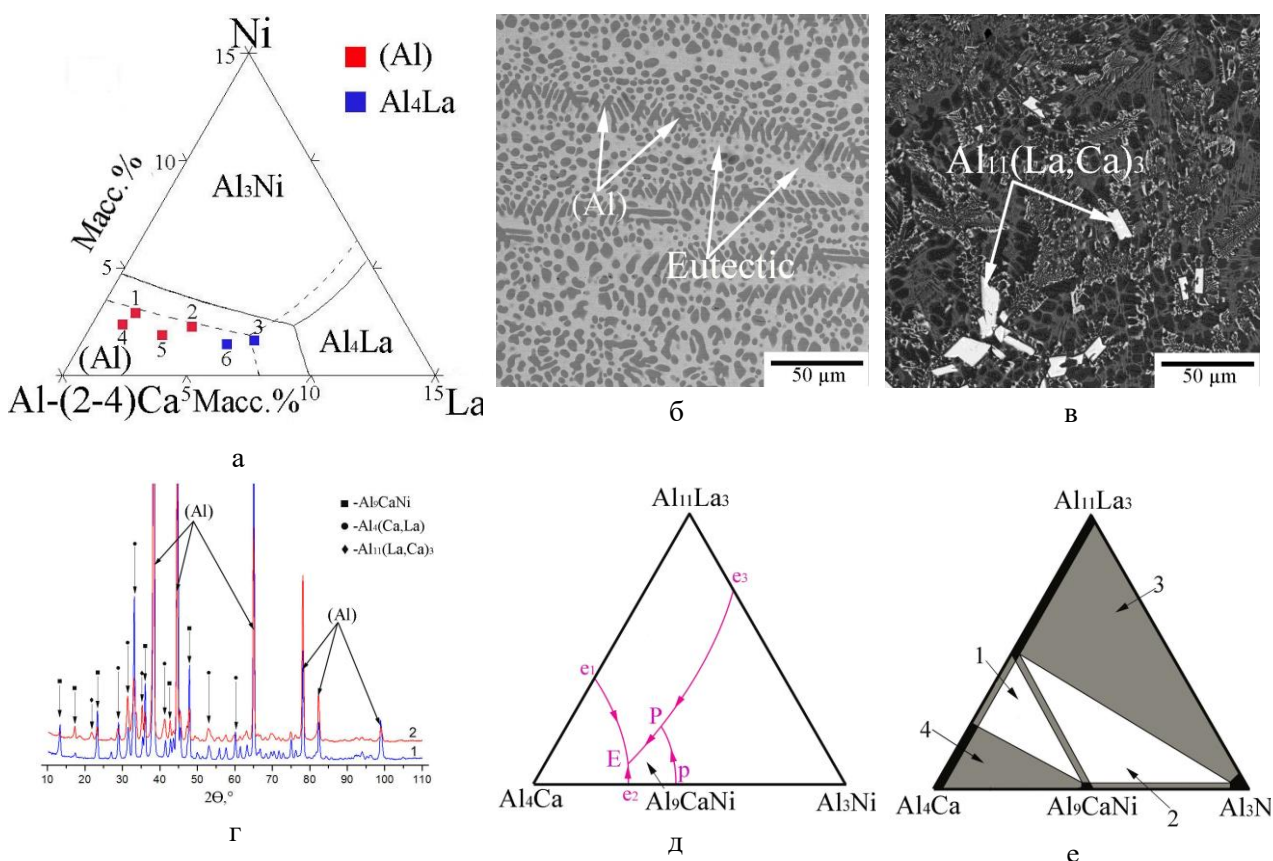


Рис.5.5. а) Проекция поверхности ликвидус системы Al-(2-4) масс.% Ca-Ni-La в области алюминиевого угла, б) литая микроструктура экспериментальных сплавов № 4 (б) и № 6 (в), г) рентгеновские спектры, полученные для сплавов $Al_4Ca_3La_3Ni$ (2) и $Al_4Ca_1La_3Ni$ (1), д) предлагаемая проекция поверхности ликвидус системы Al-Ca-Ni-La и (е) распределение фазовых областей в твердом состоянии [13].

Микроструктура нового сплава Al-4 масс.%Ca-2,5 масс.%Ni-3 масс.% La-0,2 масс.% Zr-0,1 масс.% Sc (обозначение $Al_4Ca_{2,5}Ni_3La_{0,2}Zr_{0,1}Sc$) с добавками циркония и скандия в литом состоянии представлена на рис.5.6а. ПЭМ-анализ выявил, что

эвтектические частицы имеют размер около 100-150 нм в поперечном направлении и около 150-250 нм в продольном направлении (рис.5.6б, в). Установлено, что в процессе ступенчатого отжига (с шагом 50 °С и выдержкой 3 ч на каждой ступени) в интервале температур 300-400 °С можно наблюдать существенное упрочнение на ~25 % по сравнению с литым состоянием (рис.5.6г). Согласно результатам ПЭМ (рис.5.6д), такое упрочнение вызвано образованием наночастиц фазы типа L_{12} ($Al_3(Zr,Sc)$) диаметром около 10-15 нм. Испытания на одноосное растяжение отливок из экспериментального сплава показали, что предел текучести составляет ~190 МПа, предел прочности ~300 МПа при относительном удлинении ~2 %.

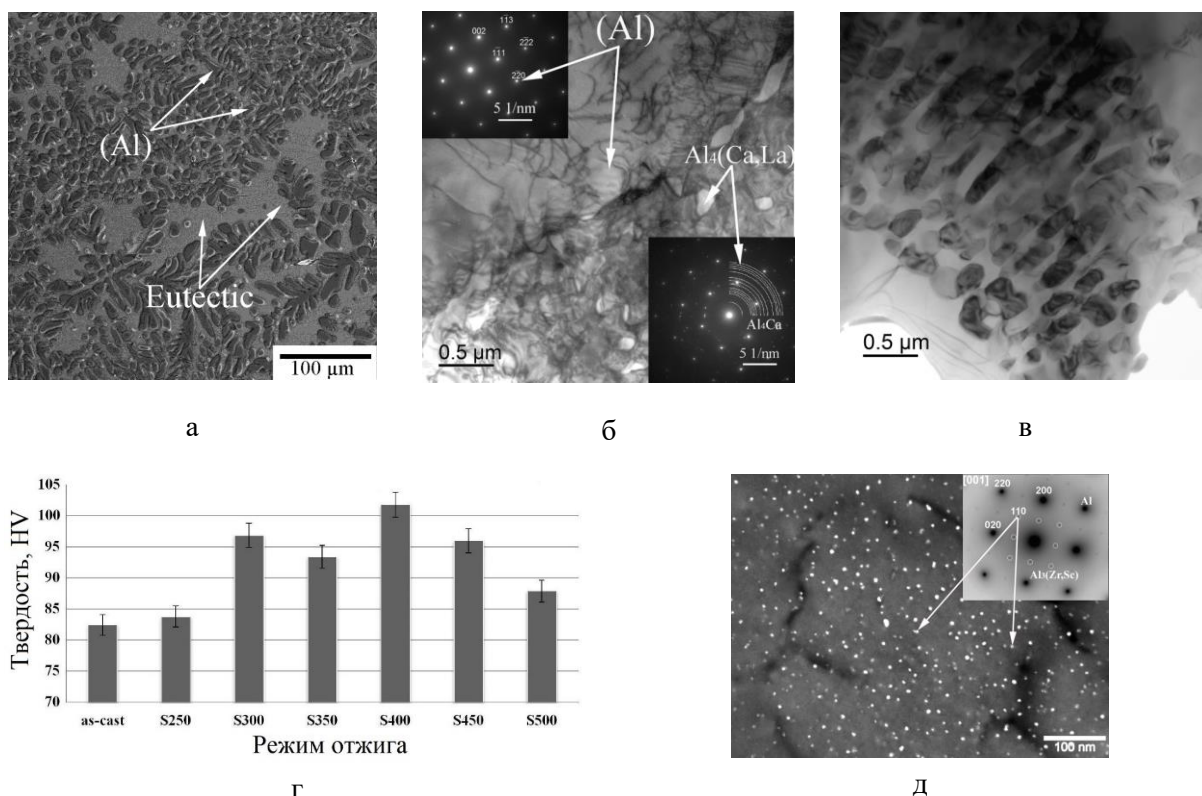


Рис.5.6. Микроструктура экспериментального сплава $Al_4Ca_{2,5}Ni_3La_{0,2}Zr_{0,1}Sc$. а) СЭМ. б, в, д) ПЭМ. а — общий вид, б, в — тонкая структура эвтектики. г) влияние ступенчатого отжига на твердость сплава $Al_4Ca_{2,5}Ni_3La_{0,2}Zr_{0,1}Sc$ и (д) выделения фазы $Al_3(Zr,Sc)-L_{12}$, образующиеся при отжиге [13].

Отдельно были изучены новые термически неупрочняемые сплавы с композитной структурой на основе системы Al-Ca-Mg(-Mn), которые могут быть рассмотрены в качестве замены промышленным Al-Mg сплавам (5xxx серии). Композитная структура получается в результате сочетания алюминиевой матрицы, легированной магнием, и эвтектических кристаллов фазы Al_4Ca . Характерная литая и деформированная микроструктура новых сплавов представлена на рис.5.7а-в. Опытные сплавы Al-3%Ca-(2-4)%Mg подвергали горячей прокатке при температуре 400-450 °С (в зависимости от фактического содержания магния) без предварительной гомогенизации. Полученный высококачественный листовой прокат толщиной 2 мм (суммарная степень деформации 80 %) подтверждает высокую технологичность новых материалов в процессах ОМД. Горячая прокатка сплавов Al-3%Ca-(2-4)%Mg приводит к формированию композитной структуры,

состоящей из относительно дисперсных интерметаллидных частиц эвтектической фазы Al_4Ca , однородно распределенных в алюминиевой матрице, насыщенной магнием (рис.5.7в). Деформационная обработка при 400-450 °С приводит к формированию субзеренной структуры с типичным размером субзерен 1 мкм (рис.5.7д). На границах субзерен обнаруживаются дисперсные кристаллы частиц фазы Al_4Ca (рис.5.7г, е).

