

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

На правах рукописи

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

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант
Доктор технических наук, профессор
БЕЛОВ Николай Александрович

Москва - 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. Современное состояние и тенденции мировых разработок медьсодержащих и эвтектических алюминиевых сплавов.....	22
1.1. Диффузионное зародышеобразование в процессе твердофазного превращения.	23
1.2. Старение <i>Al-Cu</i> сплавов.....	27
1.3. Влияние легкоплавких металлов на эффект старения <i>Al-Cu</i> сплавов.	36
1.4. Перспективные эвтектические системы.	60
Заключение по Главе 1.....	75
Глава 2. Материалы и методы исследований.....	79
2.1. Приготовление сплавов.	79
2.1.1. Общая характеристика процесса плавки для всех сплавов.	80
2.1.2. Получение слитка на промышленном оборудовании.	81
2.2. Термическая обработка.....	84
2.3. Анализ твердости.	85
2.4. Анализ удельной электропроводности.	85
2.5. Структурные исследования.	85
2.5.1. Подготовка образцов.	85
2.5.2 Оптическая световая микроскопия.	86
2.5.3 Растворная электронная микроскопия.	87
2.5.4 Просвечивающая электронная микроскопия.	87
2.6. Термический анализ.	89
2.7. Рентгенофазовый анализ.....	90
2.8. Атомно-зондовая томография.	90
2.9. Анализ склонности к горячеломкости.....	94
2.10. Получение деформированных полуфабрикатов.	94
2.11. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий.	97
2.12. Испытания на растяжение.	97
2.13. Испытания на сжатие.	98
2.14. Дилатометрический анализ.	98
ГЛАВА 3. Влияние малых добавок Sn и In на структуру и свойства литейных алюминиевых сплавов на базе <i>Al-Si-Cu</i>.....	98
3.1. Теоретический анализ фазовых равновесий.	100
3.2. Анализ микроструктуры отливок из <i>Al-Si-Cu(-Sn, In)</i> сплавов.	106
3.3. Анализ кинетики упрочнения в <i>Al-Si-Cu(-Sn, In)</i> сплавах в процессе изотермического старения.	113
3.4. Анализ тонкой структуры сплавов с использованием просвечивающей электронной микроскопии.	118

3.5. Анализ тонкой структуры сплавов с использованием атомно-зондовая томография.	124
3.6. Модель механизма влияния легкоплавких малых добавок Sn и In на упрочнение.	133
3.7. Новые сплавы на базе Al-Si-Cu-(Sn, In) с повышенной прочностью.	136
Заключение по Главе 3.	142
ГЛАВА 4. Влияние малых добавок Sn и In на структуру и свойства новых деформируемых алюминиевых сплавов на базе Al-Cu(-Mn).	144
4.1. Влияние микродобавок In и Sn на фазовый состав и структуру Al-Cu сплавов.	145
4.2. Влияние микродобавок In и Sn на упрочнение при старении Al-Cu сплавов.	148
4.3. Влияние микродобавок In и Sn на тонкую структуру Al-Cu сплавов.	152
4.4. Влияние концентрации микродобавки Sn на структуру и физико-механические свойства Al-5Cu сплава.	154
4.5. Совместное влияние добавок Sn и Mn на структуру и физико-механические свойства Al-Cu сплава.	160
4.5.1. Теоретический анализ фазовых равновесий.	161
4.5.2. Анализ микроструктуры литых и гомогенизированных сплавов.	165
4.5.3. Структура после прокатки и обработки на твердый раствор.	169
4.5.4. Изменение твердости и удельной электропроводности при старении.	170
4.5.5. Испытания на растяжение.	173
Заключение по Главе 4.	178
ГЛАВА 5. Высокотехнологичные термически неупрочняемые кальцийсодержащие эвтектические сплавы.	180
5.1. Анализ структуры слитка высокотехнологичного сплава Al ₄ Ca ₁ Fe _{0,6} Si _{0,2} Zr _{0,1} Sc, полученного на промышленном комплексе литья.	182
5.2. Идентификация кристаллической структуры соединения Al ₁₀ CaFe ₂ .	184
5.2.1. Теоретическое моделирование кристаллической структуры соединения Al ₁₀ CaFe ₂ .	187
5.2.2. Рентгенофазовый анализ.	189
5.3. Получение деформированных полуфабрикатов из сплава Al ₄ Ca ₁ Fe _{0,6} Si _{0,2} Zr _{0,1} Sc.	191
5.4. Сплавы на базе систем Al-(Ca, La, Ni).	196
5.4.1. Алюминиевый угол системы Al-Ni-La.	197
5.4.2. Алюминиевый угол системы Al-Ca-La.	200
5.4.2.1. Анализ фазовой диаграммы Al-Ca-La.	202
5.4.2.2. Склонность Al-Ca-La-Mn сплавов к горячеломкости.	205
5.4.2.3. Деформационная обработка Al-Ca-La-Mn сплавов.	206
5.4.2.4. Механизм упрочнения деформированных алюмо-матричных композитов.	222
5.4.3. Алюминиевый угол системы Al-Ca-La-Ni.	223
5.4.3.1. Анализ четвертичной системы Al-Ca-Ni-La.	225
5.4.3.2. Анализ структуры и свойств литого доэвтектического сплава на основе системы Al-Ca-Ni-La.	231

5.4.3.3. Модель упрочнения литых алюмо-матричных композитов.	234
5.4.3.4. Функциональные свойства литых алюмо-матричных композитов.	235
5.5. Новая группа $Al-Ca-Mg(-Zn)$ сплавов.	237
5.5.1. Расчетно-экспериментальный анализ фазовых равновесий.	239
5.5.2. Анализ микроструктуры.	240
5.5.3. Анализ механических свойств.	244
5.5.4. Модель упрочнения деформированных $Al-Ca-Mg$ сплавов.	247
5.5.5. Получение промышленных слитков из экспериментального сплава на основе $Al-Ca-Mg-Zn-Fe$	250
5.6. Высокотемпературные испытания на сжатие модельных сплавов.	256
Заключение по Главе 5.	260
Глава 6. Эвтектические системы на основе $Al-Cu-Ca(-Si)$ для разработки термически упрочняемых литейных и деформируемых сплавов нового поколения.	265
6.1. Алюминиевый угол системы $Al-Ca-Cu$	266
6.1.1. Анализ структуры и физико-механических свойств нового соединения $(Al,Cu)_4Ca$	268
6.1.2. Анализ структуры и физико-механических свойств нового соединения $Al_{27}Ca_3Cu_7$	274
6.1.3. Анализ структуры и физико-механических свойств нового соединения Al_8CaCu_4	276
6.1.4. Распределение фазовых областей в алюминиевом углу системы $Al-Ca-Cu$ при комнатной температуре.	281
6.1.5. Проекция поверхности ликвидус системы $Al-Ca-Cu$ в области алюминиевого угла.	282
6.1.6. Изотермический разрез системы $Al-Ca-Cu$ в области алюминиевого угла при $530^{\circ}C$	292
6.2. Примеры алюмо-матричных композиционных материалов на основе $Al-Ca-Cu$	294
6.3. Новая четверная эвтектическая система $Al-Cu-Ca-Si$ для конструирования дисперсионно-твердеющих сплавов.	297
6.3.1. Теоретический анализ фазовых равновесий.	301
6.3.2 Анализ микроструктуры экспериментальных сплавов $Al-5Cu-Ca-Si$	302
6.3.3. Анализ структуры и физико-механических свойств нового соединения $Al_2CaSiCu$	309
6.3.4. Распределение фазовых областей в твердом состоянии для алюминиевого угла четвертичной системы $Al-Cu-Ca-Si$	312
6.3.5. Анализ эффекта дисперсионного твердения в сплавах на основе $Al-5Cu-Ca-Si$	316
6.3.6. Анализ склонности к горячеломкости $Al-5Cu-Ca-Si$ сплавов.	320
6.3.7. Новый деформируемый $Al-5Cu-Ca-Si$ сплав.	322
Заключение по Главе 6.	332
Общее заключение по работе.	334

Список литературы.....	338
Приложение 1	373
Приложение 2	374
Приложение 3	375
Приложение 4	376
Приложение 5	377
Приложение 6	378
Приложение 7	379
Приложение 8	380
Приложение 9	381

ВВЕДЕНИЕ

Не вызывает сомнений утверждение о том, что развитие современных технических и технологических решений должно вестись с позиций энерго и ресурсосбережения. Данное утверждение в условиях современного производства, ориентированного на показатели эффективности и экологичности, является особенно актуальным в металлургическом производстве. Использование вторичного сырья, а также снижение количества металлургических переделов – те подходы, которые могут позволить модернизировать производство изделий в соответствии с современными нормативными требованиями. Другим 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. Подвижные железнодорожные составы, емкости хранения и транспортировки различных веществ, токопроводящие жилы, корпусы современной электроники, погружные насосы и даже мосты – далеко неполный список современных применений алюминия в дополнение к более традиционным направлениям. Однако все возрастающие требования к экологичности металлургического производства, себестоимости и к уровню технологических и эксплуатационных свойств готовых изделий вынуждают исследователей во всем мире активно вести разработки в области алюминиевых сплавов. Основные задачи подобных разработок сводятся, например, к оптимизации химического состава сплавов (в пределах марки) и/или режимов термической (термомеханической) обработки с целью повышения уровня эксплуатационных свойств или снижения себестоимости за счет использования в производстве вторичного сырья. Другой подход сводится к созданию новых композиций, отличающихся от стандартных наличием дополнительных элементов (или комплекса элементов), либо обладающих принципиально иным химическим составом, то есть сконструированных на базе новых систем легирования, либо обладающих принципиально иной структурой, полученной в результате использования специальных методов обработки или синтеза. Оптимизация химического состава сплавов в пределах марки может оказаться эффективным с точки зрения решения частных производственных задач, однако не может обеспечить принципиального повышения характеристик материала. Переход к новым системам легирования и/или производственным технологиям представляется наиболее перспективным подходом с

точки зрения получения новых материалов с улучшенным или уникальным комплексом свойств. При этом очевидно, что использование дорогостоящих добавок в таких новых системах легирования должно быть либо вовсе исключено, либо значительно ограничено до уровня приемлемой себестоимости материала.

Медь является относительно доступной и одной из базовых добавок во многих системах легирования, связанных с наиболее прочными и жаропрочными литейными и деформируемыми алюминиевыми сплавами. Упрочнение в таких сплавах чаще всего обусловлено формированием в результате распада пересыщенного алюминиевого твердого раствора (далее (Al)) нановыделений или преципитатов (от англ. «precipitates»), представленных метастабильными предвыделениями стабильных интерметаллидных соединений Al_2Cu (θ -фаза), $Al_4CuMg_5Si_4$ (W-фаза), $Al_5Mg_8Si_6Cu_2$ (Q-фаза) и. т.д. Сплавы, упрочняемые в результате формирования данных структурных составляющих, обладают сбалансированным сочетанием прочности, жаропрочности, вязкости. Медьсодержащие сплавы на базе Al - Si - Cu (- Mg) (медиевые 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 более широкому внедрению данных материалов 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 , 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 °C) с режимом упрочняющей термической обработки, который включает высокотемпературный нагрев (обычно при температурах 500-540 °C) для гомогенизации или обработки на твердый раствор, последующую закалку и низкотемпературное старение (обычно при температурах до 200 °C). Серебро (Ag) – другая добавка, влияние которой на свойства Al - Cu сплавов последние несколько десятилетий также активно изучается. Однако существенный эффект от ведения данной добавки наблюдаются 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). Показано, что после прокатки и упрочняющей термической обработки такого сплава предел текучести достигает 435 МПа, предел прочности 505 МПа, при высоком относительно удлинении не менее 10 %. 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 полуторовековую 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. Для введения армирующих частиц могут быть использованы различные технологии, включающие замешивание твердых частиц в расплав, механическое легирование, пропитка расплавом преформы и др. 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. Эвтектики по своей природе, как правило, являются высокотехнологичными сплавами, что позволяет получать из них фасонные отливки сложной формы и различные деформированные полуфабрикаты, вплоть до фольги. 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-P3M (P3M - 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 перечисленном выше эвтектикообразующим элементам может явиться добавка кальция Ca. Кальций широко используется в металургическом 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 AK4 (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 °C), контролируя размер зерна, они вытесняются сплавами типа 2214 (на базе Al-Cu-Mn(-Mg), отечественный аналог сплав типа AK8) или 2219 (отечественный аналог сплав 01201), в которых доля эвтектики гораздо меньше, однако матрица более термически стабильная (основными фазами упрочнителями являются метастабильные выделения Al_2Cu (θ-фаза), а не Al_2CuMg (S-фаза)). Другим недостатком сплавов данной группы является

необходимость легирования дорогостоящим никелем. Однако переход к термически упрочняемым сплавам на основе принципиально новой системы Al-Cu-Sa, 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.

Цель работы

Обоснование возможности повышения прочности после термической обработки литьевых 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 литьевых 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 литьевых 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 литьевых и деформируемых алюминиевых сплавов, обладающих повышенным уровнем механических свойств в сравнении с промышленными аналогами.
5. Изучить влияние эвтектикообразующих элементов, включающих РЗМ (La) и Ni, на фазовые равновесия в соответствующих системах, содержащих Са, включая построение

фазовых диаграмм в области алюминиевого угла с целью обоснования возможности конструирования на их основе новых высокотехнологичных естественных алюмо-матричных 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.%) ингибит 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.% (~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 неописанного 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-Т1 на плавку и литье алюминиево-кальциевых сплавов, упрочняемых наночастицами фазы $L1_2$, включая рекомендации по применению шихтовых материалов, а также регламент № 11.2072.2017-Р1 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 °C в течение 3 ч в условиях ООО «Авиаль» в виде слитков были

использованы для получения присадочной сварочной проволоки диаметром 2,0 мм, предназначенный 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 катализитический 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, РЗМ, 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 результаты 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 антакоррозионной 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).

Публикации. Всего автором в авторстве и соавторстве опубликовано не менее 100 статей в изданиях из перечня ВАК РФ, в их числе 100/74/90 статей в рецензируемых изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Scopus/Web of Science/РИНЦ, из которых не менее 40 статей опубликованы в изданиях, входящих в топ Q1 (1-го квартриля) баз Scopus и WoS. Также, получено 6 патентов и поданы 2 заявки на регистрацию новых разработок. Основные публикации, наиболее близко относящиеся к теме диссертационной работы, представлены ниже:

1. **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. *Journal of Alloys and Compounds* 993 (2024) 174695. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174695>
2. **T.K. Akopyan**, 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. **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. *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, **T.K. Akopyan**, E.A. Naumova, V.V. Doroshenko, T.A. Sviridova, N.O. Korotkova. Formation and characterization of $Al_{10}CaFe_2$ 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 $Al_{20}Cu_2Mn_3$ Disperoids. *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. Летягин, **Т. К. Акопян**, 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. Летягин. 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. **T.K. Akopyan**, 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, **T.K. Akopyan**, 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. Акопян**, С.С. Мишурев, А.А. Сокорев. Технологичность и формирование структуры алюмокальциевого доэвтектического сплава при получении

- слитков и деформационной обработке. Цветные металлы 2 (2020) 76-82. (Belov N. A., Akopyan T. K., 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, **T. Akopyan**, 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. **T. K. Акопян**, 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. (**T.K. Akopyan**, 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. **T.K. Akopyan**, 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. **T.K. Akopyan**, 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. **T.K. Akopyan**, 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. **T.K. Akopyan**, 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, **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(12) (2019) 1246. <https://doi.org/10.3390/met9121246>

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

1. Грант РНФ 23-79-10147 (2023-2026 гг). Разработка новых термостойких дисперсионнотвердеющих 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 РНФ 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 РНФ № 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 алюноматричных 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 литьевых алюминиевых сплавов на базе системы Al-Si-Cu и деформируемого сплава B95».
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 рисунков, 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. Свиридовай, Ю.О. Красильниковой, М.В. Горшенкову, Ф.О. Миловичу, А.С. Просвирякову, А.В. Коротицкому, 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.

ГЛАВА 1. Современное состояние и тенденции мировых разработок медьсодержащих и эвтектических алюминиевых сплавов.

За последнее время для экономии энергии и снижения количества выхлопных газов в автомобильной и авиаракетной промышленности наблюдается устойчивый рост интереса к замене компонент двигателей и агрегатов на более легкие сплавы. В частности, является актуальной задача изготовления двигателей автомобилей (блок цилиндров и головок) из алюминиевых сплавов, которые в этом случае должны обладать соответствующим уровнем механических и физических свойств [1, 2]. Для этой цели традиционно используются литьевые алюминиевые сплавы на базе систем Al-Cu [3-7], Al-Si-Cu-Mg и Al-Si-Mg [8-14], среди которых наибольшее распространение получили сплавы A356 (Al-Si-Mg) [9, 14] и A319 (Al-Si-Cu-Mg) [8, 10, 11, 12, 13] поскольку они обеспечивают высокие литьевые свойства и относительно высокие механические свойства при комнатной температуре и при кратковременных нагревах до 225 °C. Упрочнение в этих сплавах обусловлено формированием при старении наноразмерных когерентных или частично когерентных метастабильных фаз, которые, однако, имеют ограниченную термическую стабильность при температурах выше 200 °C [15]. Планируемое увеличение мощности двигателя в ближайшем будущем, как ожидается, повысит рабочую температуру до 300–350 °C [16, 17], что полностью исключает возможность использования марочных сплавов, интенсивное разупрочнение которых наблюдается уже при кратковременных нагревах при 300 °C. Сложившаяся ситуация предопределила рост числа работ изучающих возможность повышения термической стабильности структуры и механических свойств алюминиевых сплавов. На основе имеющейся в литературе информации наиболее перспективным

представляется подход, согласно которому для повышения жаропрочности алюминиевых сплавов необходимо повысить термическую стабильность основной упрочняющей фазы, которая, в большинстве случаев, представлена в виде вторичных когерентных или частично когерентных наночастиц, образованных при старении [18-20].

Явление старения, открытое в 1906 году Альфредом Вильмом (Alfred Wilm), когда он обнаружил, что после закалки дюралюминиевый сплав Al-Cu-(Mg-Mn) постепенно твердеет при комнатной температуре, и в настоящее время остается одним из главных инструментов управления структурой и свойствами алюминиевых сплавов. После открытия данного явления потребовалось около 30 лет, чтобы объяснить, что это упрочнение было вызвано образованием очень дисперсных зон, которые на тот момент не могли быть визуализированы ни одним микроскопом [21, 22], а их наличие было установлено с использованием метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS). Эти зоны были названы в 1939 году «зонами Гинье-Престона (ГП)» в честь двух исследователей, которые одновременно и независимо раскрыли с помощью SAXS причину наблюдаемого упрочнения. В настоящее время методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) и атомно-зондовой томографии (АЗТ) позволяют детально и количественно охарактеризовать микроструктуру дисперсионно-твердеющих алюминиевых сплавов.

Формирование структуры в процессе старения дисперсионно-твердеющего сплава и результирующее поведение в процессе упрочнения определяются не только термодинамикой, но также сильно зависят от кинетических аспектов. В этой связи для более полного понимания процесса старения необходим анализ фундаментальных механизмов, определяющих процессы распада пересыщенного алюминиевого твердого раствора, формирования упрочняющих наночастиц (также продуктов старения или преципитатов) и сопутствующее развитие упрочнения.

1.1. Диффузионное зародышеобразование в процессе твердофазного превращения.

Согласно [23] зарождение — это процесс, при котором из исходной фазы возникает наименьший выживаемый агрегат более стабильной фазы. Зарождение — это процесс, в котором участвует более одного атома. При этом атомы движутся вверх по градиенту свободной энергии. Это возможно только потому, что зародышеобразование происходит в очень малых масштабах (до нескольких сотен атомов) исключительно за счет флуктуаций. Единичный атомный процесс явления зарождения представляет собой индивидуальный термически активированный диффузионный скачок. Кластер атомов, организованный как

новая фаза, называется «эмбрионом» до тех пор, пока он не достигнет критического размера, после чего такой кластер называется «зародышем».

Независимо от того, является ли матрица или зарождающаяся фаза твердым, жидким или газообразным, зародышеобразование можно рассматривать как серию двухатомных или бимолекулярных реакций. Эмбрион «растет» за счет статистических флуктуаций до критического размера ядра или распадается обратно на отдельные атомы («мономеры») путем добавления или вычитания отдельных атомов или молекул. С точки зрения вероятности трехатомные реакции и реакции более высокого порядка, включающие одновременное присоединение двух или более атомов или молекул, достаточно маловероятны, поэтому ими можно пренебречь.

Движущей силой зародышеобразования является отрицательное изменение свободной энергии, сопровождающее образование более стабильной фазы. Однако по мере развития зародыша одновременно появляются по крайней мере одна, а обычно два фактора, препятствующие процессам формирования и развития зародышей. Одним из таких факторов является межфазная энергия, возникающая из-за того, что зародыш отличается от окружающей матрицы кристаллической структурой, составом или тем и другим. Различие в числе и типе химических связей между атомами на «поверхности» зародыша и атомами внутри его можно рассматривать в квазихимической теории как источник межфазной энергии. Вторая «сила», противодействующая процессу зарождения, возникает, когда мольный объем в зародыше отличается от такового в матрице, что приводит к возникновению энергии упругой деформации.

Как известно термодинамика фазовых превращений может быть хорошо описана с использованием функции термодинамического состояния – свободной энергии Гиббса (G).

$$G=E+PV-TS=H-TS \quad (1.1)$$

Относительная стабильность конкурирующих фаз и количественная оценка термодинамической «движущей силы» фазовых превращений зависит от соответствующих термодинамических параметров, таких как температура (T), давление (P) и химический состав (X). Внутренняя энергия (E) и энтропия (S) фазы часто могут обеспечивать прямую связь с факторами, относящимися к атомному строению и межатомному взаимодействию. Если вид функции $G(T,P,X)$ известен, то практически все термодинамические свойства системы могут быть выведены из известных производных от свободной энергии Гиббса и связанных с ней величин. При постоянных T и P системы имеют тенденцию эволюционировать в сторону состояния с более низкой свободной энергией, а устойчивое

равновесие характеризуется минимумом функционала свободной энергии. При этом могут возникать локальные минимумы свободной энергии системы, приводящие к метастабильным состояниям.

Зарождение в основном представляет собой явление флуктуации в переохлажденной или пересыщенной фазе, которое создает области новой фазы (или комбинации фаз), которые при определенных условиях могут самопроизвольно расти, рассеивая избыточную свободную энергию и изменяя фазовый состав системы. Возникновение новой фазы обычно происходит в определенных местах внутри исходной фазы, и количество этих центров превращения или зародышей, появляющихся в единице объема и в единицу времени, существенно определяет скорость зародышеобразования. Если зародыши появляются в случайных местах в исходной фазе, процесс зародышеобразования называется гомогенным. Образование новой фазы может быть катализировано наличием сингулярностей в системе, таких как межфазная поверхность или дефекты решетки, и в таком случае процесс зародышеобразования происходит преимущественно в этих особых местах. В этом случае процесс зародышеобразования называется гетерогенным. Скорость гетерогенного зарождения очевидно ограничена плотностью этих особых участков.

Основы того, что металлурги и материаловеды, физики и химики называют классической теорией зарождения (нуклеации (classical nucleation theory CNT)), были в основном заложены Гиббсом (1875, и далее) в конце XIX в. Он ясно показал, что инициирование фазового превращения в переохлажденной или пересыщенной метастабильной фазе, вызванное пересечением фазовой границы на соответствующей фазовой диаграмме, обычно сталкивается с «барьером зародышеобразования», препятствующим образованию термодинамически предпочтительной фазы или фаз. Этот кинетический барьер или торможение возникает из-за того, что зарождение новой термодинамически более стабильной фазы (фаз) связано с образованием небольших областей, разделенных межфазной границей, требующих затрат (свободной) энергии или работы для их создания. Эта поверхностная (свободная) энергия или работа представляет собой основной барьер для образования новой фазы; однако, в случае твердофазных превращений появление зародышей новой фазы может сопровождаться локальными напряжениями/деформациями внутри материнской и формирующейся фаз в результате разности мольных или атомных объемов между фазами или вследствие кристаллографического несоответствия решеток. Связанная с этим упругая энергия вносит вклад в работу, связанную с формированием гетерофазных флуктуаций, запускающих трансформацию системы.

Как изменение свободной энергии на единицу объема зародыша (называемое «объемным изменением свободной энергии», ΔG_V), так и энергия упругой деформации на единицу объема зародыша, W , изменяются как третья степень радиуса зародыша, $\sim r^3$. Однако межфазная энергия γ изменяется как $\sim r^2$. Таким образом, для малых размеров эмбриона увеличение свободной энергии системы за счет межфазной энергии, больше, чем уменьшение свободной энергии, обеспечиваемое ΔG_V (как и γ , работа W всегда положительна).

Свободная энергия эмбриона увеличивается до тех пор, пока при достаточно большом размере эмбриона изменение ΔG_V , наконец, не остановит рост изменения полной стандартной свободной энергии ΔG^0 . Этот подъем останавливается, когда $\partial(\Delta G^0)/\partial r=0$; соответствующий радиус называется r^* критическим радиусом или радиусом критического зародыша. При больших значениях r ΔG^0 непрерывно уменьшается и в конце концов становится отрицательной. Такое поведение ΔG^0 проиллюстрировано на рис. 1.1.

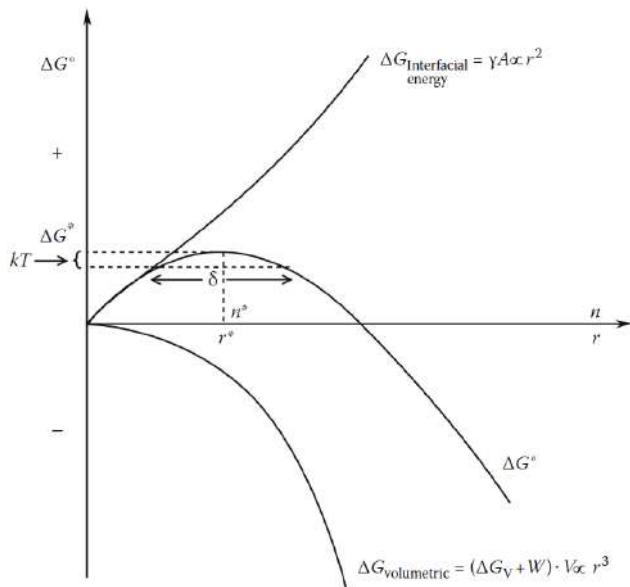


Рис.1.1. Изменение ΔG^* для формирования зародыша с радиусом r или числом атомов в зародыше n [23].

Гомогенное зародышеобразование происходит в структурно совершенной области матричной фазы. Гетерогенное зародышеобразование происходит с помощью структурных несовершенств, таких как граница зерен, граница субзерен, граница двойников, дислокация, скопления вакансий и т. д. Несовершенства уменьшают ΔG^* (значение ΔG^0 при $r=r^*$) и свободную энергию активации для формирования критического зародыша за счет обеспечения части межфазной энергии и/или энергии упругой деформации, необходимой

для завершения процесса зародышеобразования. Когда равновесные тепловые вакансии при температуре превращения поглощается ядром, чистого уменьшения ΔG^* не происходит, поскольку такие вакансии должны быть сгенерированы где-то еще в матрице. С другой стороны, избыточные вакансии, присутствующие в структуре в результате закалки с повышенной температуры отжига или образованные иным образом, приводят к чистому уменьшению ΔG^* .

Для облегчения процесса зарождения можно попытаться изменить кристаллическую структуру, состав, ориентационное соотношение и структуру межфазной границы. Фактически образуются не те зародыши, которые обязательно принадлежат наиболее стабильной фазе или фазе с составом, обеспечивающим наименьшую свободную энергию, а зародыши тех фаз, которые образуются наиболее быстро. Обычно, хотя и не всегда, эти зародыши обеспечивают самый низкий ΔG^* , поскольку это, безусловно, самый сильный переменный член в общем уравнении для скорости зарождения.

По сути, следуя Гиббсу, существует два принципиально разных механизма, с помощью которых может быть инициировано твердофазное превращение: спинодальный распад и зарождение и рост. Спинодальный распад не требует зародышеобразования; он начинается сразу везде, когда обеспечены надлежащие термодинамические и кинетические условия, и протекает самопроизвольно через эволюцию синусоидальных волн состава. Оба способа преобразования могут давать продукт - фазу с составом, отличным от состава матрицы. Однако только превращения, инициированные зародышеобразованием, также могут непосредственно привести к изменению кристаллической структуры и/или ориентационного соотношения.

Флуктуации структуры, состава и энергии происходят за счет твердофазной диффузии. В структуре существует множество возможностей для инициации гетерогенного зарождения. Гомогенное зародышеобразование обычно происходит только тогда, когда движущая сила высока и/или кристаллические структуры матрицы и зародыша достаточно близки, чтобы минимизировать энергию на межфазной границе.

1.2. Старение Al-Cu сплавов.

Постоянный рост интереса к повышению прочности дисперсионно-твердеющих алюминиевых сплавов как при комнатной, так и при повышенных температурах привел к появлению многочисленных работ по разработке новых сплавов или оптимизации режимов термомеханической обработки существующих. Хотя фазовые равновесия ограничивают общее содержание легирующих элементов до уровня менее 8-10 масс.% для большинства

дисперсионно-твердеющих алюминиевых сплавов и, таким образом, налагаются ограничения на максимально достижимую объемную долю выделений упрочняющей фазы, за счет использования микролегирующих добавок, способствующих образованию специфической структуры продуктов старения, возможно дополнительное и существенное улучшение механических свойств как при температуре окружающей среды, так и при повышенных температурах. Одними из наиболее широко используемых являются дисперсионно-твердеющие сплавы 2xxx на основе системы Al–Cu. Процессы старения в этих сплавах относительно хорошо изучены, разработано несколько коммерческих сплавов, которые используются в самолетостроении.

Двойная диаграмма Al–Cu в области алюминиевого угла представлена на рис.1.2а [24, 25]. На диаграмме также отображены линии сольвуса для зон ГП и метастабильных фаз θ'' и θ' . Максимальная растворимость Cu в Al в твердом состоянии составляет 2,40 ат.-% (или 5,65 масс.-%) при эвтектической температуре 548,2 °С. Равновесная θ (Al₂Cu)-фаза (рис.1.2б) имеет сложную объемно-центрированную тетрагональную структуру (пространственная группа I4/mcm, $a = 0,607$ нм, $c = 0,487$ нм) и температуру плавления ~590 °С. θ -фаза не имеет плоскостей решетки, хорошо сочетающихся с плоскостями матрицы. Между выделениями θ -фазы и алюминиевой матрицей наблюдался ряд ориентационных отношений (ОС), описанных ранее в [26].