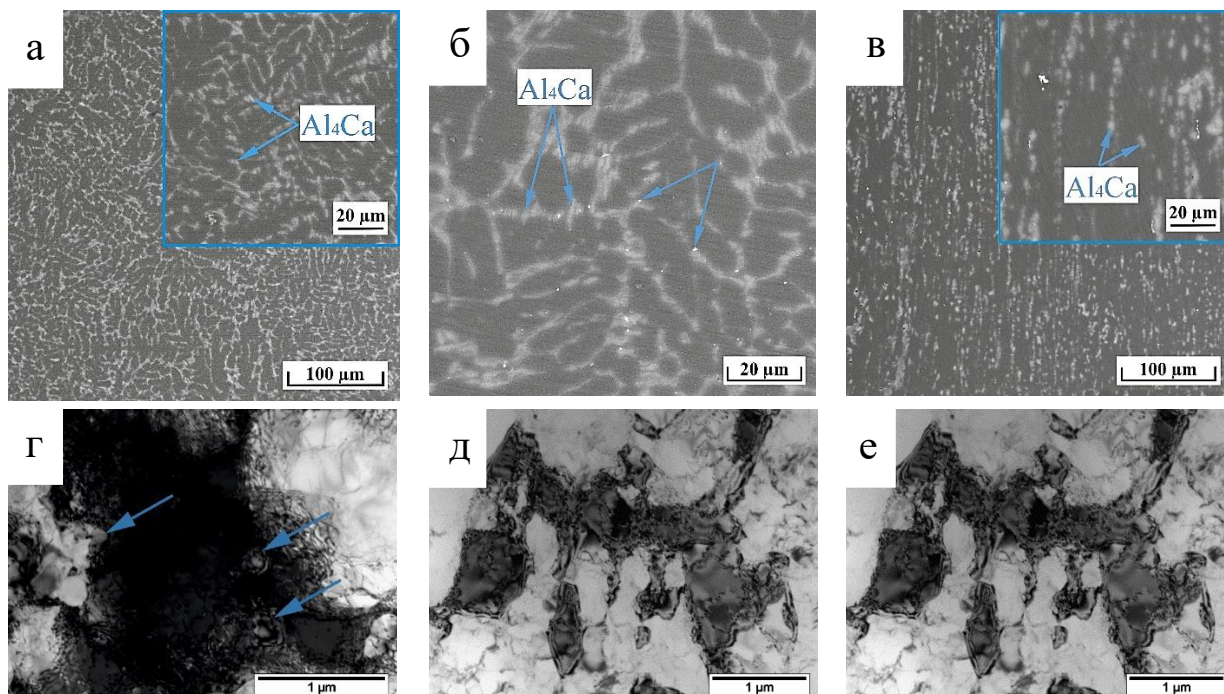


Рис.5.7. СЭМ-микроструктура экспериментальных сплавов в литом состоянии: а) Al_3Ca_2Mg , б) $Al_3Ca_2Mg_{0,7}Mn$ (стрелки указывают на кристаллы фазы $Al_6(Fe,Mn)$) и в) после ГП сплава $Al_3Ca_2Mg_{0,7}Mn$, а также ПЭМ структура горячекатаного сплава Al_3Ca_2Mg : г) иллюстрирует высокую плотность дислокаций и д, е) субзеренную структуру [14].

Испытания деформированных сплавов $Al-3\%Ca-(2-4)\%Mg-Mn$ на растяжение выявили прочностные свойства в диапазоне 230-250 МПа для предела текучести и 300-340 МПа для предела прочности при умеренной пластичности ~3-5 % (рис.5.8а-в). Сравнение с литературными данными по механическим свойствам горячекатаного сплава $Al-4$ масс.% Mg , имеющего прочность, характерную для сплавов группы $AlMg$ (предел прочности 240 МПа, предел текучести 90 МПа), показало, что добавка Ca существенно повышает прочность $Al-Mg$ сплавов. Детальный анализ различных механизмов, влияющих на упрочнение, произведенный на примере сплава Al_3Ca_2Mg , показал, что вклад границ субзерен является наибольшим (более 60 % от уровня предела текучести) и значительно превосходит все остальные (рис.5.8г). Таким образом, добавление кальция в деформируемые сплавы $Al-Mg$ позволяет повысить прочностные свойства за счет стабилизации субзеренной структуры, а не за счет упрочнения интерметаллидными частицами фазы Al_4Ca .

Сплавы на основе системы легирования $Al-Ca-Mg-Mn-Zr$ (без и с дополнительным легированием 0,2 масс.% Sc) в состоянии после отжига на воздухе при температуре 400 °С в течение 3 ч в условиях ООО «Авиаль» в виде слитков были

использованы для получения присадочной сварочной проволоки диаметром 2,0 мм, предназначенной для сварки плавлением.

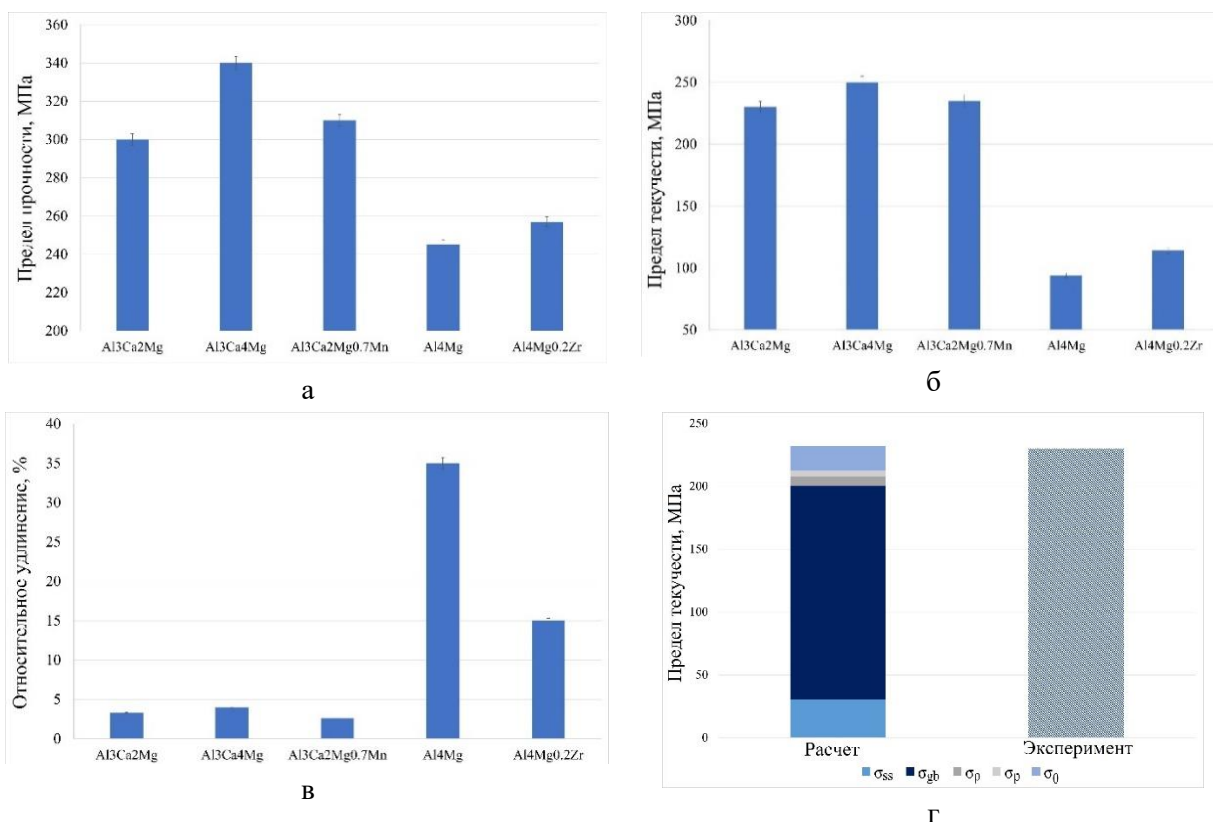


Рис.5.8. а) Характерные кривые деформации горячекатаных листов толщиной 2 мм из экспериментальных сплавов и извлеченные данные по а) σ_b , б) $\sigma_{0,2}$ и в) относительному удлинению (%) и г) сравнение расчетного и измеренного предела текучести горячекатаного сплава Al3Ca2Mg и вклада различных механизмов упрочнения: σ_{ss} – твердорастворное, σ_p – дислокационное, σ_{gb} – зернограничное, σ_p – механизм Орована для частиц вторых фаз, σ_0 – предел текучести чистого алюминия [14].

Механические испытания на сжатие при повышенной температуре 250 и 350 °С новых кальцийсодержащих композиционных материалов на базе систем Al-Ca-La-Ni-Mn, полученных в виде отливок, и содержащих в структуре от 15 до 30 об.% интерметаллидных эвтектических фаз, произведенный в сравнении с термически упрочненными литейными силуминами на базе Al8Si3,5Cu с малыми добавками Sn и In, выявили существенные преимущества последних по уровню прочности (табл.5.2). В частности, показано, что оловосодержащий силумин обладает наиболее высоким пределом текучести среди всех рассмотренных композиций Al8Si3,5Cu0,1Sn, преимущество которого составляет от 5 % до 2,5 раз.

Таблица 5.2. Прочностные свойства при испытаниях на сжатия экспериментальных сплавов при 250 и 350 °С.

Сплав	Температура, °С	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа
Al8Si3,5Cu	250	250	174

	350	132	103
Al8Si3,5Cu0,1Sn	250	286	245
	350	133	113
Al8Si3,5Cu0,1In	250	304	260
Al3Ca2La	350	99	43
Al2,5Ca2Ni0,5La	350	111	79
Al4,5Ca3Ni0,8Mn	350	177	108
Al3Ca2La1Mn	350	128	58
Al2,5Ca2Ni0,5La1Mn	350	147	87
Al4Ca2,5Ni1,0La0,8Mn	350	134	84

ГЛАВА 6. Эвтектическая система на основе Al-Cu-Ca(-Si) для разработки термически упрочняемых литейных и деформируемых сплавов. В настоящей главе представлены результаты изучения тройной Al-Cu-Ca и четверной системы Al-Cu-Ca-Si с точки зрения разработки на их основе новых алюминиевых сплавов. Составы экспериментальных сплавов для анализа тройной системы Al-Cu-Ca представлены на расчетной диаграмме на рис.6.1а. В результате комплексного анализа в тройной системе Al-Cu-Ca были выявлены четыре интерметаллида, находящиеся в равновесии с (Al): известное стехиометрическое бинарное соединение Al_2Cu , твердорастворное соединение $(Al,Cu)_4Ca$, на основе фазы Al_4Ca с атомами Cu, замещающими Al, и два ранее не описанных стехиометрических тройных соединений: Al_8CaCu_4 (X на рис.6.1б) и $Al_{27}Ca_3Cu_7$ (Y на рис.6.1в). С использованием методов рентгенофазового анализа (рис.6.1г-е) изучена кристаллическая структура новых соединений (рис.6.1ж и з), а также определены некоторые физико-механические свойства, включая плотность и микротвердость (табл.6.1). С использованием предложенных выражений (1-3) рассчитывалось теоретическое количество фаз (массовая и объемная доля), ожидаемых в структуре сплавов. Полученные значения сопоставлялись с результатами РФА.

$$\begin{cases} C_{Al(Al)} \cdot Q_{(Al)} + C_{AlX} \cdot Q_X + C_{AlY} \cdot Q_Y = C_{AAI} \\ C_{Ca(Al)} \cdot Q_{(Al)} + C_{CaX} \cdot Q_X + C_{CaY} \cdot Q_Y = C_{ACa} \\ C_{Cu(Al)} \cdot Q_{(Al)} + C_{CuX} \cdot Q_X + C_{CuY} \cdot Q_Y = C_{ACu} \end{cases} \quad (1)$$

$$\Delta = \begin{bmatrix} C_{Al(Al)} & C_{AlX} & C_{AlY} \\ C_{Ca(Al)} & C_{CaX} & C_{CaY} \\ C_{Cu(Al)} & C_{CuX} & C_{CuY} \end{bmatrix} \quad (2)$$

$$\Delta^{-1} \cdot \begin{bmatrix} C_{AAI} & Q_{(Al)} \\ C_{ACa} & Q_X \\ C_{ACu} & Q_Y \end{bmatrix} \quad (3)$$

где $(C_{AAI}, C_{ACa}, C_{ACu})$ концентрации (масс.%) Al, Ca и Cu в сплаве, $C_{Al(Al),X,Y}, C_{Ca(Al),X,Y}, C_{Cu(Al),X,Y}$ концентрации (масс.%) Al, Ca и Cu в алюминиевом твердом растворе (Al) и фазах X и Y с массовой долей $Q_{(Al)}, Q_X$, и Q_Y . Затем, зная плотность соединений, массовую долю пересчитывали в объемную долю. Плотность соединений

рассчитывали на основе данных о кристаллической структуре, полученные с использованием рентгеновского анализа.

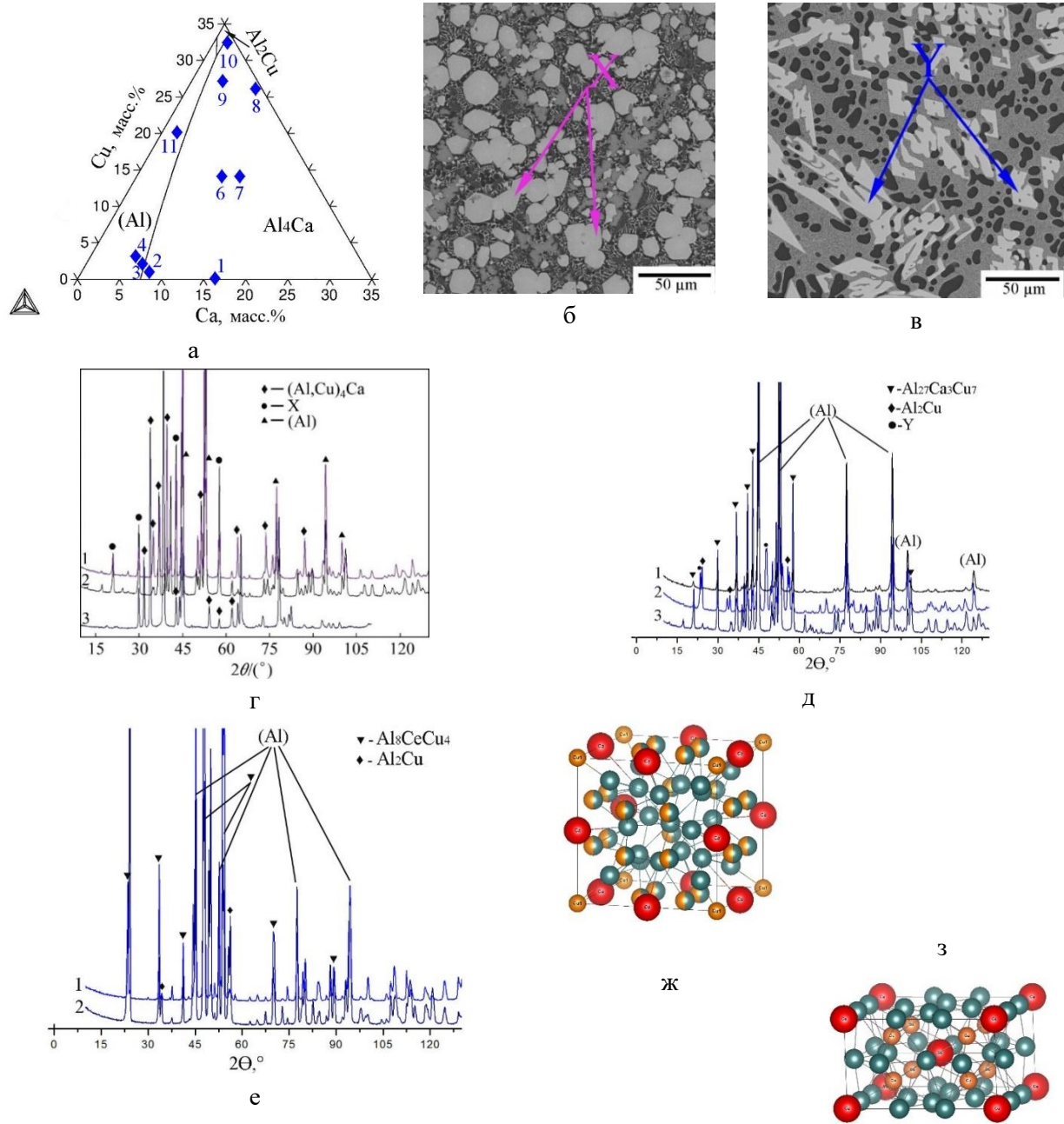


Рис.6.1. Расчетная проекция поверхности ликвидус системы Al-Ca-Cu (а), микроструктура некоторых экспериментальных сплавов в литом состоянии (скорость охлаждения ~10 °C/c): б) Al₂₆Cu₈Ca, в) Al₃₆Cu_{2,5}Ca, г) рентгеновские спектры, полученные для сплавов Al₁₄Cu₁₀Ca (1) (CoKα-излучение), (2) Al₂₆Cu₈Ca (CoKα-излучение) и (3) Al_{5,5}Ca₃Cu (CuKα-излучение), д) для сплавов 1 - Al_{6,75}Cu_{2,25}Ca (CoKα-излучение), 2 - Al₂₂Cu₂Ca (CoKα-излучение) и 3 - Al₂₆Cu₈Ca (CoKα-излучение), е) для сплавов 1 - Al₂₇Cu₄Ca (CoKα-излучение) и 2 - Al₃₂Cu_{2,5}Ca (CoKα-излучение), ж) визуализация элементарной ячейки соединения Al₂₇Ca₃Cu₇ и з) Al₈CaCu₄ [15].

Полученные экспериментальные данные позволили установить границы областей первичной кристаллизации рассматриваемых фаз. Примечательно, что анализ не выявил следов перитектических превращений. Таким образом, предложено эвтектическое

строение диаграммы с двумя квазибинарными разрезами: (Al)-Al₂₇Ca₃Cu₇ и (Al)-Al₈CaCu₄ (рис. 6.2а, б). Координаты соответствующих невариантных превращений представлены в табл.6.2. На основе полученных результатов предложено распределение фазовых областей в твердом состоянии (рис.6.2б). Можно выделить три тройные фазовые области: (Al)+Al₂Cu+Al₈CaCu₄, (Al)+Al₈CaCu₄+Al₂₇Ca₃Cu₇, (Al)+(Al,Cu)₄Ca+Al₂₇Ca₃Cu₇. Благодаря заметной растворимости меди в фазе (Al,Cu)₄Ca также можно наблюдать наличие широкой двухфазной области (Al)+(Al,Cu)₄Ca. Изотермический разрез системы при 530 °С, представленный на рисунке 6.2в указывает, что растворимость меди в (Al) в тройной фазовой области (Al)+Al₂₇Ca₃Cu₇+(Al,Cu)₄Ca может быть оценена в доли процента. Однако в остальной части фазовой диаграммы растворимость меди в (Al) может быть достаточно высокой: до ~2,4 масс.% в (Al)+Al₂₇Ca₃Cu₇+Al₈CaCu₄ и до ~5,1 масс.% в (Al)+Al₈CaCu₄+Al₂Cu. Таким образом, сплавы, относящиеся к квазибинарному разрезу (Al)+Al₈CaCu₄ и к тройной фазовой области (Al)+Al₈CaCu₄+Al₂Cu могут быть склонны к дисперсионному твердению. Однако для заметного эффекта дисперсионного твердения содержание меди в сплаве должно примерно в десять раз превышать содержание кальция. Последнее обстоятельство делает дисперсионное твердение тройных сплавов Al-Ca-Cu менее перспективным из-за необходимости высокого содержания дорогой и тяжелой меди. Однако переход к четверной системе Al-Cu-Ca-Si может помочь решить данную проблему путем перераспределения меди между алюминиевым раствором и эвтектическими фазами.

Таблица 6.1. Характеристики обнаруженных химических соединений [15].

Фаза	Химический состав, ат.%				Тип структуры	Периоды решетки, Å		Плотность, г/см ³	HV
	Al	Ca	Cu	Si		a	c		
(Al,Cu) ₄ Ca	Ост.	20	0	-	I4/mmm, Символ Пирсона: tI10	4,372	11,282	2,22	180
	Ост.	20,0	10,0	-		4,212	11,392	2,79	290
Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇	Ост.	8,0	21,0	-	Rm3m, Символ Пирсона tI10/1	8,516	-	3,45	420
Al ₈ CaCu ₄	Ост.	7,5	33	-	I4/mmm, Символ Пирсона tI26/1	8,803	5,141	4,57	505
Al ₂ CaSiCu	Ост.	20,0	18,3	18,3	I4/mmm, Символ Пирсона: tI10	4,04	11,00	3,36	335

Таблица 6.2. Координаты невариантных фазовых превращений [16].