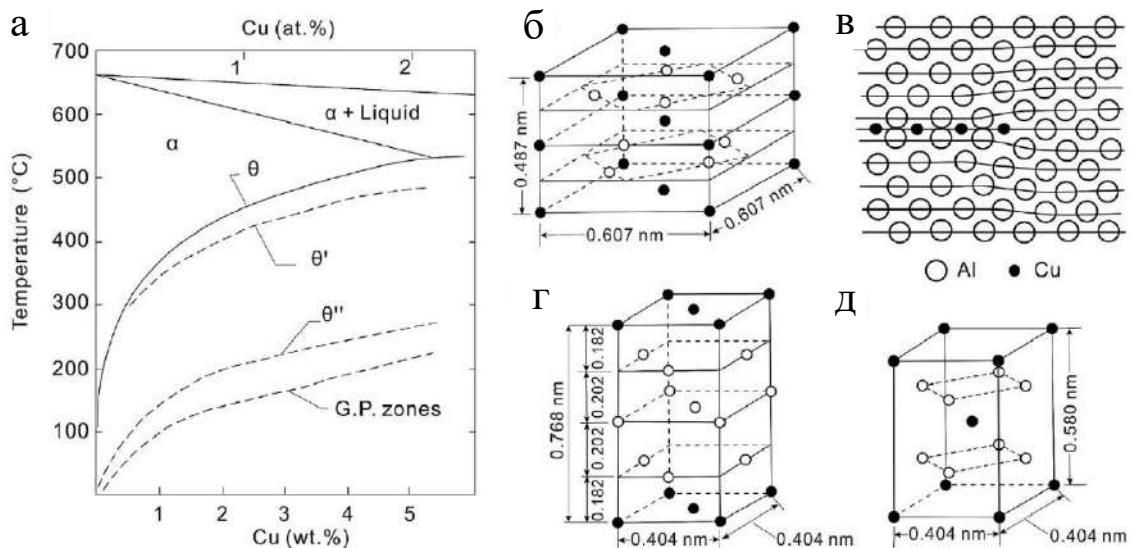


Рис.1.2. (а) Двойная диаграмма Al–Cu в области алюминиевого угла, элементарная ячейка θ (Al₂Cu)-фазы (б), зоны ГП (в), θ'' -фазы (г) и θ' -фазы (д) [24, 25].

Последовательность распада пересыщенного алюминиевого твердого раствора в системе Al–Cu ранее была описана следующим образом: (Al) \rightarrow ГП1 \rightarrow ГП2 (или θ'') \rightarrow θ' \rightarrow стабильная θ -фаза [27-29].

Зоны ГП1 формируются в виде одноатомных слоев дисков в плоскостях $\{001\}$ Al (рис.1.2в). Эти зоны были обнаружены в 1938 году независимо Гинье и Престоном по полосам на рентгенограммах, полученных от сплавов Al-Cu. Результаты, полученные с помощью одномерной атомно-зондовой томографии в ранних исследованиях, показали, что состав Cu в зонах ГП1 составляет примерно 33 ат.%, что соответствует составу равновесной θ -фазы. Более поздние работы с использованием трехмерной атомно-зондовой томографии с почти атомным разрешением дали аналогичные результаты. Однако в работе [30] утверждается, что реальная концентрация Cu в зонах ГП1 близка к 100 ат.%. Таким образом, зоны ГП1 можно описать как структуры, состоящие из одиночных слоев атомов Cu, формирующихся в плоскостях $\{001\}$ Al. За образованием зон ГП1 обычно следует образование зон ГП2 или θ'' . θ'' -фаза имеет тетрагональную элементарную ячейку ($a = 0,404$ нм, $c = 0,768$ нм), рис.1.2г, которая по существу представляет собой искаженную гранецентрированную кубическую структуру в которой атомы Cu и Al упорядоченно расположены в плоскостях (001) Al. Атомная структура плоскости $(001)\theta''$ идентична таковой для структуры матрицы (Al). Принятая структурная модель ГП2 состоит из двух слоев Cu $\{002\}$, разделенных тремя плоскостями Al со стехиометрией Al_3Cu [31-32]. Расчеты из первых принципов [33] также убедительно подтверждают эти структурные модели. Плоскости $(010)\theta''$ и $(100)\theta''$ очень похожи на плоскости $(010)(\text{Al})$ и $(100)(\text{Al})$, за исключением небольшого сжатия в направлении $[001]\theta''$. Преципитаты θ'' формируются в виде полностью когерентных пластинок с габитусной плоскостью $\{001\}(\text{Al})$ и ориентационным соотношением следующего вида: $(001)\theta''/(001)\text{Al}$, $[100]\theta''/[100]\text{Al}$. θ' также имеет тетрагональную структуру (пространственная группа $14/m\bar{3}m$, $a = 0,404$ нм, $c = 0,580$ нм), рис. 1.2д, и номинальный состав Al_2Cu . Ее плоскость $(001)\theta'$ аналогична $\{001\}(\text{Al})$, за исключением отсутствия атома в центре грани. Плоскости $(100)\theta'$ и $(010)\theta'$ существенно отличаются от плоскостей матричной решетки расположением и расстоянием между атомами. Следовательно, θ' имеет форму прямоугольной или восьмиугольной пластины в $\{001\}(\text{Al})$ с тем же ориентационным соотношением, что и для θ'' -фазы относительно гранецентрированной кубической алюминиевой матрицы (Al) ($a = 4,05$ Å), обеспечивающей полную когерентность в ее плоскости $(001)\theta'$ [28]. Полученная в результате пластинчатая морфология с чрезвычайно высоким соотношением сторон (пластины θ' обычно имеют толщину 1–10 нм и длину 0,1–1 мкм [34]) является ключом к их роли в качестве эффективных упрочняющих компонентов [35].

Промежуточные метастабильные фазы θ'' и θ' имеют более низкие энергетические барьеры активации для зародышеобразования, чем равновесная фаза θ , так как кристаллические структуры этих переходных фаз могут достичь более высокой степени

когерентности и, следовательно, меньшего вклада межфазной энергии в ΔG^* . Кроме того, фазы θ'' и θ' принимая пластинчатую морфологию, которая перпендикулярна упруго-мягким направлениям $<100>\text{Al}$ в алюминиевой матрице, позволяет снизить вклад упругой деформации в ΔG^* . Напротив, сложная кристаллическая структура равновесной θ -фазы несовместима с матрицей и приводит к образованию межфазной поверхности с высокой энергией и высоким вкладом в ΔG^* .

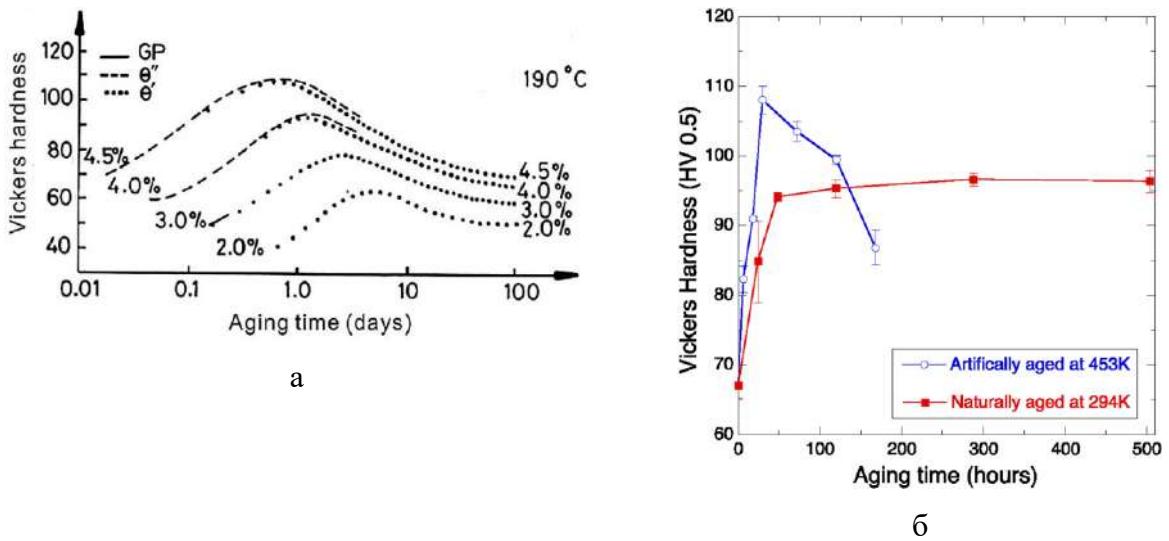


Рис.1.3. (а) Влияние состава сплава и температуры старения на максимальную твердость, достигаемую в бинарных сплавах Al–Cu [24, 28] и (б) Эволюция микротвердости в зависимости от времени старения при 294 К (естественное старение) и 453 К (искусственное старение) для литового сплава Al-4%Cu после гомогенизации 24 ч при 540 °C с последующей закалкой в воду [36].

В работе [28] изучено влияние искусственного старения при 190 °C на упрочнение в бинарных сплавах Al–Cu. Утверждается, что упрочнение в сплавах обусловлено формированием θ'' и θ' , тогда как согласно данным, представленным на рис.1.2а, при данной температуре формирование зон ГП1 наблюдаться не должно. Однако в более поздней работе [36] с использованием передового методов просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения наблюдалось формирование зон ГП1 при высокой температуре старения 180 °C, что, по графику на рис.1.2а, также находится выше температуры сольвус для этих зон. В частности, на рис.1.3б показана реакция сплава Al-4%Cu на естественное и искусственное старение при температуре 453 К. Анализ изменения твердости во времени демонстрирует три различные стадии. Микротвердость быстро увеличивается до тех пор, пока не достигнет максимального значения (около 110 HV) значения через 30 часов. В дальнейшем микротвердость несколько снижалась со временем

старения до 120 ч и более существенно снижается при длительном старении, что приводит к перестаренному состоянию. Наблюдаемая картина упрочнения при старении является типичной для бинарных Al-Cu сплавов, подвергнутых искусственному старению [36].

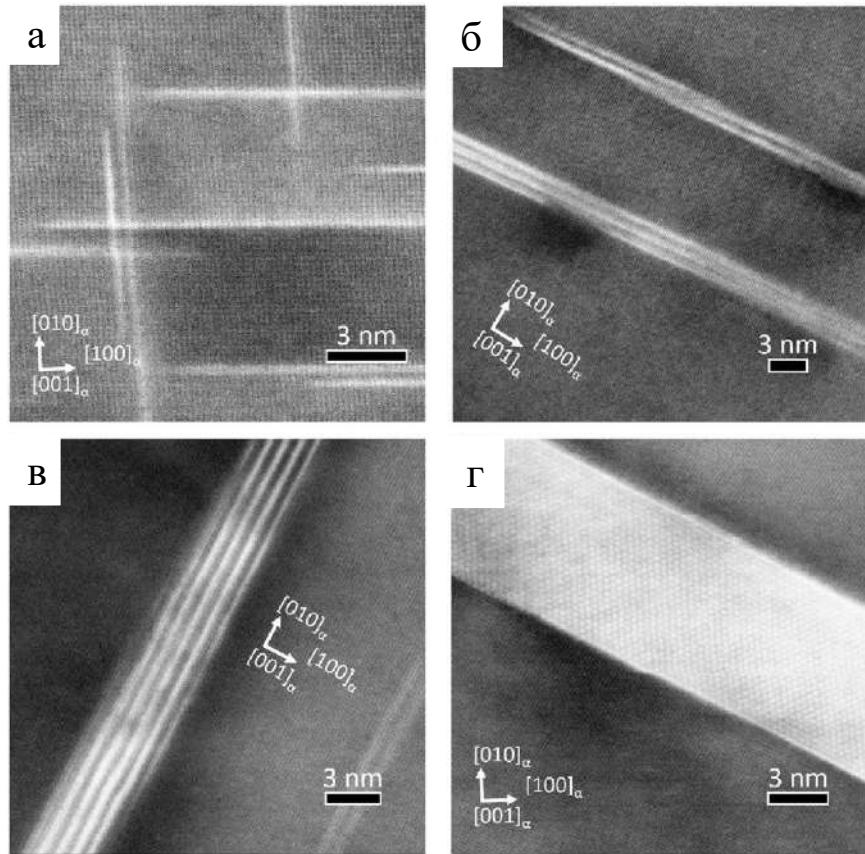


Рис.1.4. Микрофотографии высокого разрешения (HAADF-STEM) образцов Al-4%Cu, состаренных при 453 К. (а) Монослойные зоны ГП1, образовавшиеся после старения в течение 18 часов, (б) Преципитаты θ'' -фазы, состоящие из 3 слоев Al, зажатых 2 слоями Cu, образовавшиеся после старения на 30 ч. Иногда эта последовательность повторялась дважды (в). Многослойное выделение θ'' , образовавшееся после старения в течение 120 ч; (г) толстое выделение θ' -фазы, образовавшееся после старения в течение 168 ч [36].

Для изученного сплава три разных типа выделений, имеющих форму дисков, параллельных плоскостям $\{100\}$ кубической ГЦК-решетки (Al) были обнаружены методом ПЭМ в образцах, состаренных при комнатной и повышенной температуре. Изображения структур, полученных методом ПЭМ высокого разрешения (HAADF-STEM), представлены на рис.1.4. Зоны Гинье-Престона (ГП1), образованные монослоем атомов, богатых медью, показаны на рис. 1.4а. Выделения θ'' -фазы состоят из 3 слоев Al, зажатых между двумя слоями Cu (рис. 1.4б), и эта последовательность может повторяться дважды (рис. 1.4в) или, в редких случаях, больше раз (рис. 1.4в), что приводит к формированию многослойных

выделений θ'' -фазы. Наконец, после более длительного старения при высокой температуре выделяются толстые пластины θ' -фазы (рис. 1.4г) [37-40].

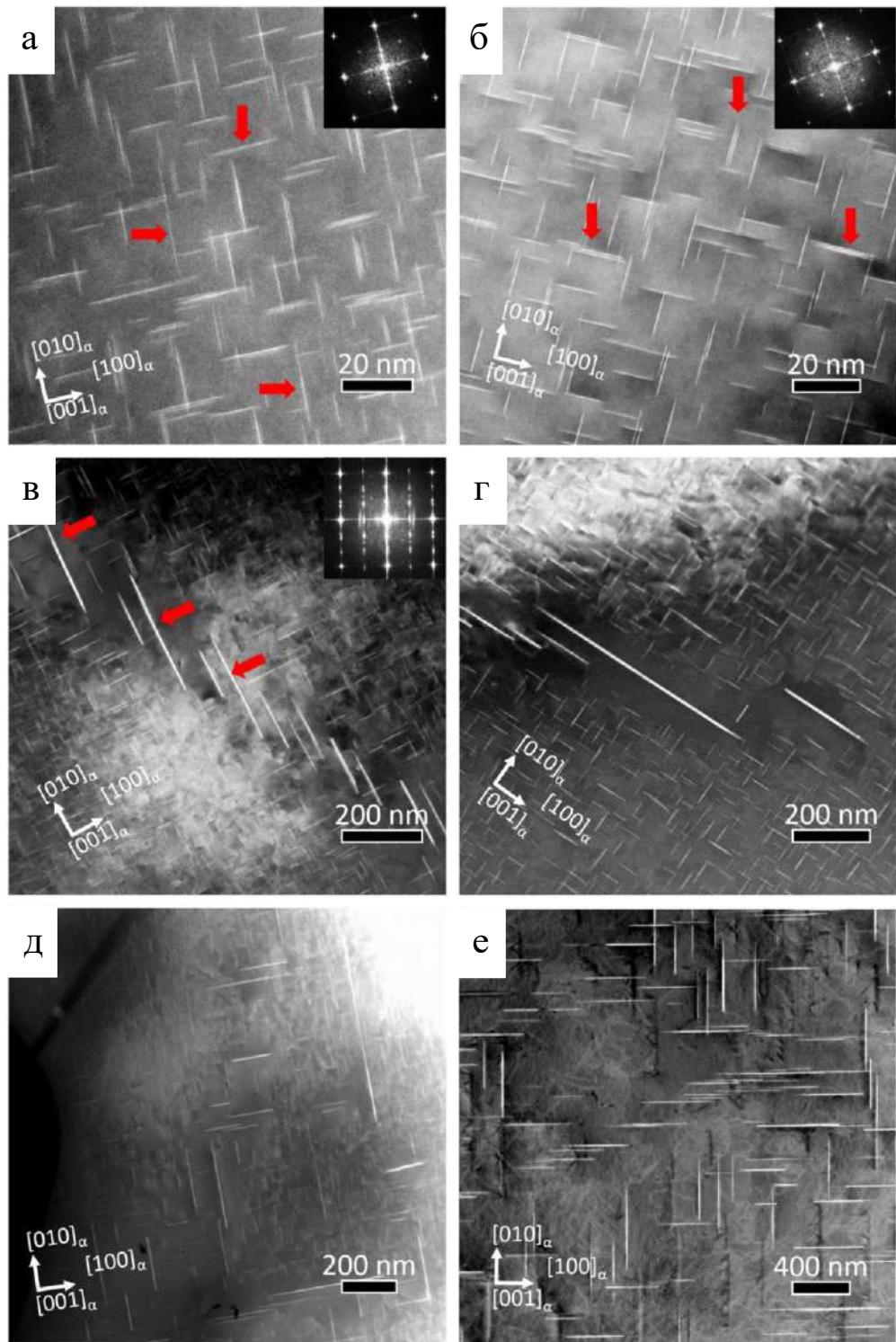


Рис.1.5. Микрофотографии HAADF-STEM образцов Al-4%Cu, состаренных при 453 К в течение (а) 6 часов. Несколько монослойных зон ГП (в отличие от двухслойных выделений θ'') отмечены стрелками. (б) 18 часов. Несколько многослойных выделений θ'' отмечены стрелками. (в) 30 ч, (г) 72 ч, д) 120 ч и (е) 168 ч. [36].