Фазы превращения.	Точка на рис.6.2а	Химический состав, масс.%			Т, °С
		Al	Ca	Cu	
L→(Al)+(Al,Cu) ₄ Ca+Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇	E ₁	Остаток	5,6	4,5	595
L→(Al)+Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇ +Al ₈ CaCu ₄	E ₂	Остаток	2,2	13,5	594

$L \rightarrow (Al) + Al_8CaCu_4 + Al_2Cu$	E_3	Остаток	0,5	34	544
$L \rightarrow (Al) + Al_{27}Ca_3Cu_7$	e_x	Остаток	2,8	11,3	596
$L \rightarrow (Al) + Al_8CaCu_4$	e_y	Остаток	1,8	14,7	596

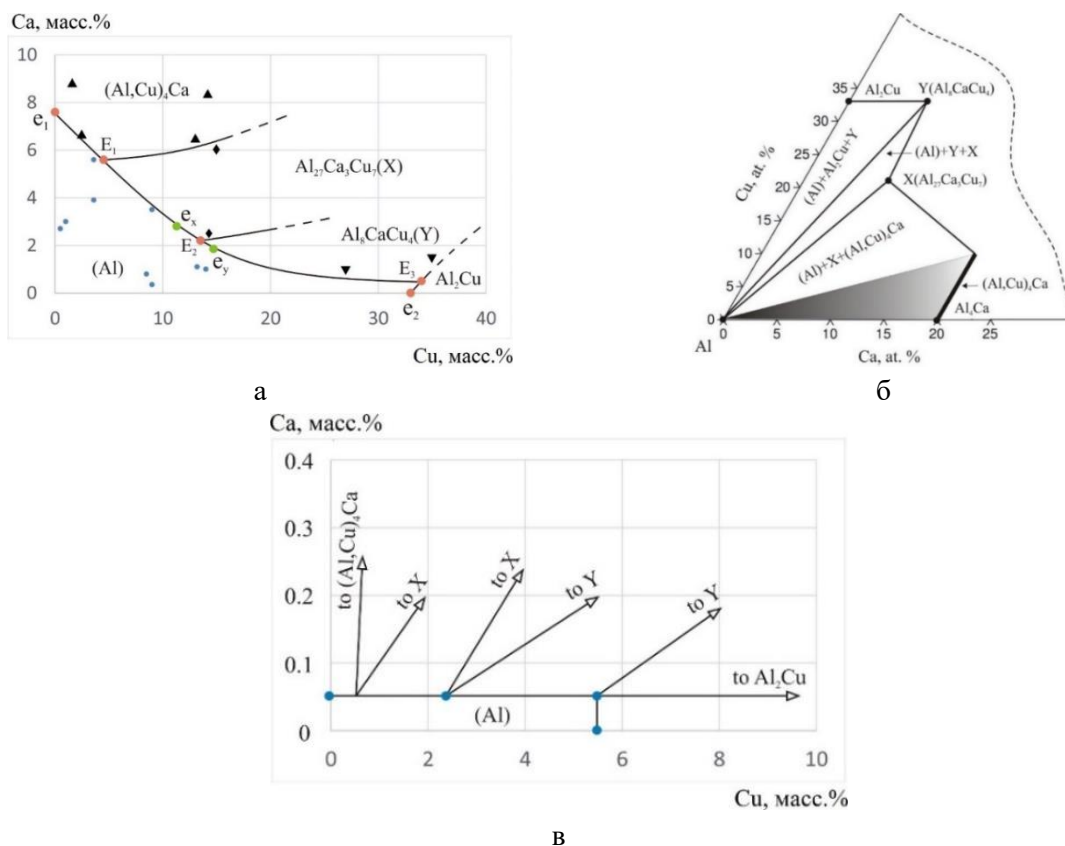


Рис.6.2. а) Экспериментальная проекция поверхности ликвидус системы Al-Ca-Cu в алюминиевом углу. Символами отмечены составы сплавов, в которых наблюдался определенный тип первичных кристаллов, б) Предложенное распределение фазовых областей системе Al-Ca-Cu при комнатной температуре и в) Изотермический разрез системы Al-Ca-Cu в алюминиием углу при 530 °С. X — фаза $Al_{27}Ca_3Cu_7$, Y — фаза Al_8CaCu_4 [16].

Известно, что сплавы с высоким содержанием эвтектики могут представлять интерес для технологий аддитивного формообразования. С целью изучения возможности применения новых материалов в аддитивных технологиях для экспериментального сплава на базе Al-Ca-Cu в ИЛМиТ (г. Москва) была изготовлена опытная промышленная партия металлопорошковой композиции методом газовой атомизации (с выделением фракции 20-63 мкм), предназначенная для получения тестовых образцов методом селективного лазерного плавления для проведения механических и структурных исследований

Составы экспериментальных сплавов для анализа четверной диаграммы Al-5 масс.% Cu-Ca-Si в области алюминиевого угла представлены на расчетной диаграмме на рис.6.3а. СЭМ микроструктура некоторых экспериментальных сплавов представлена на рис.6.3б и в. В результате проведенных исследований, включающих СЭМ (рис.6.3г) и РФА (рис.6.3д), помимо известных Al_4Ca ($(Al,Cu)_4Ca$), Al_2Cu , Al_2Si_2Ca) и описанных выше новых соединений ($Al_{27}Ca_3Cu_7$, Al_8CaCu_4) и фазы (Si), установлено наличие ранее неопisanного четверного соединения $Al_2CaSiCu$, находящегося в равновесии с алюминиевым твердым раствором. Детальные исследования структуры сплава Al-12Cu-

7,5Ca-5Si (рис.6.3г) с относительно высоким содержанием четверного соединения позволили установить его кристаллическую структуру, химический состав и некоторые физико-механические свойства, представленные в табл.6.1.

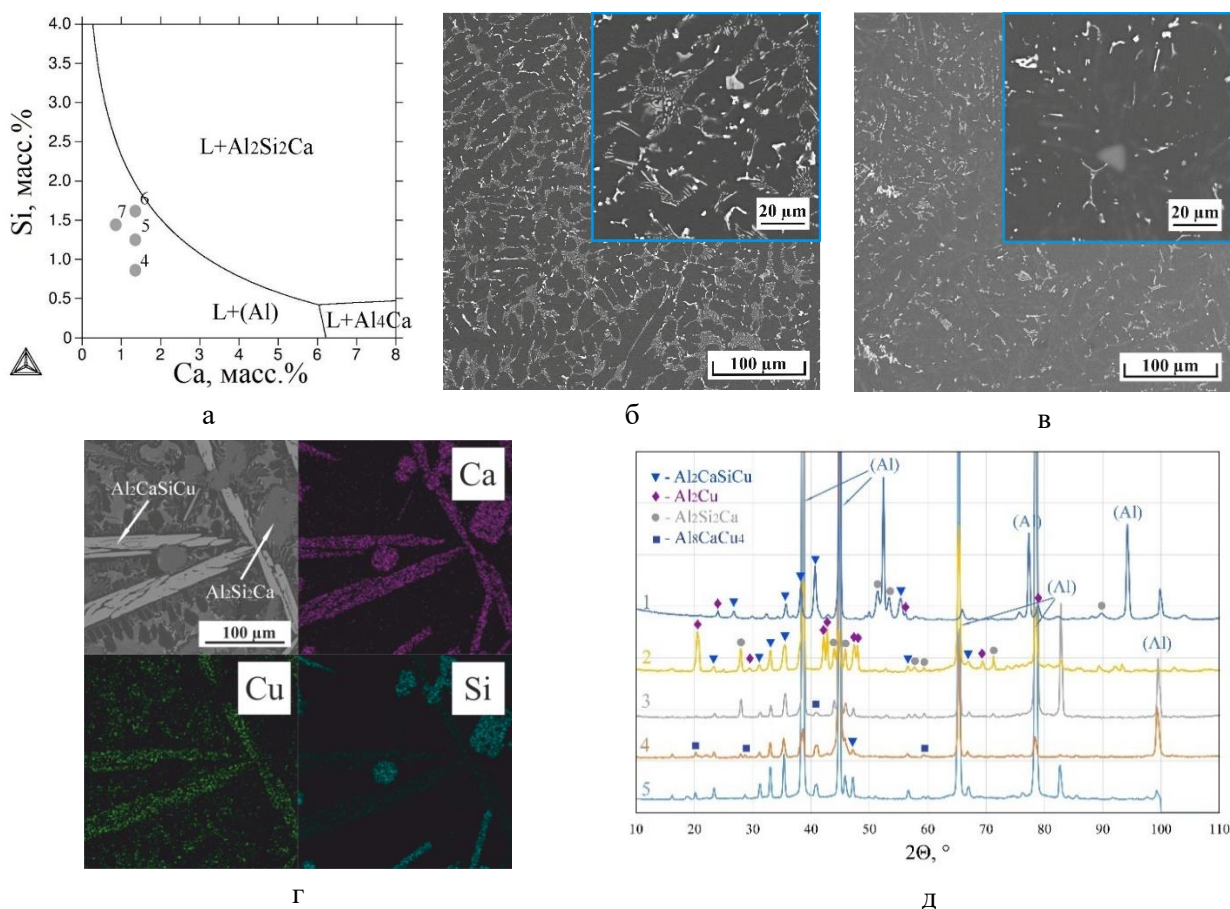


Рис.6.3. а) Расчетная проекция поверхности ликвидус системы Al-5 масс.% Cu-Ca-Si. На диаграмме отмечены составы экспериментальных сплавов. Структура после литья с последующим отжигом при 530 °C сплава б) Al-5Cu-1,4Ca-0,8Si и в) Al-5Cu-1Ca-1,4Si. г) Литая микроструктура сплава Al-12Cu-7,5Ca-5Si и д) рентгенограммы сплавов Al-12Cu-5Si-7,5Ca (1), Al-5Cu-1,4Ca-1,6Si (2, 3) и Al-5Cu-1,4Ca-0,8Si (4, 5). Сплавы исследовали после ускоренной кристаллизации (скорость охлаждения ~10 K/c) с последующим высокотемпературным гомогенизационным отжигом (для 3 и 5) и после медленного охлаждения (со скоростью ~0,02 K/c) при кристаллизации (для 2 и 4). Сплав Al-12Cu-5Si-7,5Ca анализировали в литом состоянии (после ускоренного охлаждения ~10 K/c) с использованием $\text{CoK}\alpha$ -излучения, остальные образцы анализировали с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения [17].

На основе полученных экспериментальных данных предложена модель распределения фазовых областей в твердом состоянии в системе Al-Cu-Ca-Si (рис.6.4а). Следует отметить, что область диаграммы с высоким содержанием кальция, для которой характерно наличие соединения $(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$, является лишь предположением. С другой стороны, расположение фазовых областей с высоким содержанием Cu и Si, для которых характерно присутствие фазы Al_2Cu , следует непосредственно из результатов проведенных исследований.

Исследование эффекта дисперсионного твердения в новых четверных сплавах Al-5%Cu-Ca-Si (рис.6.4б), полученных в виде отливок, показало, что он не уступает

термически упрочняемым сплавам на основе классических систем Al-Cu и Al-Si-Cu. Однако для достижения заметного упрочнения при старении содержание кремния должно быть как минимум в 1,1-1,2 раза выше, чем кальция (рис.6.4в). Показано, что для сплавов Al-5%Cu-(0,8-1,4)%Ca-(1,4-1,6)%Si пиковая твердость при старении при 175 °С достигает около 125 HV за 8 ч (рис.6.4б). Исследования тонкой структуры показали, что наблюдаемое упрочнение при старении обусловлено формированием классических выделений θ' -фазы (рис.6.4д) со средней длиной 25-40 нм и толщиной 2-4 нм (рис.6.4г).