ПЭМ фотографии высокого разрешения, иллюстрирующие пространственное распределение выделения при искусственном старении показаны на рис. 1.5. Изображения 1.5(а) и (б) демонстрируют структуру, состоящую из равномерно распределенных дисперсных зон ГП1 и выделений θ'' [37-39]. Несколько зон монослойного ГП1 (в отличие от двухслойных выделений θ'') отмечены стрелками на рис. 1.5а, что соответствует 6 ч старения, тогда как несколько многослойных выделений θ'' отмечены стрелками на рис. 1.5б, что соответствует 18 ч старения.

Дальнейшее старение до 30 ч приводит к пиковому упрочнению, микроструктура которого характеризуется равномерным распределением узких выделений θ'' -фазы (рис. 1.5в). Было обнаружено, что выделения θ' в состоянии максимального упрочнения гетерогенно зарождаются на границах зерен и дислокациях, образуя лестничные структуры, как показано на рис. 1.5в. Дальнейшее старение в течение 72 ч (рис. 1.5г) и 120 ч (рис. 1.5д) привело к гомогенному зарождению и росту выделений θ' -фазы, при этом выделения θ' -фазы, зародившиеся на дислокациях, продолжают расти, а объемная доля выделений θ'' уменьшается. После более длительного старения (168 часов) фаза θ'' полностью растворяется, и в микроструктуре преобладают дискообразные толстые выделения θ' -фазы (рис. 1.5е).

Пластинки θ'' наблюдались через 18 часов, а их средняя толщина (1,4-1,6 нм) соответствовала последовательности $[\text{CuAl}_3]_2$ согласно параметрам решетки $a=b=3.98 \text{ \AA}$, $c=7.66 \text{ \AA}$, рассчитанным из первых принципов. При этом отмечается удовлетворительная сходимость с экспериментальными данными: $a=b=4.04 \text{ \AA}$ и $c=7.68 \text{ \AA}$. Отмечается, что по мере увеличения времени старения до 30 часов диаметр пластинок θ'' увеличивался, тогда как средняя толщина остается постоянной, а более толстые пластинки, совместимые с последовательностью $[\text{CuAl}_3]_3$, были обнаружены только через 120 часов (рис. 1.5д). Выделения θ' -фазы были обнаружены только после 30 часов старения, при этом отмечается, что зарождение происходит вдоль дислокаций, что согласуется с результатами в [41]. Дальнейшее старение в течение 120 часов приводит к гомогенному зарождению и росту выделений θ' -фазы по всей микроструктуре с соотношением сторон $\sim 20-30$. С 120 до 168 часов выделения θ' -фазы увеличиваются в диаметре и толщине, при этом соотношение сторон остается постоянным.

На основе полученных данных утверждается, что достижение пикового упрочнения в процессе старения (30 ч) связано с однородным распределением выделений θ'' -фазы, поскольку выделения θ' -фазы на этой стадии в основном группируются вокруг дислокаций и границ зерен и не вносят существенного вклада в упрочнение сплава. Незначительное снижение микротвердости на втором этапе (между 30 и 120 ч) можно объяснить не

уменьшением общей объемной доли выделений, а заменой дисперсных выделений θ'' -фазы на более крупные (за счет укрупнения) и выделений θ' -фазы. Наконец, укрупнение выделений θ' -фазы приводит к снижению твердости после более чем 120 ч термообработки в перестаренном состоянии. Таким образом, можно предположить, что двухслойные и трехслойные диски θ'' -фазы являются наиболее эффективными упрочняющими выделениями в сплаве (рис. 1.3), и что увеличение их объемной доли является лучшей стратегией повышения эффекта упрочнения сплава при искусственном старении при 453 К.

Кривые старения на рис.1.3а позволяют также сравнить влияние содержания меди в сплаве на эффект дисперсионного твердения. Как ясно показано, максимальная твердость сплавов Al–Cu сильно зависит от состава. В частности, при заданной температуре старения более высокое значение максимальной твердости можно получить в сплаве с более высокой концентрацией Cu. Это связано с тем, что более высокая концентрация Cu обеспечивает более высокую объемную долю выделений. Кроме того, более высокая концентрация Cu может привести к более высокой движущей силе для формирования выделений, что, в свою очередь, приводит к меньшему энергетическому барьеру активации нуклеации и, следовательно, к более высокой скорости нуклеации и, следовательно, к большему количеству выделений в микроструктуре.

Следует отметить, что влияние θ'' -фазы является ключевым в упрочнении только бинарных Al–Cu сплавов. Для промышленных литейных (сплавы типа A319 [10, 42-44]) и деформируемых сплавов (типа 2219 [45-48]) с Al–Cu матрицей ключевым является именно вклад θ' -фазы. Последний факт обуславливает длительную историю изучения структуры и свойств именно θ' -фазы [28, 49-51]. Как отмечено выше, данные выделения имеют пластинчатую морфологию с когерентными границами раздела $(001)\theta' \parallel \{001\}(Al)$, параллельными их широким граням, и частично когерентными границами раздела на их периферии [18]. Эту морфологию часто объясняют большой анизотропией межфазной свободной энергии (γ) и энергии упругой деформации между когерентными и полукогерентными межфазными границами, при этом широкие когерентные границы имеют меньшее значение γ , чем частично когерентные. Недавние расчеты из первых принципов, которые отделили вклады межфазной энергии и энергии упругой деформации, показали коэффициент анизотропии ~ 3 [52, 53]. Оценка данных параметров в работах [53, 54] позволила установить следующий уровень значений: 152-235 мДж/м² для энергии когерентной границы и 487-615 мДж/м² для частично когерентной границы.

В итоге формирование выделений θ' -фазы пластинчатой морфологии с чрезвычайно большим соотношением сторон (длины к толщине) является ключом к их роли в качестве эффективных упрочняющих компонентов [35]. Развитие данной желаемой структуры

выделений с большим соотношением сторон тесно связано со структурой межфазной границы и механизмами роста выделений θ' -фазы [55]. В работе [56] с использованием расчетно-экспериментальных методов проведены детальные исследования структуры выделений θ' -фазы на примере модельного бинарного сплава Al–1,7 ат.-% Cu, который был исследован ранее в работах [55, 57-59], в том числе в пионерских работах Гинье [57] и Престона [58]. Сплав последовательно после гомогенизации и горячей экструзии при 450 °C подвергался последующему нагреву при 525 °C/30 мин с последующей закалкой в воду. Далее проводилось старение при 200 °C 30 мин или 24 ч.

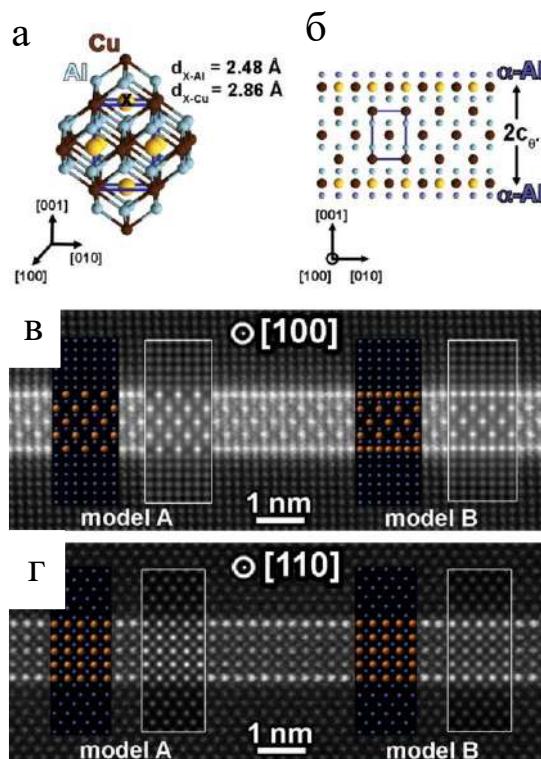


Рис.1.6. (а) Межузельные позиции X (желтые сферы) в положении (0,5, 0,5, 0) и симметрично эквивалентные позиции внутри объемной кристаллической структуры θ' -фазы; элементарная ячейка показана синим цветом. (б) θ' -фаза толщиной $2c_{\theta'}$ со всеми интерстициальными позициями, занятыми на верхней и нижней широкой поверхностях (желтые сферы); выделение зажато между двумя слоями матричных атомов алюминия вдоль (в) и (г). Экспериментальные изображения HAADF-STEM с наложенными изображениями результатов моделирования межфазной структуры (модели «А» и «В») [56].

Полученные в работе результаты с использованием сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (HAADF-STEM) выявили наличие избыточных атомов Cu на границе раздела $\theta'/(Al)$ на ранних стадиях зарождения выделений θ' -фазы. Для объяснений полученных наблюдений в работе проведено атомное моделирование структуры

когерентной межфазной границы для двух приближений (рис.1.6). В первом случае структура межфазной границы получена из объемной структуры θ' -фазы и Al (модель «A»), другая представляет идеализированную межфазную границу на подобие той, что имеет место для когерентной зоны ГП1 (модель «B»). Из представленных вставок результатов моделирование очевидно, что модель «A» неверна. Напротив, модель «B» корректно воспроизводит структуру межфазной границы для частицы, наблюданной для обоих ориентировок. В представленной идеализированной модели когерентная межфазная граница имеет ту же структуру, что и зона ГП1.

В работе [36] представлена модель когерентной и частично когерентной межфазной границы $\theta'/(Al)$ (рис.1.7):

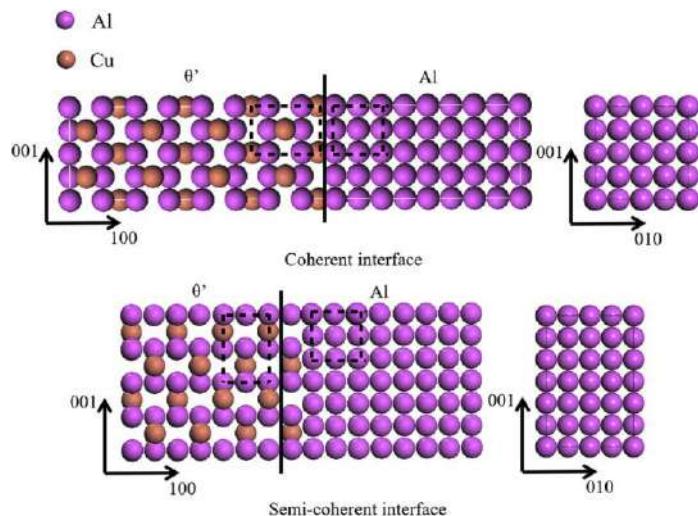


Рис.1.7. Конфигурации когерентных и частично когерентных межфазных границ $\theta'/(Al)$. Пунктирные линии обозначают соотношения $1a_{\theta'} = 1a_{Al}$ и $2c_{\theta'} = 3a_{Al}$ для когерентных и частично когерентных границ соответственно [36].

1.3. Влияние легкоплавких металлов на эффект старения Al-Cu сплавов.

Хотя бинарные сплавы Al–Cu имеют умеренный предел текучести на растяжение при температуре окружающей среды, они демонстрируют превосходную высокую прочность при повышенных температурах по сравнению с другими дисперсионнотвердеющими алюминиевыми сплавами (рис. 1.8), особенно когда они содержат более высокую концентрацию меди и малые добавки переходных элементов. Повышенная прочность при относительно высоких температурах объясняется наличием термически стабильных выделений θ' -фазы. Промышленный сплав 2219 [Al–6,3Cu–0,3Mn–0,18Zr–0,1V (масс.%)]) послужил основой для нескольких новых разработок сплавов, в которых

добавление определенных элементов по отдельности или в комбинации стимулировало изменения в процессе выделений, что, в свою очередь, привело к улучшению эксплуатационных свойств как при комнатной, так и при повышенных температурах.

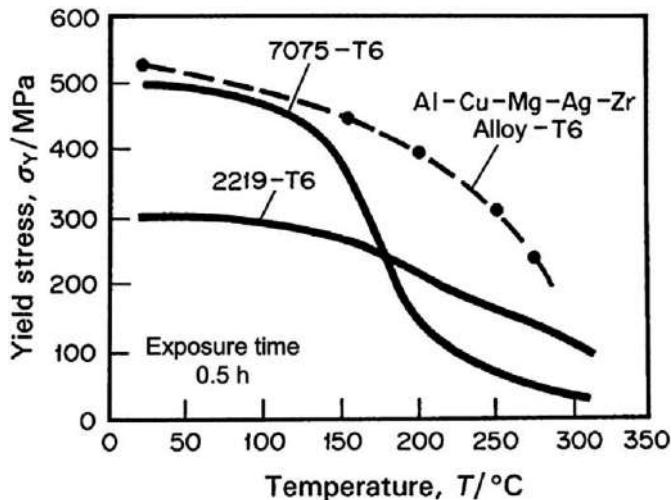


Рис. 1.8. Изменение предела текучести образцов после старения на максимальную прочность сплавов Al-Cu-Mg-Ag-Zr, 2219 и 7075 в зависимости от температуры испытаний [60].

Максимальное значение твердости, достигаемое в бинарных сплавах Al–Cu при изотермическом старении в диапазоне температур 130–200 °C, является умеренным, и этот ограниченный прирост твердости связан с относительно грубым строением выделений θ' -фазы. Зарождение выделений θ' -фазы более затруднено по сравнению с фазами-предшественниками (такими как θ'') с максимальной плотностью распределения обычно менее 3000 мм^{-3} . Хорошо известно, что эффект упрочнения зависит от нескольких особенностей выделений, таких как плотность распределения, размер, форма и т. д. [61–66]. С другой стороны, для усиления эффекта дисперсионного твердения в Al–Cu сплавах известно влияние малых добавок легкоплавких металлов Sn, In и Cd [67, 68]. Несмотря на то, что благотворное воздействие на эффект упрочнения при старении некоторых из этих элементов было обнаружено 60 лет назад [69–75], до сих пор нет единого мнения относительно их функциональных механизмов. Кристаллы, состоящие из вышеупомянутых микролегирующих элементов, легко выделяются из твердого раствора при искусственном старении. Опубликовано множество работ, авторы которых придерживаются представления о том, что атомы растворенных малых добавок предварительно выделяются в виде наночастиц, которые действуют как места гетерогенного зародышеобразования для θ' -преципитатов [38, 76–77]. Другие исследователи утверждают, что атомы растворенной

добавки сегрегируют к ядрам θ' или к границам раздела θ'/Al , тем самым уменьшая энергию сдвиговой деформации или межфазную энергию, участвующую в зародышеобразовании θ' [74, 75, 78]. Открытым остается также вопрос конкретного вклада микролегирующих добавок X (где X = Sn, Cd, In) в повышении скорости зародышеобразования θ' -фазы. Кинетика [67, 71, 79], объемная деформация несоответствия [80] и межфазная энергия [50, 67, 73, 77, 81] — все они рассматриваются в качестве влияющих факторов.

В работе [75] на примере сплавов, ат.-%: Al–1,7Cu и Al–1,7Cu–0,01Sn, обозначенных АС и ACS, соответственно, произведено детальное изучение формирование структуры в процессе старения. Сплавы подвергались гомогенизационному отжигу при 520 °C 48 ч, после чего производилось горячее прессование при 450 °C в пластины толщиной 14 мм и шириной 60 мм (суммарная степень деформации ~94 %). Далее образцы подвергались упрочняющей термической обработке по режиму отжиг 525 °C/30 мин, закалка в воду и изотермическое старение с выдержкой от 2 мин до 24 ч при 200 или 160 °C.

На рис. 1.9а представлено изображение наноструктуры ACS после 2-минутного старения при 200 °C, что соответствует ранним стадиям формирования θ' -фазы. Области более высокой интенсивности по сравнению с матрицей размером около 10 нм, имеющие как ромбовидную, так и тонкую прямоугольную форму, соответствуют трем вариантам формообразования θ' -фазы. Все выделения θ' -фазы, кроме одного, связаны с частицей Sn, которая имеет глобулярную морфологию. Как отмечалось в более ранних работах [74], одиночные частицы Sn встречаются очень редко. Настоящее исследование подтверждает, что большинство частиц, которые кажутся изолированными частицами Sn, на самом деле прикреплены к пластинке θ' -фазы почти одинакового размера в сечении.

Изображения атомного разрешения θ' -фазы обнаруживают отчетливую и четко выраженную морфологию: острые, но неровные грани $\{110\}\theta'$ (по крайней мере, те, которые видны в направлении [110]Al) и плоские грани $(001)\theta'$. Решетку ярких точек внутри пластинки можно легко идентифицировать как ряды атомов Cu в структуре θ' , если рассматривать ее вдоль [110] θ' (рис. 1.9в). Ряды атомов Al матрицы также разрешаются на рис. 1.9б. Из изображения рис. 1.9б однозначно можно определить толщину пластины выделения θ' как количество слоев меди $(002)\theta'$. Пластина, показанная на рис. 1.9б, имеет толщину в восемь слоев Cu или $3,5c_{\theta'}$, если предположить, что верхний и нижний слои Cu определяют верхний и нижний поверхности частицы. Количественный анализ структуры выделений показал, что большинство из них обладает толщиной $3,5c_{\theta'}$.

Произведено также изучение структуры сплава ACS после старения при 160 °C/60 мин. Показано, что в этом случае микроструктура сплава практически полностью состоит из зон ГП1 и двух-трехслойных выделений θ'' с невысокой плотностью распределения.

Количественный анализ структуры выделений показал, что большинство выделений имеет толщину $2c_{\theta'}$, $3,5c_{\theta'}$ или $5,5c_{\theta'}$. Также отмечается, что в отличие от рассмотренного выше состояния для данного образца наблюдаемых частиц олова гораздо меньше.

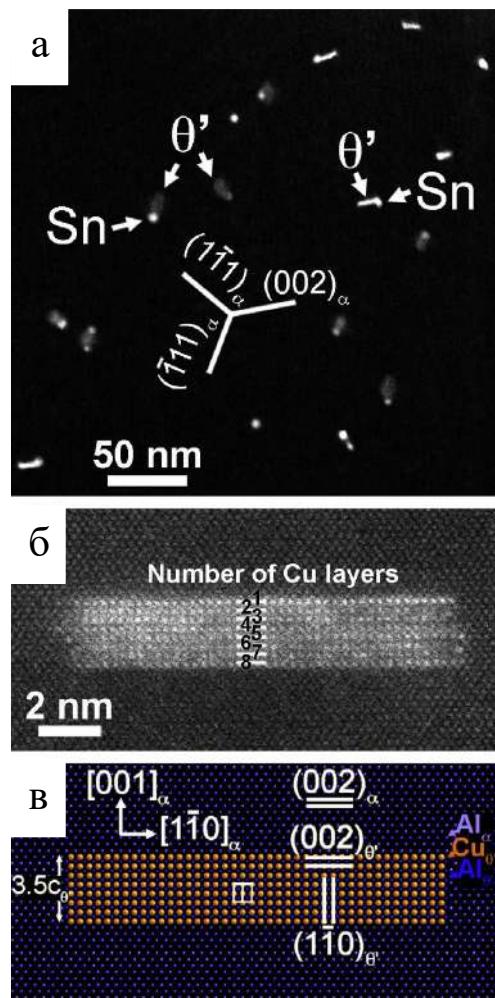


Рис.1.9. (а) HADF-STEM-изображение микроструктуры сплава ACS после старение в течение 2 минут при 200 °C, вид вдоль $[110]\theta'$, показывающий три варианта выделений θ' , обнаруживаемых в контакте с частицами Sn; (б) изображение типичной частицы θ' -фазы с атомным разрешением; (в) структурная модель θ' слоя толщиной $3,5c_{\theta'}$, изображенной на (б), - показаны элементарная ячейка и характеристические кристаллические плоскости [75].

Далее были получены более детальные изображения пластинок θ' -фазы, наблюдаемые вдоль направления $[110]\theta'$ для трех наиболее часто встречающихся толщин пластин: (а) $2c_{\theta'}$, (б) $3,5c_{\theta'}$ и (в) $5,5c_{\theta'}$. Представленные структуры на рис. 1.10, показывают, что каждая толщина соответствует целому числу элементарных ячеек матрицы (Al), т.е. $2c_{\theta'}=3a_{\text{Al}}$ (рис. 1.10а), $3,5c_{\theta'}=5a_{\text{Al}}$ (рис. 1.10б) и $5,5c_{\theta'}=8a_{\text{Al}}$ (рис. 1.10в). Соответствие

матрицы и выделений вдоль $[001]\theta' = [001]\text{Al}$ очень хорошее для пластинок толщиной $3,5c_{\theta'}$ и $5,5c_{\theta'}$, но искажения решетки отчетливо видны в областях матрицы выше и ниже пластинок толщиной $2c_{\theta'}$. Искажения проявляются на изображении HAADF-STEM в виде атомных рядов, вытянутых в направлении $[001]\text{Al}$ (см. вставку 1 на рис. 1.10a). В колонках матрицы, расположенных латерально от выделений, такой деформации не обнаружено (см. вставку 2 на рис. 1.10a). Важно отметить, что вблизи частицы Sn не наблюдается уменьшения деформации, что позволяет предположить, что последняя оказывает самое минимальное влияние на уменьшение деформации несоответствия вокруг выделения. Из последнего можно сделать вывод, что упругая деформация, вызванная несоответствием между двумя кристаллическими структурами (Al) и θ' -фазы вдоль $[001]\theta' = [001]\text{Al}$ не компенсируется.

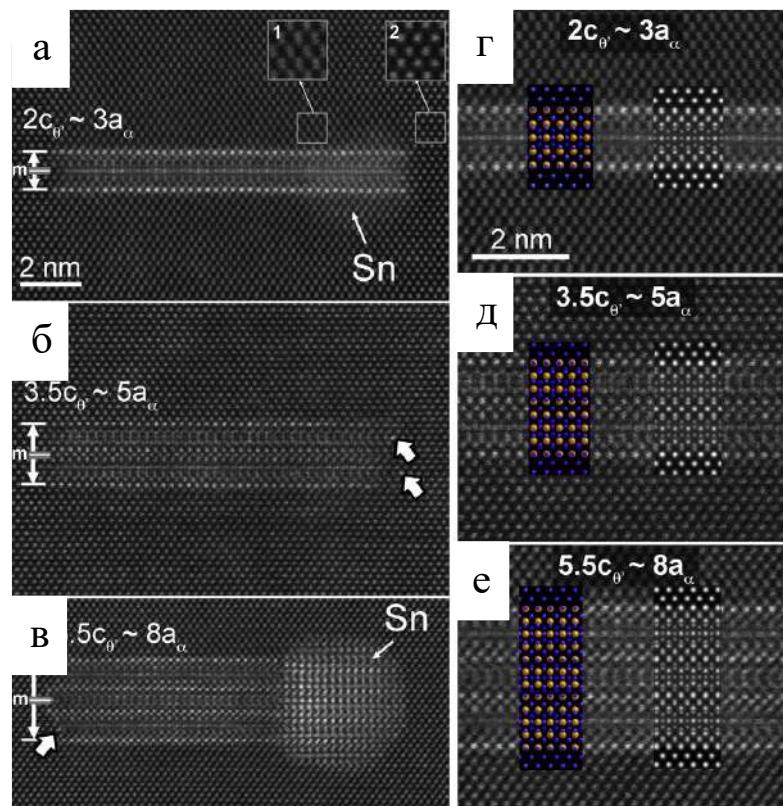


Рис.1.10. Изображения HAADF-STEM с атомным разрешением типичных выделений θ' , демонстрирующих три толщины, наблюдаемые в сплаве ACS, выдержаных в течение 2 минут при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ вдоль $[110]\theta'$: (а) $2c_{\theta'}$, (б) $3,5c_{\theta'}$ и (в) $5,5c_{\theta'}$. На (а) удлиненные атомные ряды в матрице (вставка 1) отражают наличие деформации решетки; на вставке 2 показаны неискаженные атомные ряды матрицы. Все изображения выделений θ' обладают зеркальной симметрией (вдоль m). Жирные стрелки указывают на аномально яркие точки по краям выделений. (г–е) Атомные модели и смоделированные изображения для трех наиболее распространенных толщин, показанных на (а–в) [75].

Некоторые особенности являются общими для всех наблюдаемых частиц θ' -фазы. Во-первых, изображения решетки обладают зеркальной симметрией относительно средней плоскости (002) θ' (см. линии, обозначенные m на рис. 1.10). Поскольку выделения не проходят через всю толщину фольги, изображения решетки должны отражать зеркальную симметрию в расположении пластинки θ' внутри матрицы. Во-вторых, большую интенсивность проявляют ряды атомов Cu, расположенные на широкой границе раздела матрица-частица. Это особенно бросается в глаза на рис. 1.10а, но фактически присутствует на всех изображениях. Как уже отмечено выше, это обусловлено преимущественно зональной структурой ГП1 когерентной границы между θ' и матрицей. Наконец, на частично когерентном крае выделений часто наблюдались отдельные яркие точки (см. жирные стрелки, рис. 1.10б и в).

Отмечается, что рассмотренные выше три толщины θ' , показанные на рис. 1.10, составляют 92 % всех исследованных выделений θ' в ACS, выдержаных в течение 2 минут при 200 °C. На рис. 1.11 показаны два примера менее распространенных толщин θ' : $4c_{\theta'} = 6a_{Al}$ (рис. 1.11а) и $8.5c_{\theta'} = 13 a_{Al}$ (рис. 1.11б). Аналогичным образом данные выделения θ' обладают зеркальной симметрией относительно своей средней плоскости (002) θ' . Обе эти пластинки связаны с частицей Sn; при этом только частицу Sn на рис. 1.11б можно уверенно идентифицировать как фазу β -Sn. Каждый из выделений θ' , показанных на рис. 1.11, обладает своеобразными характеристиками. На рис. 1.11а нижняя левая сторона выделения свидетельствует о наличии толстого выступа $3.5c_{\theta'}$ (обозначенного L). Отмечается, что такие случаи были очень редки, и, как и в этом случае, выступ имел гораздо более слабый контраст решетки, чем остальная часть пластинки, что позволяет предположить, что он тоньше и находится на другой глубине по сравнению с основной пластинкой θ' в фольге. Также стоит отметить деформацию матрицы, наблюдавшуюся вокруг выделений толщиной $4c_{\theta'}$.

Частица θ' , показанная на рис. 1.11б, необычна своей практически равноосной морфологией: ее высота $8.5c_{\theta'} = 5$ нм аналогична ширине 6 нм. Смоделированное изображение (вставка в левой части рис. 1.11б) показывает очень хорошее соответствие с экспериментальным изображением, тем самым подтверждая структуру θ' и рассчитанную толщину. Частицы θ' с таким удивительно низким соотношением длины к толщине не были редкостью. Кристаллическая структура частицы Sn, прикрепленная к θ' на рис. 1.11б, была идентифицирована как β -Sn фаза с ориентационным соотношением (ОС), указанным в более ранних работах [74, 82]:

$$(001)\beta//(0\ 01)\theta'//(001)Al,$$

Соответствующая модель кристаллической структуры (рис.1.11б), показывающая атомы Sn в виде больших желтых дисков и атомы матричного Al в виде маленьких синих дисков, очень близко согласуется с экспериментальным изображением. Частицы Sn обычно наблюдали с этими кристаллографическими характеристиками, подтверждая данные более ранних работ [74, 82]. Однако, существовало также немало примеров частиц Sn, кристаллографическую природу которых (кристаллическую структуру и ориентационная связь) не удалось определить однозначно. Не было обнаружено никаких доказательств уникальной кристаллографической связи между изображенной структурой решетки Sn и толщиной связанного выделения θ' .

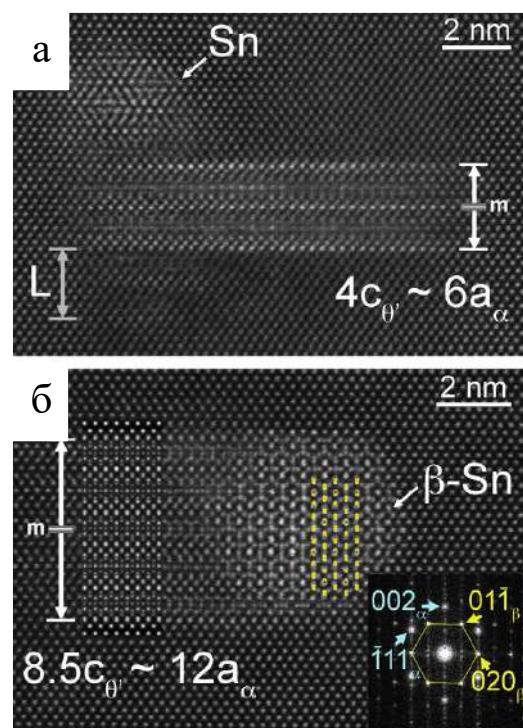


Рис.1.11. Выделения θ' , имеющие две менее распространенные толщины в сплаве ACS после старения 2 мин при 200 °C: а – $4c_{\theta'}$ и б – $8,5c_{\theta'}$ [75].

Следуя [83] была рассчитана остаточная деформация несоответствия, возникающая в результате подбора выделений θ' различной толщины в Al. Остаточная деформация несоответствия [83] представляет собой наименьшую деформацию несоответствия, создаваемую внедренным выделениями заданного размера и формы, исключая присутствие дополнительных агентов, снимающих напряжение, таких как вакансии или атомы растворенного вещества. Эта деформация будет отличаться от деформации

«трансформации», связанной с трансформацией матрицы в выделение для зарождения или роста [49]. Модели остаточной деформации несоответствия обычно ограничиваются объемной деформацией несоответствия Dv , поскольку предполагается, что несоответствие формы релаксируется.