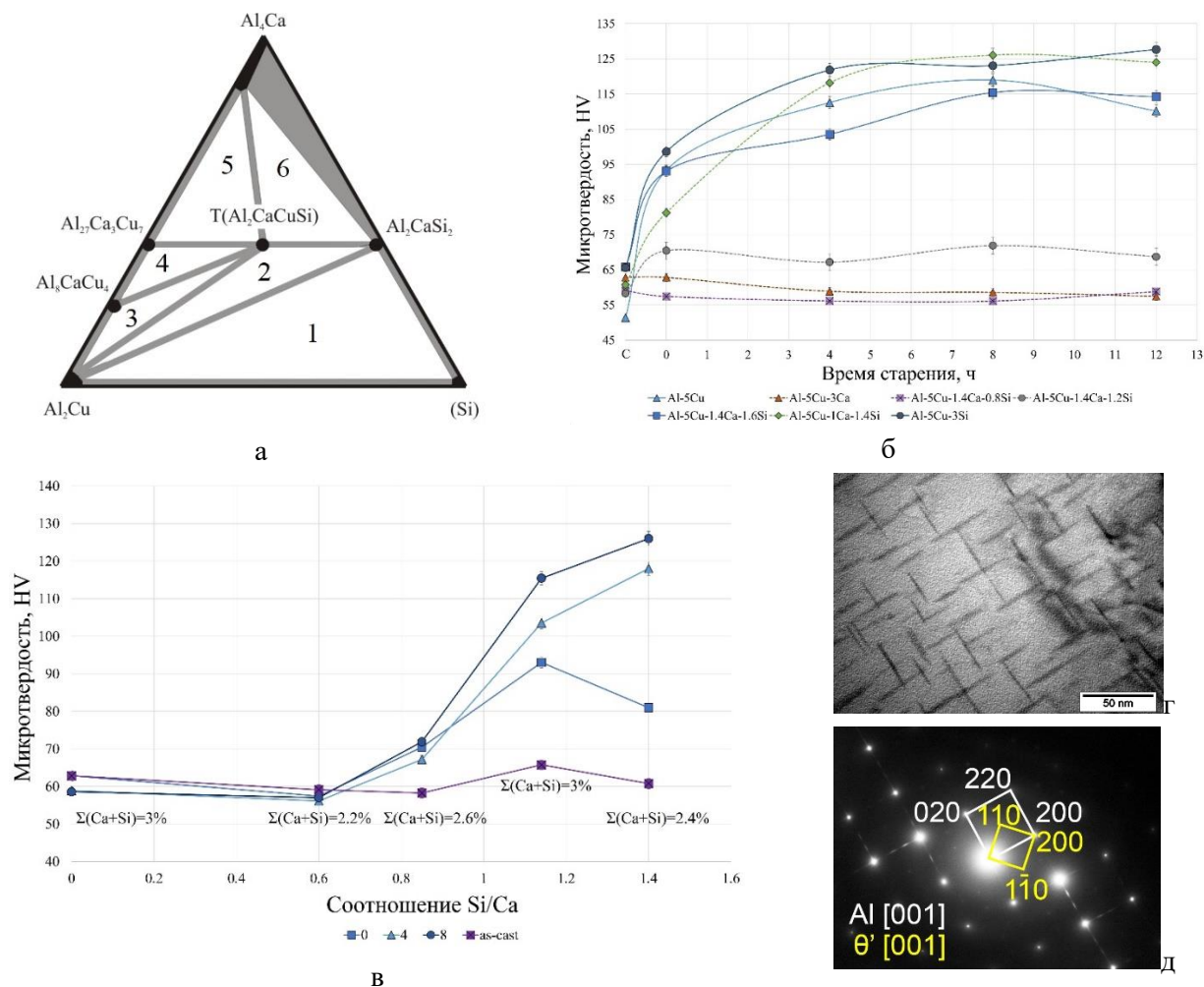


Рис.6.4. а) Предложенное распределение фазовых областей в твердом состоянии для алюминиевого угла четвертичной системы Al-Cu-Ca-Si, б) Изменение микротвердости экспериментальных сплавов в процессе старения при 175 °С, в) влияние соотношения Si/Ca (при несколько различном общем содержании Si+Ca, отмеченном на графике) в сплавах на эффект дисперсионного твердения при старении при 175 °С, г) ПЭМ-изображение структуры сплава Al-5Cu-1Ca-1,4Si в состоянии максимального упрочнения после старения и д) электронограмма, полученная вдоль оси зоны $[001]\theta'$ [17].

Новый сплав данной системы следующего химического состава Al-5,2 масс.% Cu-1,3 масс.% Si – 0,6 масс.% Ca (обозначение ACCS) был изучен с точки зрения возможности получения деформированных полуфабрикатов. Согласно расчетным данным, кальций в данном сплаве должен быть полностью связан в тройное соединение Al_2Si_2Ca . Микроструктура сплава в литом состоянии и после гомогенизационного отжига

и горячей прокатки при температуре 450 °С представлена на рис.6.5б и в. В результате прокатки были получены листы толщиной 2 мм высокого качества без поверхностных дефектов и типичных краевых трещин (рис.6.5а). Данные РФА прокатанного сплава (рис.6.5г) показывают, что наблюдаемые частицы вторых фаз принадлежат соединениям Al_2Cu и Al_2Si_2Ca , кроме того, обнаружены следы Si. Изучение склонности к упрочнению в процессе старения деформированного сплава показало, что по данному показателю новый сплав не уступает базовому сплаву Al-5Cu-Mn, который является основой промышленных сплавов типа 2219 (рис.6.5д).

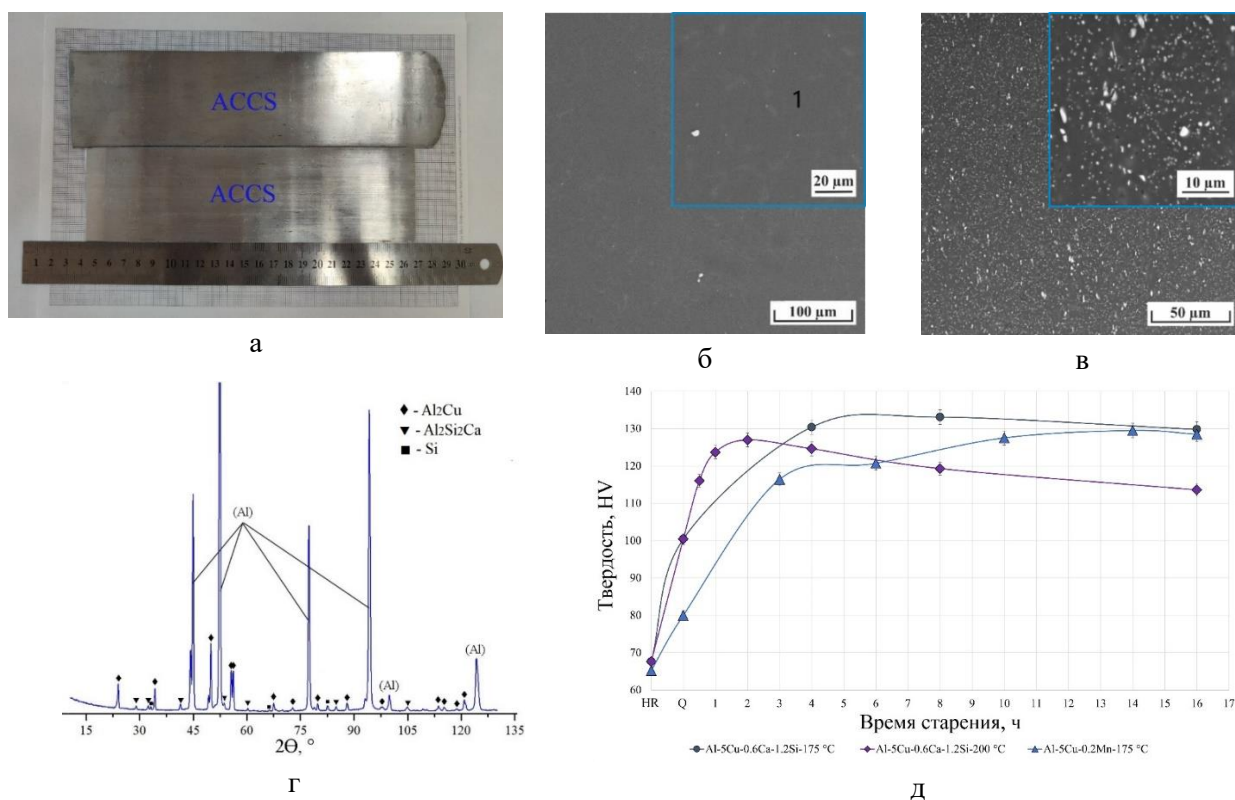


Рис.6.5. а) Внешний вид полученных образцов листов толщиной 2 мм, б) микроструктура сплава ACCS в литом состоянии и в) после горячей прокатки при 450 °С, г) рентгеновский спектр для сплава ACCS после горячей прокатки и д) зависимость твердости от времени старения (при 175 °С или 200 °С). Обозначение HR означает деформированное состояние, а Q - закаленное состояние после деформации [18].

Механические свойства нового сплава в состоянии после упрочняющей термической обработки определялись в процессе испытаний на одноосное растяжение, а полученные результаты сравнивались с имеющимися данными для промышленных сплавов 2219 и 2618 (рис.6.6). Полученные данные выявляют хорошее сочетание механических свойств нового материала. Сплав демонстрирует относительно высокую склонность к деформационному упрочнению, поэтому его предел прочности при растяжении не уступает высокопрочным промышленным аналогам. Несмотря на относительно высокую долю содержания эвтектики удлинение нового сплава также достаточно высокое (~15 %) и не уступает марочным сплавам. Предел текучести нового сплава несколько ниже, чем у промышленных сплавов. Однако следует учитывать, что в

отличие от промышленных сплавов экспериментальный сплав ACCS фактически представляет собой модельный состав, содержащий только основные компоненты.

На основе проведенных работ предложен новый высокопрочный деформируемый сплав на основе системы Al–Cu–Ca, (№ регистрации заявки на патент 2024112437), который позволяет после термообработки получить высокие механические свойства: σ_b на разрыв не менее 430 МПа, $\sigma_{0,2}$ не менее 290 МПа, относительное удлинение (δ) - не менее 10,0 %.

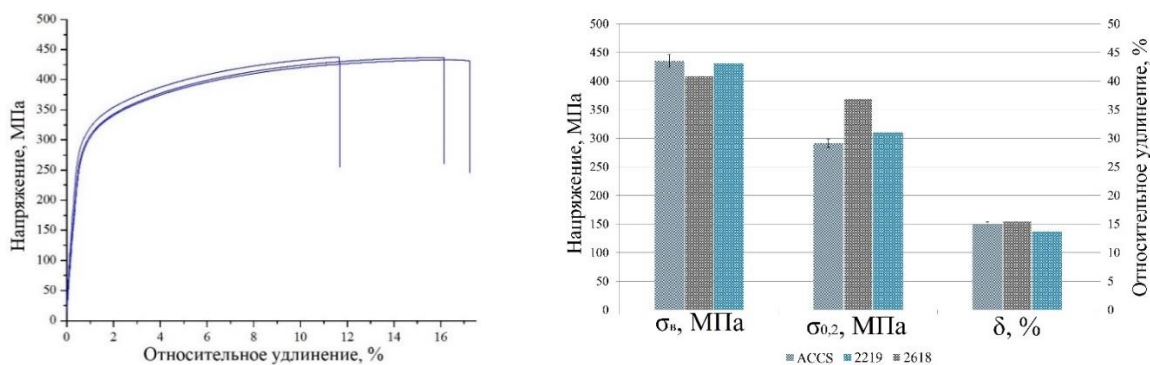


Рис.6.6. (а) Характеристические диаграммы растяжения горячекатаного листового сплава ACCS толщиной 2 мм с пиковым старением и (б) извлеченные механические свойства экспериментального горячекатаного листового сплава с пиковым старением в сравнении с горячекатаным и состаренным 2219 и 2618 промышленных сплавов [18].

Общее заключение по работе.

1. Рассмотрено влияние микродобавок легкоплавких металлов Sn и In на структуру и свойства литейных Al-Si-Cu сплавов как с низким содержанием меди не более 2 масс.%, что в отечественной номенклатуре соответствует сплавам типа АК8М, так и сплавов с содержанием меди в пределах максимальной растворимости в тройной системе Al-Si-Cu: ~3,5-4,0 % (сплавы типа А319 или АК8М3).
2. Анализ влияния малых добавок Sn и In (при их содержании до 0,1 масс.%) на процесс старения литейных сплавов на основе Al-Si-Cu-Fe-Mn выявил существенное повышение эффекта дисперсионного твердения, которое достигается за более короткое время старения. Показано, что для легирования рекомендуется не превышать концентрацию Sn и In более 0,1 масс.%, так как реальная предельная растворимость Sn в (Al) составляет $\sim 0,02 \pm 0,01$ ат.% ($\sim 0,09$ масс.%), а In $\sim 0,01 \pm 0,01$ ат.%.
3. Показано, что малые добавки олова или индия существенно измельчают структуру продуктов старения, представленную нановыделениями частиц θ' -фазы. Помимо частиц θ' -фазы в тонкой структуре сплавов с легкоплавкими добавками также наблюдается присутствие наноразмерных сферических частиц, которые насыщены Sn или In и обнаруживаются в контакте с некоторыми частицами θ' -фазы.
4. Показано, что в начале процесса старения (через 0,2 ч (12 мин) выдержки при 175 °С) литейных сплавов на основе Al-8 масс.% Si-3,5 масс.% Cu-0,1 масс.%(Sn, In) плотность распределения выделений θ' -фазы и сферических наночастиц равны $\sim (0,7 \pm 0,4) \cdot 10^4$ мкм⁻³, тогда как в процессе продолжающегося старения вплоть до пикового упрочнения плотность

- распределения θ' -фазы как минимум в 2 раза превышает плотность распределения частиц, насыщенных легкоплавким элементом ($\sim(7,6 \pm 0,6) 10^4$ мкм⁻³ против $(2,1 \pm 0,5) 10^4$ мкм⁻³).
5. Анализ химического состава продуктов старения, проведенный на примере литейного сплава с оловом на основе Al-8 масс.% Si-3,5 масс.% Cu-0,1 масс.% Sn в состоянии максимального упрочнения выявил высокую растворимость кремния и олова в θ' -фазе, при этом средняя концентрация Si достигает 2,2-2,8 ат.% Si, а Sn 0,05-0,10 ат.%.
6. Был предложен новый высокопрочный литейный алюминиевый сплав на базе Al-Si-Cu, содержащий малую добавку олова (пат. РФ 2754418), который позволяет после ускоренной термообработки получить повышенные механические свойства: сопротивление на разрыв (σ_b) не менее 400 МПа, предел текучести ($\sigma_{0,2}$) не менее 325 МПа, относительное удлинение (δ) - не менее 3 %.
7. Изучено влияние малых добавок In и Sn на фазовый состав и физико-механические свойства деформируемых сплавов Al-(1,5-5,0) масс.% Cu после упрочняющей термической обработки. Показано, что легкоплавкие добавки подавляют процесс естественного старения, что обуславливает пониженную твердость сплавов с малыми добавками в закаленном состоянии. Напротив, микролегирование легкоплавкими добавками интенсифицирует процесс распада твердого раствора при искусственном старении, что способствует преимуществу по степени упрочнения (от 10 до 60 % в зависимости от конкретного содержания меди) Sn- и In-содержащих сплавов как на начальных этапах старения, так и в состоянии максимального упрочнения.
8. Анализ эффекта дисперсионного твердения для деформированных модельных сплавов на основе Al-Cu-Mn выявил, что малая добавка Sn (при концентрации 0,1 масс.%) приводит к повышенному упрочению при старении. Предложен высокопрочный деформируемый сплав на основе системы Al-Cu-Mn, содержащий малую добавку олова (№ регистрации заявки на патент 2024112439).
9. Проведены работы по получению деформируемых полуфабрикатов из алюмоматричного композиционного сплава Al₄Ca₁Fe_{0,6}Si_{0,2}Zr_{0,1}Sc, полученного в виде слитка диаметром 150 мм на промышленном комплексе непрерывного литья. В результате проведенных работ установлено, что несмотря на высокую долю интерметаллидных частиц эвтектического происхождения (более 15 масс.%), сплав обладает высокой технологичностью в процессе горячей деформации при температурах 400-450 °С и степенях деформации свыше 90 %.
10. По результатам проведенных исследований разработан способ получения слитков из алюмо-матричного композиционного сплава (патент RU 2697683 C1 от 16.08.2019), а также способ получения деформированных полуфабрикатов из алюминиево-кальциевого композиционного сплава (патента: RU 2716566 C1 от 12.03.2020). Кроме того, разработана технологическая инструкция №ТИ 11.2072.2017-T1 на плавку и литье алюминиево-кальциевых сплавов, упрочняемых наночастицами фазы L₁₂, включая рекомендации по применению шихтовых материалов, а также регламент № 11.2072.2017-P1 на изготовление экспериментальных партий образцов в виде слитков из перспективных алюминиево-кальциевых сплавов на промышленном оборудовании.
11. Определена кристаллическая структура ранее не описанного интерметаллидного соединения Al₁₀CaFe₂. Получены данные о положении атомов и симметрии элементарной

ячейки, соответствующие пространственной группе (Cmcm) и структурному типу $\text{YbFe}_2\text{Al}_{10}$, а также определены параметры решетки $a = 9,024 \text{ \AA}$, $b = 10,200 \text{ \AA}$, $c = 9,062 \text{ \AA}$.

12. Предложено строение ранее не изученной тройной системы Al-Ca-La в области алюминиевого угла. Показано, что доэвтектические сплавы новой системы Al-Ca-La-Mn обладают высокой технологичностью как при получении отливок, так и деформированных полуфабрикатов с использованием различных технологий ОМД. Выявлены наиболее благоприятные режимы получения листового проката, обеспечивающие достижение после термомеханической обработки предела прочности деформированных полуфабрикатов 240-290 МПа, предела текучести 200-250 МПа и относительного удлинения 5,5-15,5 %.

13. Проведен анализ фазовых равновесий в области алюминиевого угла четверной системе Al-Ca-Ni-La. Выявленные фазовые равновесия предполагают наличие в рассматриваемой части диаграммы двух нонвариантных превращений: перитектического $\text{L} + \text{Al}_3\text{Ni} \rightarrow \text{Al}_9\text{CaNi} + \text{Al}_{11}(\text{La}, \text{Ca})_3$ и эвтектического $\text{L} \rightarrow \text{Al}_4(\text{Ca}, \text{La}) + \text{Al}_9\text{CaNi} + \text{Al}_{11}(\text{La}, \text{Ca})_3$. Показано, что сплавы из диапазона концентраций (2-4) масс.% Ca, (2-4) масс.% Ni и (1-3) масс.% La имеют сверхтонкую доэвтектическую структуру с общей объемной долей эвтектических интерметаллидов до 30 об.%, что позволяет отнести их к природным алюмо-матричным композитам.

14. Показана высокая перспективность системы Al-Ca-Mg для конструирования на ее основе новых алюмо-матричных композиционных материалов, которые могут стать альтернативой промышленным сплавам 5000 серии. Испытания деформированных сплавов Al-3%Ca-(2-4)%Mg-Mn на растяжение выявили прочностные свойства в диапазоне 230-250 МПа для предела текучести и 300-340 МПа для предела прочности при умеренной пластичности ~3-5 %. Из полученных данных следует констатировать, что добавка кальция Ca в Al-Mg сплавы способствует существенному повышению их прочности без потери деформируемости.

15. Сплавы на основе системы легирования Al-Ca-Mg-Mn-Zr (без и с дополнительным легированием 0,2 масс.% Sc) в состоянии после отжига на воздухе при температуре 400 °C в течение 3 ч в условиях ООО «Авиаль» в виде слитков были использованы для получения присадочной сварочной проволоки диаметром 2,0 мм, предназначенной для сварки плавлением.

16. Испытания на сжатие при повышенной температуре 350 °C новых литых кальцийсодержащих композиционных материалов на базе систем Al-Ca-La-Ni-Mn, полученных в виде отливок, и содержащих в структуре от 15 до 30 об.% интерметаллидных эвтектических фаз, произведенный в сравнении с литейными силуминами на базе Al8Si3,5Cu с малыми добавками Sn и In, выявили существенные преимущества последних по уровню прочности.

17. Анализ новой тройной системы Al-Ca-Cu показал, что алюминиевый твердый раствор (Al) может находиться в равновесии с четырьмя интерметаллидными соединениями: $(\text{Al}, \text{Cu})_4\text{Ca}$, $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$, Al_8CaCu_4 и Al_2Cu , из которых первые три описаны впервые. Установлена, что фаза $(\text{Al}, \text{Cu})_4\text{Ca}$ представляет собой твердый раствор на основе соединения Al_4Ca , где алюминий частично замещается атомами меди. Фаза $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$ представляет собой стехиометрическое тройное соединение с примитивной

кристаллической структурой типа BaHg_{11} и параметром решетки равным 8,514 Å. Фаза Al_8CaCu_4 также представляет собой стехиометрическое тройное соединение с тетрагональной структурой и параметрами решетки $a=8,84$ Å и $c=5,17$ Å.

18. Предложена проекция поверхности ликвидус системы Al-Ca-Cu в области алюминиевого угла. Предлагаемая структура диаграммы включает три невариантных тройных эвтектических превращения: $L \rightarrow (\text{Al}) + (\text{Al,Cu})_4\text{Ca} + \text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$ (при 5,6 масс. % Ca, 4,5 масс. % Cu, 595 °C), $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7 + \text{Al}_8\text{CaCu}_4$ (при 2,2 масс. % Ca, 13,5 масс. % Cu, 594 °C) и $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_8\text{CaCu}_4 + \text{Al}_2\text{Cu}$ (при 0,5 масс.% Ca, 34 масс.% Cu, 544 °C). Координаты эвтектических точек на квазибинарных разрезах оценены следующим образом: $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$ (при 2,8 масс.% Ca, 11,3 масс.% Cu) и $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_8\text{CaCu}_4$ (при 1,8 масс. % Ca, 14,7 масс. % Cu).