Полученные результаты свидетельствуют, что частицы, обладающие наиболее часто наблюдаемыми толщинами, имеют близкую к нулю или отрицательную объемную деформацию несоответствия. При этом наблюдаемые промежуточные толщины соответствуют либо высокой объемной деформации, либо высокой деформации сдвига. Делается вывод, что эти промежуточные толщины представляют собой высокоэнергетические конфигурации. Таким образом, промежуточным толщинам будет соответствовать высокая энергия упругой деформации, если только не удастся релаксировать деформацию сдвига или большую объемную деформацию, связанную с этой толщиной. Представленные наблюдения показывают, что в присутствии $Sn\theta'$ на ранних стадиях выделения способен обходить эти высокоэнергетические толщины и принимать только низкоэнергетические «магические» толщины. Эти наблюдения подразумевают, что вместо того, чтобы компенсировать остаточную деформацию несоответствия, Sn обеспечивает зарождение θ' в конфигурациях толщины, обеспечивающей минимум деформации сдвига и объемного несоответствия. Более прямым свидетельством того, что Sn не аккумулирует остаточную объемную деформацию несоответствия, является тот факт, что матрица искажается вокруг пластин θ' толщиной $2c_{\theta'}$ или $4c_{\theta'}$, в том числе вблизи частиц Sn (рис. 1.10а, г и 1.11а). Хотя последнее не означает автоматически, что Sn не обеспечивает релаксацию напряжений, ассоциированных с зарождением и ростом частиц. Приведенный выше анализ подразумевает, что влияние Sn либо снижает межфазную энергию θ' -матрицы, либо компенсирует деформацию сдвига, чтобы облегчить утолщение от одной магической толщины к другой.

Природа кристаллографических связей (общая граница раздела, ориентационная связь) между частицей Sn и выделениями θ' -фазы еще предстоит выяснить. Однако представленное исследование и более ранние результаты [74, 82] продемонстрировали, что частицы Sn , связанные с θ' , имеют несколько ориентационных соотношений и межфазных поверхностей. Фактически, хотя большинство частиц Sn было обнаружено в контакте с периферийной гранью пластинок θ' , случаи прикрепления Sn к широкой грани также не были редкостью (например, рис. 1.11а). Установлено, что наиболее часто наблюдаемые ориентационные соотношения между кристаллическими частицами Sn и матрицей специфичны для ACS и отличаются от наблюдавшихся в Al-0,01Sn. В связи с последним выражение «ассистирование зародышеобразование», а не «гетерогенное зарождение»

представляется более корректным применением для описания влияния олова, и передает тот факт, что Sn не служит статическим гетерогенным центром зарождения θ' , а имеет свои собственные кристаллографические характеристики, модифицированные растворенным веществом Cu или θ' [82]. Кроме того, было обнаружено множество примеров пластинок θ' без выделений олова (например, рис. 1.10б), особенно при более низкой температуре старения 160 °C. Все эти наблюдения указывают на процесс, в котором Sn активен в виде растворенного вещества, а не в виде выделений. Конечно, очень низкая растворимость в твердом состоянии [84] и высокая скорость диффузии олова [85] в Al обеспечат его быстрое выделение в виде кристаллических частиц. Наблюдение точек, более ярких, чем соседние столбцы Cu, в определенных местах на краю выделений θ' (рис. 1.10б и в) является предварительным свидетельством того, что растворенное вещество Sn взаимодействует с фазой θ' . Как показано на рис. 1.12, эти яркие точки расположены на границе сильно несовпадающих плоскостей Al между матрицей и выделением. Если предположить, что эти яркие точки есть атомы Sn, тогда можно понять, как они могут аккумулировать сдвиговую деформацию, связанную с преобразованием матрицы в θ' [49], или снизить структурную составляющую межфазной энергии края пластины [81], тем самым снижая барьер для зарождения выделений θ' .

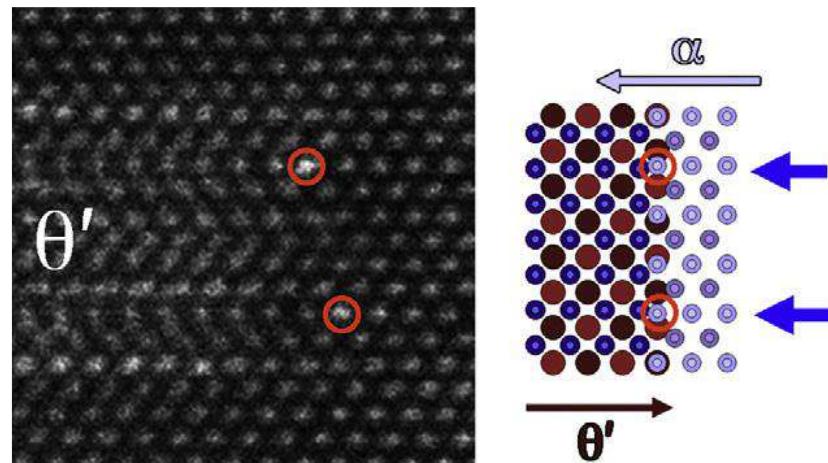
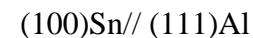


Рис.1.12. Изображение HAADF-STEM (слева) и соответствующая модель кристалла (справа) при наблюдении вдоль [110] θ' показывает, что яркие точки (обведены кружками) на частично когерентном крае некоторых выделений θ' расположены на границе раздела сильно несогласованных плоскостей Al [75].

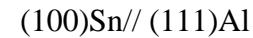
Несколько менее частое появление выделений Sn на широкой грани θ' по сравнению с краем указывает на то, что Sn также снижает химическую составляющую энергии границы раздела (Al)/ θ' . Это неудивительно ввиду положительной энталпии растворения

олова в (Al) в сплавах Al–Sn в отличие от сплавов Al–Cu и Cu–Sn [86]: таким образом Sn не только снижает межфазную энергию матрица– θ' , но при выделении и собственную межфазную энергию по отношению к матрице. Наконец, вполне вероятно, что атомы Sn, сегрегирующие на границу раздела θ' –обод матрицы, будут оказывать сопротивление растворенному веществу на этой границе раздела и, таким образом, заставлять пластины θ' удлиняться медленнее в ACS, чем в AC; что наблюдается экспериментально.

В работе [74] проведен детальный анализ взаимного зарождения и изменения ориентационных соотношений для наночастиц Sn и θ' -фазы. Основные выводы и результаты данной работы изложены далее. Учитывая, что в сплавах Al–Sn имеет место положительная энталпия растворения, в отличие от сплавов Cu–Sn и Al–Cu [70], то сделано предположение о том, что является энергетически выгодным формирование кластеров Cu–Sn. Последующие экспериментальные исследования с использованием ПЭМ и атомно-зондовой полевой ионной микроскопии (APFIM) [73] действительно подтвердили кластеризацию растворенных атомов олова на самых ранних стадиях искусственного старения с последующим осаждением дискретных наночастиц равновесной β -Sn ($I4_1/AMD$, $a=0,583$ нм, $c=0,318$ нм). Однако кластеров Sn–Cu обнаружено не было [73]. Частицы Sn наблюдались как на самых ранних стадиях при старении [73], так и в перестаренных образцах, при этом наблюдали традиционную зависимость кристаллографической ориентации или ориентационное соотношение (ОС)



которое было обнаружено в бинарном сплаве Al–0,01Sn [78]. Второе ОС между β -Sn и (Al) также наблюдаемое [87] в перестаренном сплаве Al-1,7Cu-0,01Sn имело вид:

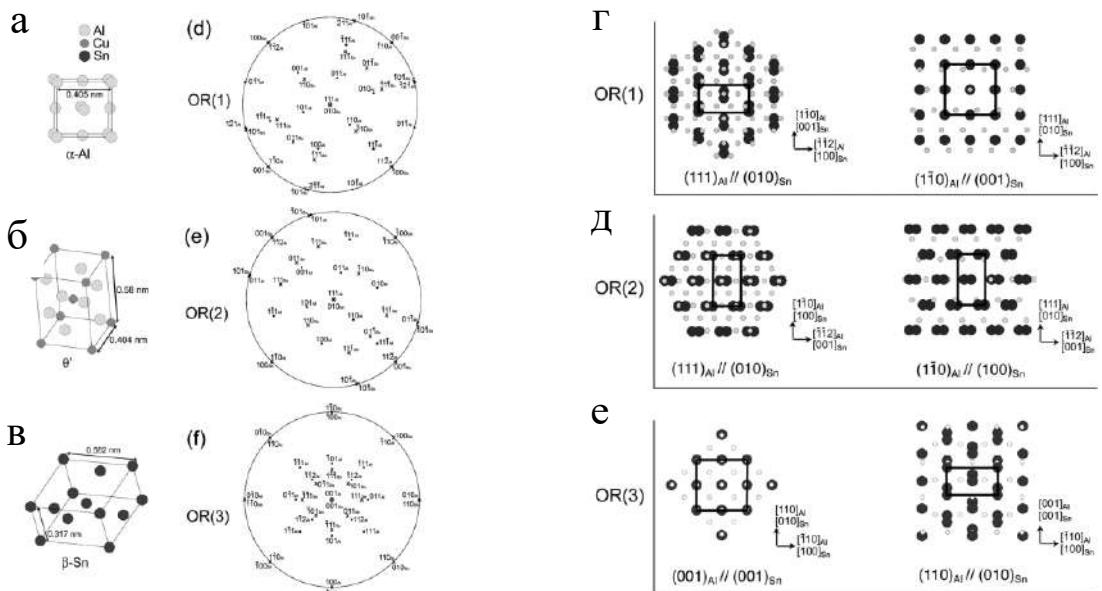


Однако при этом отмечается [87], что ни одна из этих кристаллографических ориентаций не обеспечивает хорошего соответствия между структурами (Al) и β -Sn.

В первом ПЭМ-исследовании [88] Al-1,7Cu-0,01Sn (и подобных сплавов Al–Cu, содержащих Cd и In) сообщалось о выявлении дисперсных частиц, обнаруживаемых в контакте с краем многих θ' -пластиночек, при этом сообщается о новом ориентационном соотношении относительно матрицы (Al) и θ' :



Было высказано предположение, что при такой ориентации β -Sn фазы может иметь место уменьшение межфазной энергии для зарождения θ' , обусловленное улучшением согласования между β -Sn и краем пластины θ' по сравнению с тем, что существует между θ' и (Al).



которых также требует помоши существующих дефектов решетки. Однако утверждается [90, 91], что эта модель не объясняет удовлетворительным образом тот факт, что выделения с минимальным объемным несоответствием (например, фаза T1) — это те выделения, которым явно требуется помошь в зародышеобразовании. Барьер для зарождения пластинчатых выделений связывают [90, 91] с деформацией трансформации, которая содержит значительный, но часто упускаемый из виду компоненту сдвига, параллельный габитусной плоскости. Аккомодация соответствующей энергии сдвиговой деформации приобретает гораздо большее значение, чем энергия, возникающая из-за объемного несоответствия, и зарождение будет облегчено при наличии дефекта или кластера дефектов, обеспечивающего соответствующую аккомодацию сдвиговых (и объемных) компонент трансформационной деформации.

Подводя итоги, можно сделать вывод, что в настоящее время не существует полностью удовлетворительного объяснения гетерогенного зарождения пластинчатых выделений в алюминиевых сплавах. Столь же нерешенной остается и более конкретная проблема понимания зародышеобразования θ' с участием Sn в модельном сплаве Al–1,7Cu. Сплав Al–1,7 ат.% Cu остается привлекательным для изучения, поскольку для него эволюция распада (Al) и структура метастабильных промежуточных фаз относительно хорошо изучена. В работе [74] основное внимание уделяется образцам, состаренным только при 200 °C, поскольку при этой температуре в оловосодержащем сплаве Al–1,7Cu θ' является первой метастабильной фазой, образующейся раньше равновесной фазы, формирование которой можно ожидать только после длительного старения при высоких температурах. Сплав Al–1,7Cu–0,01Sn хорошо изучен, но кристаллография наноразмерных частиц Sn, которые обычно ассоциируются с θ' , не охарактеризована полностью и однозначно. Кристаллографические отношения между связанными частицами Sn и θ' остаются важными элементами для понимания самых ранних стадий выделения и действительно должны быть выяснены, прежде чем можно будет сделать выводы в отношении основного механизма(ов) зародышеобразования.

Для проведения исследований сплавы номинальных составов Al–1,7Cu–0,01Sn и Al–0,01Sn выплавлялись из элементов высокой чистоты и отливались в чугунные формы. Для наблюдения с помощью ПЭМ слитки были разрезаны на диски диаметром 3 мм. Диски подвергались обработке на твердый раствор в течение 30 минут при 525 °C в соляной ванне с последующей закалкой в холодной воде, после чего подвергались старению при 200 °C в масляной бане в течение времени от 1 минуты до 50 часов.

Исследование с помощью HRTEM многочисленных выделений β -Sn на различных стадиях старения при 200 °C установило, что частицы Sn имеют кристаллографическую

ориентацию по отношению к алюминиевой матрице и выделениям θ' , отличную от ранее сообщаемых. На протяжении всего использованного режима старения для тройного сплава, и чаще всего на ранних стадиях старения, β -Sn фаза обнаруживалась в составе следующих ОС(4):

$$(001)\text{Sn} // (001)\text{Al} // (001)\theta'$$

$$[110]\text{Sn} // [100]\text{Al} // [100]\theta'$$

В этом отличие от бинарного сплава Al–0,01Sn, где практически все частицы β -Sn обладают ОС(1) и ОС(2). В перстаренном тройном сплаве β -Sn фаза возвращается к своему традиционному ОС, в соответствии с работами [78, 87]. Полученный результат означает, что ориентация типа (001)Sn//(001)Al не является равновесной для β -Sn в (Al), независимо от того, присоединен ли β -Sn к θ' , как в тройном сплаве или это изолированная частица, как в бинарном сплаве. Существование метастабильной ориентации ОС(4) в связи со стадией зарождения θ' убедительно свидетельствует о том, что это ОС возникло либо в результате предзародышевого взаимодействия между атомами Cu и Sn, либо в результате зародышеобразования β -Sn, происходящего после формирования θ' . В любом случае ясно, что на кристаллографическую ориентацию β -Sn влияет присутствие атомов или кластеров Cu или событие зародышеобразования, приводящее к образованию θ' . Таким образом, в работе утверждается, что, по-видимому, существует взаимопомощь между θ' и β -Sn: не только присутствие Sn или образование кластеров/частиц Sn способствует зарождению θ' , но и θ' (или кластеры Cu, или атомы Cu) изменяет предпочтительную кристаллографическую ориентацию β -Sn. Фактически, результаты работы [74] демонстрируют доказательства того, что метастабильная фаза олова Sn' может предшествовать или сосуществовать с β -Sn в этом новом кристаллографическом соотношении ОС(4).

Хотя точная структура этой метастабильной формы Sn' остается неясной, визуализация вдоль $<110>\text{Al}$, а также дополнительный анализ изображений позволяют предположить, что она имеет объемноцентрированную тетрагональную или кубическую решетку полиморфной модификации олова высокого давления.

В новом ОС(4) (и в фазе Sn') плоскости (001)Sn и (001) θ' параллельны, а их пересечение образует границу раздела между частицей β -Sn и частицей θ' , которая представляет собой последовательный ряд совпадающих атомов. Это не тот случай, когда β -Sn находится в ориентации ОС(1) или ОС(2); утверждается, что две конфигурации, обнаруженные в бинарном сплаве Al–0,01Sn не позволяют никаким двум плоскостям с низким индексом β -Sn и θ' иметь совпадающую решетку в одном или двух измерениях.