19. Исследования новой четверной эвтектической системы Al-Cu-Ca-Si в области алюминиевого угла выявили наличие в равновесии ранее неопisanного четверного соединения, идентифицированного как стехиометрическое соединение Al_2CaSiCu с тетрагональной структурой $I4/mmm$ (символ Пирсона: $tI10$) и параметрами решетки $a = 4,04$ Å и $c = 11,00$ Å. Фаза имеет плотность 3,36 г/см³ и микротвердость 335 HV.

20. Исследование эффекта дисперсионного твердения в новых четверных сплавах Al-5%Cu-Ca-Si, полученных в виде отливок, показали, что он не уступает термически упрочняемым сплавам на основе классических систем Al-Cu и Al-Si-Cu. Однако для достижения заметного упрочнения при старении соотношение кремния к кальцию должно быть не менее 1,1-1,2.

21. В качестве основы для создания новых материалов, альтернативных промышленным сплавам типа 2618 на основе системы Al-Cu-Mg-Ni-Fe, предложен новый деформируемо-дисперсионно-твердеющий сплав Al-5%Cu-0,6%Ca-1,3%Si. По результатам проведенных исследований предложен новый высокопрочный деформируемый сплав на основе системы Al-Cu-Ca, (№ регистрации заявки на патент 2024112437), который позволяет после термообработки получить высокие механические свойства: σ_b на разрыв не менее 430 МПа, $\sigma_{0,2}$ не менее 290 МПа, относительное удлинение (δ) - не менее 10,0 %.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Т.К. Акopian**, N.A. Belov, N.V. Letyagin, T.A. Sviridova, S.O. Cherkasov. New quaternary eutectic Al-Cu-Ca-Si system for designing precipitation hardening alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 993 (2024) 174695. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174695>
2. **Т.К. Акopian**, N.V. Letyagin, A.N. Koshmin. New wrought heat treatable aluminum alloy based on the Al-Cu-Ca-Si system. *JOM* 76 (2024) 5278–5288. <https://doi.org/10.1007/s11837-024-06703-2>
3. **Т. К. Акopian**, T. A. Sviridova, N. A. Belov, N. V. Letyagin, A. V. Korotitskiy. Intermetallic compounds in equilibrium with aluminum in Al-Ca-Cu ternary alloying system. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 34 (5) (2024) 1380-1392. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(24\)66478-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(24)66478-2)
4. N.A. Belov, **Т.К. Акopian**, E.A. Naumova, V.V. Doroshenko, T.A. Sviridova, N.O. Korotkova. Formation and characterization of $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$ compound in Al-Ca-Fe alloys.

- Transactions of Nonferrous Metals Society of China 34 (2024) 361-377.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(23\)66404-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66404-0)
5. **T.K. Akopyan**, N.A. Belov, N.V. Letyagin et al. New Generation Wrought Al-Ca-Mg Natural Composite Alloys as an Alternative to the 5000 Series Alloys. *JOM* 76 (2024) 785–795.
<https://doi.org/10.1007/s11837-023-06244-0>
 6. Y.V. Gamin, **T.K. Akopyan**, A.V. Skugorev, *et al.* Microstructure and Mechanical Properties of Al–Zn–Mg–Ni–Fe Alloy Processed by Hot Extrusion and Subsequent Radial Shear Rolling. *Metallurgical and Materials Transactions A* 55 (2024) 3576–3590.
<https://doi.org/10.1007/s11661-024-07505-6>
 7. N. Belov, **T. Akopyan**, K. Tsydenov, T. Sviridova, S. Cherkasov, A. Kovalev. Effect of Ca addition on structure, phase composition and hardness of Al–6%Cu–2%Mn sheet alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 1009 (2024) 176955.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176955>
 8. N. Belov, **T. Akopyan**, K. Tsydenov, S. Cherkasov, N. Avxentieva. Effect of Fe-Bearing Phases on the Mechanical Properties and Fracture Mechanism of Al–2wt.%Cu–1.5wt.%Mn (Mg,Zn) Non-Heat Treatable Sheet Alloy. *Metals* 13 (2023) 1911.
<https://doi.org/10.3390/met13111911>
 9. **T. K. Akopyan**, N. V. Letyagin, N. A. Belov, A. S. Fortuna & X. D. Nguen. The role of Sn trace addition in the precipitation behavior and strengthening of the wrought Al–Cu–Mn-based alloy. *Journal of Materials Science* 58 (2023) 8210–8229. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08513-4>
 10. N. Belov, **T. Akopyan**, K. Tsydenov, N. Letyagin, A. Fortuna. Structure Evolution and Mechanical Properties of Sheet Al–2Cu–1.5Mn–1Mg–1Zn (wt.%) Alloy Designed for Al₂₀Cu₂Mn₃ Dispersoids. *Metals* 13 (2023) 1442. <https://doi.org/10.3390/met13081442>
 11. **T.K. Akopyan**, N.A. Belov, N.V. Letyagin, S.O. Cherkasov, X.D. Nguen. Description of the New Eutectic Al-Ca-Cu System in the Aluminum Corner. *Metals* 13(4) (2023) 802. <https://doi.org/10.3390/met13040802>
 12. Н. В. Лetyагин, **Т. К. Аkоpьян**, З. Нгуен, Т. А. Свиридова, А. Н. Кошмин, А. А. Аксёнов Влияние La на микроструктуру и механические свойства деформированных сплавов на базе системы (Al) + Al₄(Ca,La). *Физика металлов и металловедение* 124 (1) (2023) 84-90. (N. V. Letyagin, **T. K. Akopyan**, Z. Nguen, T. A. Sviridova, A. N. Koshmin, A. A. Aksenov. The Effect of La on the Microstructure and Mechanical Properties of the (Al) + Al₄(Ca,La) Wrought Alloys. *Physics of Metals and Metallography* 124 (2023) 80–86. <https://doi.org/10.1134/S0031918X22602037>).
 13. Y. Gamin, **T. Akopyan**, S. Galkin et al. Effect of radial shear rolling on grain refinement and mechanical properties of the Al–Mg–Sc alloy. *Journal of Materials Research* 38 (2023) 4542–4558. <https://doi.org/10.1557/s43578-023-01170-y>
 14. **T.K. Akopyan**, N.A. Belov, A.A. Lukyanchuk, N.V. Letyagin, F.O. Milovich, A.S. Fortuna. Characterization of structure and hardness at aging of the A319 type aluminum alloy with Sn trace addition. *Journal of Alloys and Compounds* 921 (2022) 166109.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166109>
 15. **T.K. Akopyan**, N.A. Belov, N.V. Letyagin, F.O. Milovich, A.A. Lukyanchuk, A.S. Fortuna. Influence of indium trace addition on the microstructure and precipitation hardening response in

- Al–Si–Cu casting aluminum alloy. *Materials Science and Engineering: A* 831 (2022) 142329. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142329>
16. **T.K. Akopyan**, N.A. Belov, A.A. Lukyanchuk, N.V. Letyagin, T.A. Sviridova, A.N. Petrova, A.S. Fortuna, A.F. Musin. Effect of high pressure torsion on the precipitation hardening in Al–Ca–La based eutectic alloy. *Materials Science and Engineering: A* 802 (2021) 140633. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140633>
17. N.A. Belov, **T.K. Akopyan**, N.O. Korotkova, P.K. Shurkin, V.N. Timofeev, O.A. Raznitsyn, T.A. Sviridova. Structure and heat resistance of high strength Al–3.3%Cu–2.5%Mn–0.5%Zr (wt%) conductive wire alloy manufactured by electromagnetic casting. *Journal of Alloys and Compounds* 891 (2022) 161948. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161948>
18. N.A. Belov, **T.K. Akopyan**, P.K. Shurkin, N.O. Korotkova. Comparative analysis of structure evolution and thermal stability of commercial AA2219 and model Al-2 wt%Mn-2 wt%Cu cold rolled alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 864 (2021) 158823. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158823>
19. **T.K. Akopyan**, P.K. Shurkin, N.V. Letyagin, F.O. Milovich, A.S. Fortuna, A.N. Koshmin. Structure and precipitation hardening response in a cast and wrought Al-Cu-Sn alloy. *Materials Letters* 300 (2021) 130090. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130090>
20. **T.K. Akopyan**, N.A. Belov, N.V. Letyagin, F.O. Milovich, A.S. Fortuna. Increased precipitation hardening response in Al-Si-Cu based aluminum casting alloy with In trace addition. *Materials Today Communications* 27 (2021) 102410. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102410>
21. П. К. Шуркин, **Т. К. Акопян**, Н. В. Летыгин. Влияние микродобавки индия на структуру и упрочнение бинарных Al–Cu-сплавов. *Физика металлов и металловедение* 122 (8) (2021) 866-872. (P.K. Shurkin, **T.K. Akopyan**, N.V. Letyagin. Effect of Indium Microaddition on the Structure and Strengthening of Binary Al–Cu Alloys. *Physics of Metals and Metallography* 122 (2021) 807–813. <https://doi.org/10.1134/S0031918X21080159>).
22. N. Belov, **T. Akopyan**, N. Korotkova, M. Murashkin, V. Timofeev, A. Fortuna. Structure and Properties of Ca and Zr Containing Heat Resistant Wire Aluminum Alloy Manufactured by Electromagnetic Casting. *Metals* 11 (2021) 236. <https://doi.org/10.3390/met11020236>
23. N.A. Belov, **T.K. Akopyan**, N.O. Korotkova. *et al.* Effect of Fe and Si on the Phase Composition and Microstructure Evolution in Al-2 wt.% Cu-2 wt.% Mn Alloy During Solidification, Cold Rolling and Annealing. *JOM* 73 (2021) 3827–3837. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04907-4>
24. N.A. Belov, **T.K. Akopyan**, N.O. Korotkova, V.N. Timofeev, P.K. Shurkin. Effect of cold rolling and annealing temperature on structure, hardness and electrical conductivity of rapidly solidified alloy of Al–Cu–Mn–Zr system. *Materials Letters* 300 (2021) 130199. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130199>
25. **T.K. Akopyan**, N.A. Belov, E.A. Naumova, N.V. Letyagin, T.A. Sviridova. Al-matrix composite based on Al-Ca-Ni-La system additionally reinforced by L1₂ type nanoparticles. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* Volume 30 (2020) 850-862. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65259-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65259-1)