Кроме того, разумно предположить, что энергия зародышеобразования β -Sn с $(001)Sn//(001)Al$ не должна быть намного выше энергии, связанной с равновесной кристаллографической ориентацией $(100)Sn//(111)Al$, поскольку первая обеспечивает хорошие согласование между двумя плоскостями с низким индексом (Al) и β -Sn. Таким образом, делается предположение, что в сочетании с θ' β -Sn фаза должна принять ориентацию ОС(4) вместо ОС(1) или ОС(2). Однако может возникнуть вопрос, почему изменяется кристаллографическая ориентация β -Sn, а не θ' . В частности, можно было бы предположить, что β -Sn сохраняет свою ориентацию $(100)Sn//(111)Al$ и вызывает зарождение Al_2Cu с габитусной плоскостью вдоль $(111)Al$, например, способствуя зарождению метастабильной Ω фазы (фаза имеет тот же состав Al_2Cu , что и θ' , но отличается кристаллической структурой [92, 93] и образуется в плоскостях $\{111\}Al$). Даётся два возможных объяснения: (1) β -Sn зарождается после θ' , поэтому его кристаллографическая ориентация определяется ориентацией θ' ; (2) группа θ'/β -Sn с ОС(4) (или группа θ'/Sn') энергетически более выгодна, чем Ω/β -Sn с ОС(1) или ОС(2). Дальнейшее обсуждение этих предложений невозможно без проведения детального структурного и энергетического исследования. Тем не менее, у них есть общая черта: зародышеобразование θ' с помощью олова включает кристаллографическую ориентацию и/или форму олова, которая не проявляется у олова, выделяющегося изолированно в алюминии.

Эти выводы существенно отличаются от взглядов, представленных в работах [67, 73]. Например, не было обнаружено никаких доказательств того, что β -Sn выделяется сначала с ОС для бинарного сплава, а затем действует как центры гетерогенного зародышеобразования для θ' . Хотя вполне вероятно, что атомы Sn образуют кластеры быстрее, чем атомы Cu, их упорядоченное расположение явно формируется под влиянием атомов Cu, агрегирующих в плоскостях $\{100\}Al$. Это подтверждает предположение нескольких авторов [70, 87, 91] о том, что зарождение θ' с помощью малых добавок должно включать упорядочение атомов примеси вдоль матричных плоскостей или направлений, параллельных габитусной плоскости θ' . Данное утверждение находится в хорошем соответствии с ранее описанной Silcock и др. концепцией, изложенной в работе [67]. Основные выводы и результаты данной работы изложены далее. На рис.1.14 представлена проекция атомов на плоскость $Al(100)$ через границу между Al и θ' . Левая часть рисунка представляет собой матрицу ГЦК и должна содержать некоторую долю меди (не показана на рисунке). Направление \underline{c} θ' чуть менее чем в 1,5 раза превышает \underline{a} Al , так что первая ячейка θ' пересекает плоскость $a/2 Al$ не совмещаясь с ней (но почти в одной линии), что требуют вакансий вблизи положений С. Рассматривается, что кластер X (атом Sn, In, Cd)-

вакансия в положении около С способствует зародышеобразованию θ' , уменьшая межфазное нарушение порядка и напряжение и, таким образом, уменьшая критический размер зародыша. Первоначально считалось, что большой атом X заменяет атом Al, но с большей вероятностью он связан с Cu, поскольку растворимость в Al низкая, а плотность плоскостей Cu вдвое меньше плотности плоскостей Al. Согласно представленной модели на рис.1.14 существует четыре положения «С», дающие толщину θ' около 4 нм.

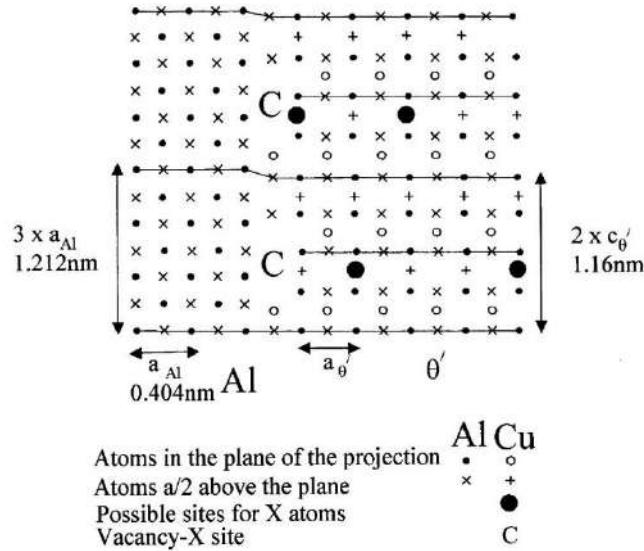


Рис.1.14. Проекция атомов на плоскость Al(100) через границу между Al и θ' , показывающая возможные места для заполнения атомами X(Sn, In, Cd) и вакансиями [67].

В работе предложена модель зарождения θ' -фазы, согласно которой приемлемым может быть как зародышеобразование на предварительно сформированных частицах, так и зародышеобразование при помощи X-V-кластеров (V-вакансия), взаимодействующих с Cu кластерами. Выделения элементарного X образуется медленнее в тройном сплаве, чем в бинарных сплавах Al-X, особенно при низких температурах старения, так что можно ожидать, что второй механизм будет происходить при низких температурах и предшествующее образование X будет иметь место при высоких температурах старения. Ранее в [94] в качестве механизма зарождения θ' предполагалось слияние кластеров Cu/Cd/V. В работе [67] выдвинуто предположение, что при температуре ниже 200 °C рост частиц контролируется перемещением кластеров, а выше 200 °C - диффузией Cu. Эта температура соответствует температуре изменения механизмов зарождения и роста частиц θ' -фазы. Если образуется предшествующие выделения X, предположительно, некоторые вакансии высвобождаются и облегчают процесс диффузии Cu. При низких температурах, когда зародышеобразование происходит путем миграции и слияния кластеров X-V до

формирования стабильной структуры X, более вероятно, что X может быть включен в θ' . При зародышеобразовании концентрация X на границе раздела (Al)/ θ' должна быть высокой, но тогда дальнейшее включение X во время роста θ' будет происходить только тогда, когда частица встречается с другими небольшими кластерами X – V. В состоянии максимального упрочнения средний размер частиц θ' при 165 °C составляет около 50 нм в диаметре и 3 нм в толщину и, таким образом, частица содержит около 2160 атомов меди, а значит среднее число атомов X на частицу θ' составляет всего 12 (1 X для 170 Cu). Последнее означает, что если происходит растворение атомов X в θ' -фазе, то следует ожидать концентрацию на уровне 0,15 ат.%. При 190 °C с диаметром θ' около 250 нм и толщиной 4 нм это соотношение составляет около 1/300. Если эта сферическая частица, 300 атомов будут иметь диаметр около 2,5 нм, что хорошо соотносится с результатами экспериментов. Однако при более низких температурах частицы Sn должны быть чрезвычайно малы, чтобы образовать наблюдаемую плотность распределения θ' -фазы.

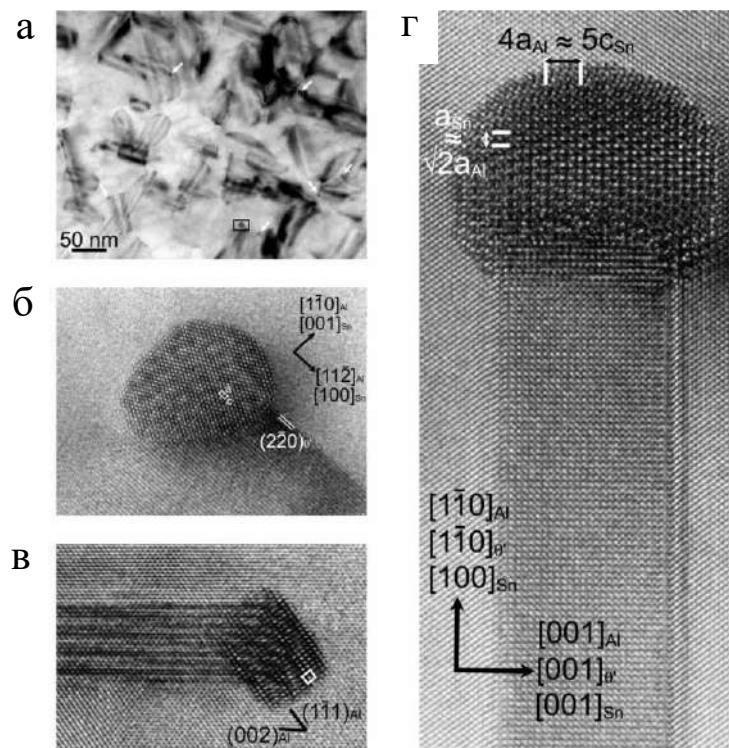


Рис.1.15. (а) Микроструктура тройного сплава после старения при выдержке 50 часов, вид в направлении $[111]_{\text{Al}}$. Несколько крупных частиц Sn, прикрепленных к выделениям θ' , отмечены стрелками. Было обнаружено, что большинство таких структур демонстрирует традиционные ориентационные отношения OC(1) и OC(2). На (б) показан один из таких примеров: увеличение прямоугольной области, показанной на (а). (в) показывает частицу Sn с OC(1), видимую вдоль $[110]_{\text{Al}}$. В (г) представлен относительно редкий случай частицы Sn в OC(4) [74].

В работе [74] подтвердили существование суперпериодичности, параллельной $[100]\theta'$, которая обусловлена исключительно модифицированным кристаллографическим соотношением β -Sn (рис. 1.15в). Однако наблюдаемая суперпериодичность $4a_{Al} \sim 5c_{Sn} = 1,62$ нм $\sim 2,8c_{\theta'}$ существенно ниже значения $4c_{\theta'}$, предсказанного в [67]. Проверка с помощью HRTEM многих выделениях θ' в течение времени старения от 3 минут до 50 часов не выявила каких-либо контрастных изменений плоскостей $(001)\theta'$, что позволяет предположить, что атомы Sn не сегрегируют равномерно в каждой четвертой плоскости $(100)\theta'$, что также противоречит [67]. Более того, оценка количества атомов Sn в наблюдаемых частицах Sn показывает, что даже после 3-минутного старения при 200 °C почти все атомы Sn выходят из раствора. Определение местоположения атомов Sn по отношению к предвыделениям θ' могло бы стать важным шагом на пути к определению того, какой энергетический термин (межфазная, объемная или сдвиговая деформация несоответствия) управляет зарождением фазы θ' с помощью Sn.

В работе [95] авторы придерживаются противоположной концепции влияния малых добавок на зарождение θ' -фазы. Основные выводы и результаты данной работы изложены ниже. В данной работе были исследованы те же сплавы Al-1,7Cu-0,01Sn и Al-1,7Cu (ат. %). После литья сплавы гомогенизировались при 773 К (500 °C) в течение 4 суток. Полученные образцы обрабатывались механически до диаметра 5 мм, а затем подвергали волочению до диаметра 0,5 мм для образцов атомно-зондовой томографии (АЗТ), тогда как некоторые материалы подвергались холодной прокатке в листы для исследований ПЭМ. Эти образцы были обработаны на твердый раствор при 798 К (525 °C) в течение 1800 секунд, а затем подвергнуты закалке в ледяную воду. Сразу после закалки образцы старились при 473 К (200 °C) в течение 30 и 180 секунд в масляном баке. Результаты анализа изменения твердости при различных режимах старения представлены на рис.1.16. Представленные графики твердости для сплава Al-1,7Cu-0,01Sn, состаренного при 403 К, 438 К и 463 К (130 °C, 165 °C и 190 °C), выявляют одиничный пик для $5,2 \cdot 10^5$, $6,04 \cdot 10^4$ и $1,3 \cdot 10^4$ секунд соответственно. С увеличением температуры старения максимальная твердость снижается. Время достижения максимальной твердости уменьшается при повышении температуры. В конкретном случае сплава Al-1,7Cu, состаренного при 403 К (130 °C), первоначальное повышение твердости обусловлено образованием зон ГП. По мере продолжения старения значение твердости выходит на плато, за которым следует вторичный период значительного увеличения, в котором пиковая твердость (Hv: 124, $6,05 \cdot 10^6$ секунд) достигается в результате одновременного выделения фазы θ'' и θ' . Однако при более высокой температуре старения 438 К (165 °C) на графиках твердости обнаруживается только один пик из-за выделения θ' [28].

На основании анализа данных АЗТ обнаружено (рис.1.17), что в сплаве Al-1,7Cu-0,01Sn в начальные моменты старения обнаруживается множество небольших кластеров Sn. После старения в течение 30 секунд наблюдается значительное увеличение размера частиц Sn, которое не сопровождается значительным увеличением общего количества кластеров Cu (рис.1.17а, б). При этом видна повышенная склонность атомов Cu к кластеризации вокруг сформировавшихся выделений Sn. Авторами утверждается, что формирование кластеров Sn происходит намного быстрее, чем образование зон ГП в тройном сплаве. Когда время старения достигает 180 секунд (рис.1.17в, г), авторами утверждается, что фаза θ' зарождается непосредственно на поверхности каждого выделения β -Sn. Высказывается предположение, что формирование θ' -фазы происходит за счет реверсии зон ГП, высвобождающей поток атомов Cu в матрицу. Последующая трансформация кластеров Sn в преципитаты β -Sn также приведет к высвобождению вакансий. Поскольку диффузия элементов замещения происходит по вакансационному механизму [96] диффузии Cu будут способствовать высвобожденные таким образом вакансии.

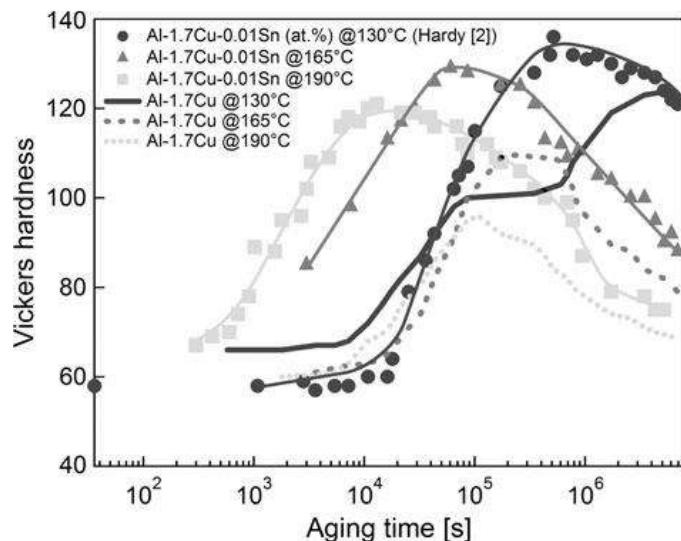


Рис.1.16. Графики твердости по Виккерсу для сплавов Al-1,7Cu и Al-1,7Cu-0,01Sn (ат. %), состаренных при 403 К, 438 К и 463 К (130 °C, 165 °C и 190 °C) [95].