26. **Т.К. Акopyан**, N.V. Letyagin, T.A. Sviridova, N O. Korotkova, A. S. Prosviryakov. New Casting Alloys Based on the Al+Al₄(Ca,La) Eutectic. *JOM* 72 (2020) 3779–3786. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04340-z>
27. N.A. Belov, **Т.К. Акopyан**, N.O. Korotkova, E. A. Naumova, A. M. Pesin, N. V. Letyagin. Structure and Properties of Al-Ca(Fe, Si, Zr, Sc) Wire Alloy Manufactured from As-Cast Billet. *JOM* 72 (2020) 3760–3768. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04342-x>
28. Н.А. Белов, **Т.К. Акоюян**, С.С. Мишуров, А.А. Соколев. Технологичность и формирование структуры алюмокальциевого доэвтектического сплава при получении слитков и деформационной обработке. *Цветные металлы* 2 (2020) 76-82. (Belov N. A., Акopyан Т. К., Mishurov S. S., Sokorev A. A. Processability and structure of aluminium-calcium hypoeutectic alloy during ingot casting and forming. *Tsvetnye Metally* 2 (2020) 76-82. <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.02.10>).
29. P. Shurkin, **Т. Акopyан**, N. Korotkova, A. Prosviryakov, A. Bazlov, A. Komissarov, D. Moskovskikh. Microstructure and Hardness Evolution of Al₈Zn₇Ni₃Mg Alloy after Casting at very Different Cooling Rates. *Metals* 10(6) (2020) 762. <https://doi.org/10.3390/met10060762>
30. **Т. К. Акоюян**, Н. В. Летягин, Н. А. Белов, А. Н. Кошмин, Д. Ш. Гизатулин. Анализ микроструктуры и механических свойств нового деформируемого сплава на основе ((Al) + Al₄(Ca,La))-эвтектики. *Физика металлов и металловедение* 121(9) (2020) 1003-1008. (**Т.К. Акopyан**, N.V. Letyagin, N.A. Belov, A.N. Koshmin, D.Sh. Gizatulin. Analysis of the Microstructure and Mechanical Properties of a New Wrought Alloy Based on the ((Al) + Al₄(Ca,La)) Eutectic. *Physics of Metals and Metallography* 121 (2020) 914–919. <https://doi.org/10.1134/S0031918X20080025>).
31. **Т.К. Акopyан**, N. V. Letyagin, N. N. Avxentieva. High-tech alloys based on Al – Ca – La(–Mn) eutectic system for casting, metal forming and selective laser melting. *Non-ferrous Metals* 1 (2020) 52–59. <https://doi.org/10.17580/nfm.2020.01.09>
32. **Т.К. Акopyан**, N.A. Belov & N.V. Letyagin. Effect of Trace Addition of Sn on the Precipitation Hardening in Al-Si-Cu Eutectic Alloy. *JOM* 71 (2019) 1768–1775. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03422-x>
33. **Т.К. Акopyан**, N.A. Belov, E.A. Naumova, N.V. Letyagin. New in-situ Al matrix composites based on Al-Ni-La eutectic. *Materials Letters* 245 (2019) 110-113. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.112>
34. **Т.К. Акopyан**, N.V. Letyagin, N.A. Belov, P.K. Shurkin. New eutectic type Al alloys based on the Al-Ca-La(-Zr, Sc) system. *Materials Today: Proceedings* 19 (5) (2019) 2009-2012. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.062>
35. N. Belov, N. Korotkova, **Т. Акopyан**, K. Tsydenov. Simultaneous Increase of Electrical Conductivity and Hardness of Al–1.5 wt.% Mn Alloy by Addition of 1.5 wt.% Cu and 0.5 wt.% Zr. *Metals* 9(12) (2019) 1246. <https://doi.org/10.3390/met9121246>

ОБЪЕКТЫ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

1. **Акоюян Т.К.**, Белов Н.А., Летягин Н.В. Высокопрочный деформируемый алюминиевый сплав 2000 серии (№ регистрации заявки на патент 2024112439).

2. **Акопян Т.К.** Высокопрочный кальций и медь содержащий деформируемый алюминиевый сплав (№ регистрации заявки на патент 2024112439).
3. **Акопян Т.К.**, Белов Н.А., Лetyагин Н.В. Высокопрочный литейный алюминиевый сплав. Номер патента: RU 2754418 С1. Дата публикации: 02.09.2021.
4. **Акопян Т.К.**, Белов Н.А., Латыпов Р.А., Шуркин П.К., Карпова Ж.А. Деформируемый свариваемый алюминивно-кальциевый сплав. Номер патента: RU 2716568 С1. Дата публикации: 12.03.2020
5. Лetyагин Н.В., **Акопян Т.К.**, Белов Н.А. Литейный алюминивно-кальциевый сплав на основе вторичного сырья. Номер патента: RU 2741874 С1. Дата публикации: 29.01.2021.
6. Белов Н.А., **Акопян Т.К.**, Мишуров С.С. Способ получения слитков из алюмоматричного композиционного сплава. Номер патента: RU 2697683 С1. Дата публикации: 16.08.2019.
7. Белов Н.А., **Акопян Т.К.**, Мишуров С.С., Лetyагин Н.В. Способ получения деформированных полуфабрикатов из алюминивно-кальциевого композиционного сплава. Номер патента: RU 2716566 С1. Дата публикации: 12.03.2020.
8. Белов Н.А., Короткова Н.О., **Акопян Т.К.**, Наумова Е.А., Мурашкин М.Ю., Черкасов С.О. Способ получения термостойкой проволоки из алюминивно-кальциевого сплава. Номер патента: RU 2767091 С1. Дата публикации: 16.03.2022.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. E.V. Shelekhov, T.A. Sviridova. Programs for X-ray analysis of polycrystals, *Met. Sci. Heat Treat.* 42 (2000) 309–313. <https://doi.org/10.1007/BF02471306>.
- [2]. Bryan E. J. Lee, Brian Langelier, Kathryn Grandfield, Visualization of Collagen–Mineral Arrangement Using Atom Probe Tomography, *Advanced Biology* 5(9) (2021) 2100657. <https://doi.org/10.1002/adbi.202100657>
- [3]. Т.К. Акопян, N.A. Belov, A.A. Lukyanchuk, N.V. Letyagin, F.O. Milovich, A.S. Fortuna, Characterization of structure and hardness at aging of the A319 type aluminum alloy with Sn trace addition, *J. Alloy. Compd.* 921 (2022) 166109. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166109>.
- [4]. Т.К. Акопян, N.A. Belov, N.V. Letyagin, F.O. Milovich, A.A. Lukyanchuk, A.S. Fortuna, Influence of indium trace addition on the microstructure and precipitation hardening response in Al–Si–Cu casting aluminum alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 831 (2022) 142329. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142329>.
- [5]. N. Belov, N. Korotkova, T. Akopyan, K. Tsydenov, Simultaneous Increase of Electrical Conductivity and Hardness of Al–1.5 wt.% Mn Alloy by Addition of 1.5 wt.% Cu and 0.5 wt.% Zr, *Metals*. 9 (2019) 1246. <https://doi.org/10.3390/met9121246>.
- [6]. A. Biswas, D.J. Siegel, C. Wolverton, D.N. Seidman, Precipitates in Al–Cu alloys revisited: Atom-probe tomographic experiments and first-principles calculations of compositional evolution and interfacial segregation, *Acta Mater.* 59 (2011) 6187–6204. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.06.036>.

- [7]. V. Vaithyanathan, C. Wolverton, L.Q. Chen, Multiscale modeling of θ' precipitation in Al–Cu binary alloys, *Acta Mater.* 52 (2004) 2973–2987. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.03.001>.
- [8]. P.K. Shurkin, T.K. Akopyan, N.V. Letyagin, Effect of Indium Microaddition on the Structure and Strengthening of Binary Al–Cu Alloys, *Phys. Metals Metallogr.* 122 (2021) 807–813. <https://doi.org/10.1134/S0031918X21080159>.
- [9]. T.K. Akopyan, P.K. Shurkin, N.V. Letyagin, F.O. Milovich, A.S. Fortuna, A.N. Koshmin, Structure and precipitation hardening response in a cast and wrought Al–Cu–Sn alloy, *Materials Letters.* 300 (2021) 130090. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130090>.
- [10]. T.K. Akopyan, N.V. Letyagin, N.A. Belov, A.S. Fortuna, X.D. Nguen. The role of Sn trace addition in the precipitation behavior and strengthening of the wrought Al–Cu–Mn-based alloy, *J. Mater. Sci.* 58 (2023) 8210–8229. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08513-4>.
- [11]. N.A. Belov, T.K. Akopyan, E.A. Naumova, V.V. Doroshenko, T.A. Sviridova, N.O. Korotkova, Formation and characterization of $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$ compound in Al–Ca–Fe alloys, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 34(2024) 361–377. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(23\)66404-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66404-0).
- [12]. T.K. Akopyan, N.V. Letyagin, T.A. Sviridova, N.O. Korotkova, A.S. Prosviryakov, New Casting Alloys Based on the Al+ $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})$ Eutectic. *JOM* 72 (2020) 3779–3786. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04340-z>.
- [13]. T.K. Akopyan, N.A. Belov, E.A. Naumova, N.V. Letyagin, T.A. Sviridova, Al-matrix composite based on Al–Ca–Ni–La system additionally reinforced by L_{12} type nanoparticles, *T. Nonferr. Metal Soc.* 30 (2020) 850–862. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65259-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65259-1).
- [14]. T.K. Akopyan, N.A. Belov, N.V. Letyagin, A.S. Fortuna, X.D. Nguen, New Generation Wrought Al–Ca–Mg Natural Composite Alloys as an Alternative to the 5000 Series Alloys, *JOM* 76 (2024) 785–795. <https://doi.org/10.1007/s11837-023-06244-0>.
- [15]. T.K. Akopyan, T.A. Sviridova, N.A. Belov, N.V. Letyagin, A.V. Korotitskiy, Intermetallic compounds in equilibrium with aluminum in Al–Ca–Cu ternary alloying system, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 34 (2024) 1380–1392. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(24\)66478-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(24)66478-2).
- [16]. T.K. Akopyan, N.A. Belov, N.V. Letyagin, S.O. Cherkasov, X.D. Nguen, Description of the New Eutectic Al–Ca–Cu System in the Aluminum Corner, *Metals.* 13(4) (2023) 802. <https://doi.org/10.3390/met13040802>.
- [17]. T.K. Akopyan, N.A. Belov, N.V. Letyagin, T.A. Sviridova, S.O. Cherkasov, New quaternary eutectic Al–Cu–Ca–Si system for designing precipitation hardening alloys, *J. Alloys Compd.* 993 (2020) 174695. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174695>.
- [18]. T.K. Akopyan, N.V. Letyagin, A.N. Koshmin, New Wrought Heat Treatable Aluminum Alloy Based on the Al–Cu–Ca–Si System, *JOM* (2024). <https://doi.org/10.1007/s11837-024-06703-2>.