Следует отметить, что начальная быстрая кластеризация растворенного олова объясняется сильным взаимодействием между атомами олова и вакансиями и усиленной диффузией растворенного олова. Действительно, отмечается, что естественное старение замедляется или подавляется в сплавах Al-Cu-Sn/In/Cd/Au [69, 97, 98]. При естественном старении при комнатной температуре или даже более низких температурах в отсутствие микролегирующих добавок атомы растворенного вещества Cu в алюминиевой матрице

имеют тенденцию к кластеризации и впоследствии образовыванию зон ГП. Измерения электросопротивления и калориметрический анализ показывают, что кластеризация (диффузия) атомов Cu становится вялой, если вакансии значительно аннигилируют во время закалки [5, 99]. Это связано с тем, что вакансии могут ускорить диффузию за счет уменьшения энергетического барьера миграции атомов. Вакансии эффективны только тогда, когда они свободны и не связаны с другими элементами с высокой энергией связи. Sn, In, Cd и Au имеют высокую энергию связи с вакансиями [100, 101]. Следовательно, микролегирование Sn, In, Cd и Au замедляет естественное старение за счет подавления диффузии при низких температурах. Захваченные атомами Sn, In и Cd избыточные вакансии могут высвобождаться при высоких температурах старения [102], что может значительно усилить диффузию и следовательно, облегчить зарождение θ' . Без этих ловушек избыточные вакансии, возникающие в результате закалки, будут диффундировать в стоки и аннигилировать при выдержке при комнатной температуре. Связывание вакансий с атомами растворенного вещества в большинстве случаев достигается за счет компенсации размеров в кристаллической решетке алюминия.

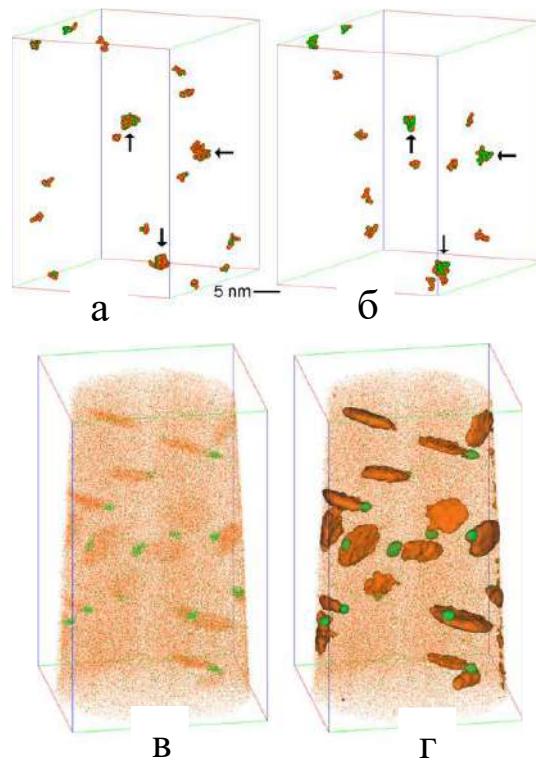


Рис.1.17. АЗТ результаты анализа для сплава Al-1,7Cu-0,01Sn, состаренного 30 с (а, б) и 180 с (в, г) при 473 К (200 °C). Оранжевые и зеленые точки представляют собой атомы Cu и Sn соответственно. а) Кластеры, выявленные в исходной реконструкции АЗТ, (б) кластеры, идентифицированные в том же подобъеме, что и (а), после случайной метки атомов Al и Cu (исходные положения атомов Sn сохраняются) [95].

В работе [103] предложена следующая модель зарождения θ' фазы в сплаве с Cd, включающая пять стадий: инкубационные период, зародышеобразование, рост, выделение и укрупнение частиц Cd [71] (рис. 1.18). Авторами утверждается, что на начальном этапе инкубационный период зародышеобразования значительно дольше в сплавах Al-Cu-Cd, чем в бинарных сплавах Al-Cu из-за захвата атомами кадмия избыточных вакансий. Последнее также связано с высокой энергией связи между Cd и вакансиями [100]. Таким образом, кластеры Cu-Cd-V образуются на ранних стадиях старения, а зарождение и рост θ' -фазы происходят путем агломерации этих мобильных кластеров. По мере роста θ' -фазы кластеры диффундируют медленнее и скорость роста θ' -фазы снижается. Затем, на стадии выделения, атомы Cd отделяются от θ' -фазы с образованием преципитатов Cd. Выделения Cd не растворяются в матрице из-за низкой растворимости в (Al) при температуре старения. Наконец, атомы Cd вытесняются с границы раздела фаз $\theta'/(Al)$ и начинается стадия огрубления частиц θ' . По сравнению с θ' -преципитатами размер преципитатов Cd намного меньше, а их плотность распределения значительно меньше. Поэтому предполагается, что выделения Cd не влияют на механизм огрубления. Частицы θ' с большим радиусом продолжают расти, а частицы с малым радиусом растворяются.

Следует отметить, что предельная растворимость легкоплавких добавок в алюминии достаточно низкая. Согласно оценкам, произведенным в работах [104, 105], для олова она находится между 0,026 ат.-% и 0,1 ат.-%, а для In в [106, 107] сообщается значение предельной растворимости в интервале 0,02-0,04 ат.-%.

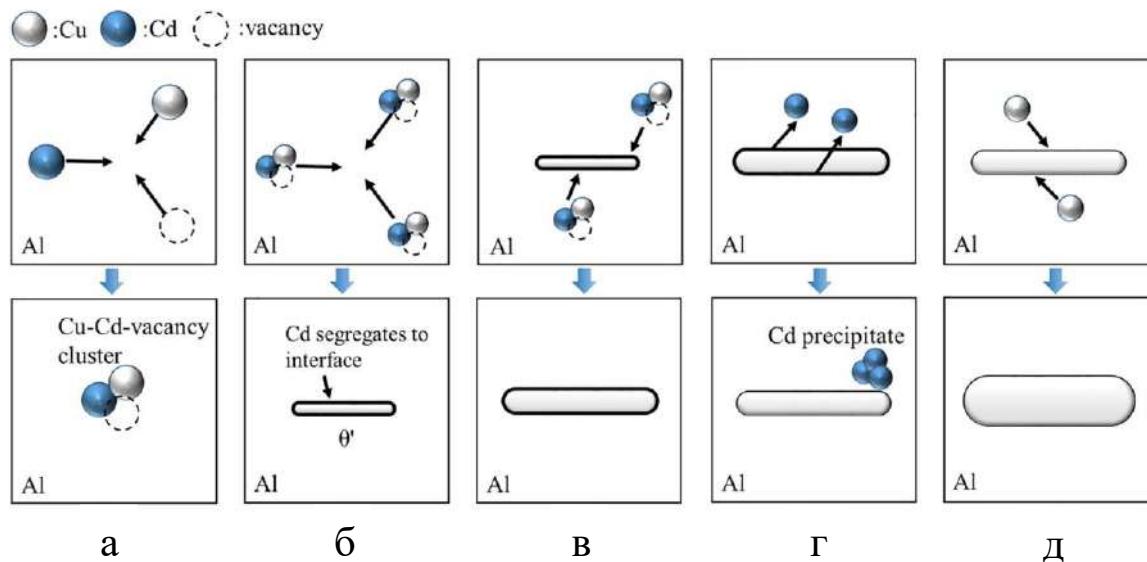


Рис.1.18. Стадии формирования при старении выделений в сплавах Al-Cu-Cd (а: инкубационный период; б: зародышеобразование; в: рост; г: выделение; д: укрупнение) [103].

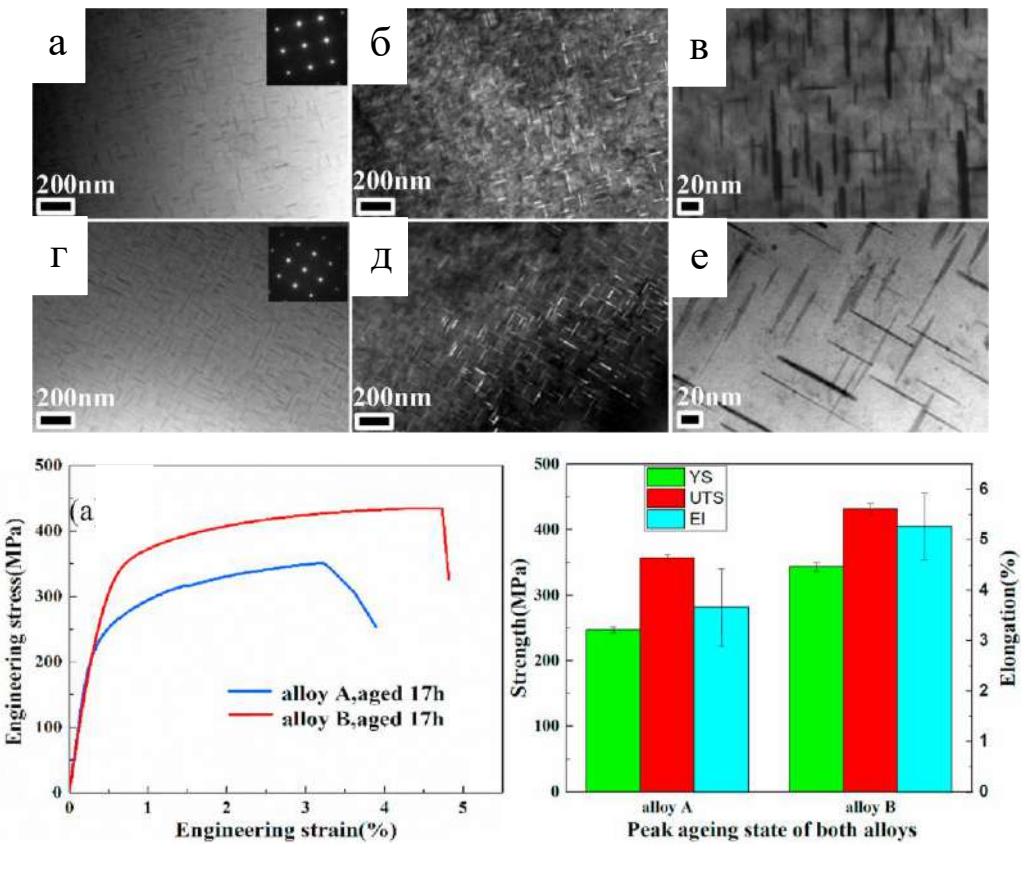


Рис.1.19. ПЭМ микроструктура сплава «А» (а, б, в) и сплава «В» (г, д, е) в состоянии максимального упрочнения после старения при 165 °С. ж) Механические свойства после испытаний на одноосное растяжение отливок сплавов «А» и «В» в состоянии максимального упрочнения после старения [108].

Примеры исполнения промышленно пригодных сплавов с малыми добавками легкоплавких металлов немногочисленны. В работе [108] приведен пример использования малой добавки кадмия Cd в литейном алюминиевом сплаве типа A319 на основе Al-Si-Cu. Авторами отмечается очевидное повышение эффекта дисперсионного твердения при старении сплава с добавкой кадмия. Отмечается, что твердость в закаленном состоянии сплава «В» с малой добавкой кадмия на 8,9 % ниже, чем у базового сплава «А» без легкоплавкой добавки. Твердость обоих сплавов повышается в процессе старения, произведенного при 165 °С. Твердость базового сплава «А» достигает пикового значения в течение 17 часов. Для сплава «В» более высокая скорость повышения твердости наблюдается в первые 3-6 ч старения, тогда как при более длительной выдержке кривые зависимости твердости от времени старения для обоих сплавов становятся практически параллельными. Отмечается, что при добавлении 0,28 масс.% Cd твердость в состоянии максимального упрочнения после старения превосходит твердость базового сплава всего

на 8 %. При этом также отмечается, что пик твердости для обоих сплавов достигается примерно за одинаковое время ~ 17 ч, тогда как согласно результатам более ранних работ [73, 95] малая добавка легкоплавкого металла должна ускорять процесс достижения пиковой твердости. Чтобы изучить влияние Cd на тонкую структуру два образца сплавов «А» и «В» в состоянии максимального упрочнения (после старения при 165 °C в течение 17 часов) подвергались анализу с помощью ПЭМ. Образцы наблюдали вблизи оси зоны $<100>Al$. Пластинчатые выделения (имеющие дискообразную форму в трехмерном случае [100]) наблюдались в обоих сплавах (рис. 1.19). Отмечается, что в сплаве «Б» плотность распределения выделений гораздо выше. Наблюдаемые пластинчатые выделения в обоих сплавах идентифицировались как частицы θ' -фазы. Кроме того, отмечается, что в сплаве «Б» наблюдается большое количество мельчайших сферических наночастиц, чего не обнаружено в сплаве «А» (рис. 1.19г). В большинстве случаев данные наночастицы обнаруживались в контакте с частицами θ' -фазы. Согласно результатам статистического анализа средняя длина частиц θ' -фазы составляла 55 нм в сплаве «Б» и 65 нм в сплаве «А». Констатируется, что введение добавки Cd обеспечивает формирование более тонкой структуры продуктов старения с более высокой плотностью распределения. Модифицирование подобным образом тонкой структуры приводит к существенному повышению прочностных свойств, в частности предел текучести сплава с малой добавкой превышает на 39 % данный показатель для базового сплава А.

Другим классическим примером влияния малой добавки является описанный во множестве работ эффект микролегирование серебром на фазовый состав и структуру продуктов старения в сплавах на базе системы Al-Cu-Mg [109-112]. Показано, что добавление небольшого количества Mg, обычно в диапазоне 0,3–0,5 масс.%, в сплавы Al–Cu приводит к замене пластин метастабильной θ' -фазы фазой Ω в процессе выделения при высоких температурах. Четвертая добавка 0,4–0,5 масс.% Ag может также способствовать образованию Ω -фазы и развитию равномерного и относительно плотного распределения выделений в образцах, состаренных при более низких температурах (рис. 1.20). Следует отметить, что одна лишь добавка Ag в бинарные сплавы Al–Cu не способствуют зародышеобразованию ни θ' , ни Ω . Выделения Ω образуются в виде тонких пластин шестиугольной формы в плоскостях {111}(Al). Особенностью данных частиц является высокая термическая стабильность при повышенных температурах. Образование данных пластин также приводит к увеличению максимальной твердости при старении рис.1.20(а). Полученные сплавы Al-Cu-Mg-Ag демонстрируют повышенный предел текучести при температуре окружающей среды и улучшенное сопротивление ползучести при температурах до 180–200 °C. При этом плотность распределения и объемная доля {111}(Al)

пластин выделений Ω -фазы аналогичны пластинам $\{100\}(Al)\theta'$ в бинарных сплавах Al-Cu. Соотношение длины к толщине пластин Ω -обычно превышает 35:1, что намного больше, чем у пластин $\{100\}(Al)\theta'$. Более высокий предел ползучести объясняется термической стабильностью Ω -фазы.

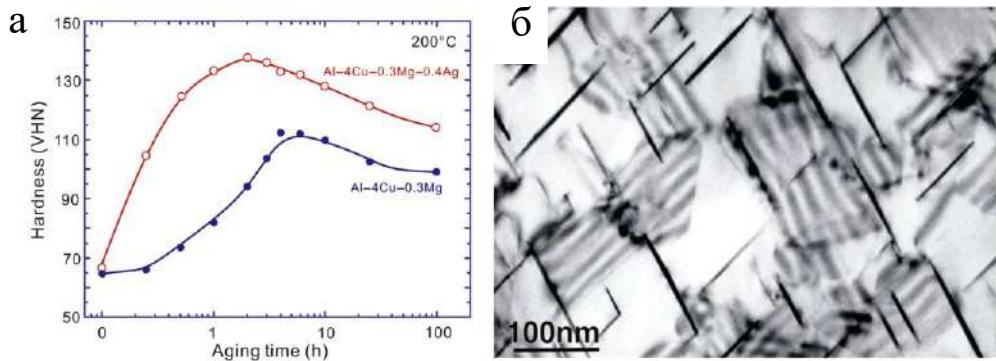


Рис.1.20. а) Эффект дисперсионного твердения сплавов Al–4Cu–0,3 Mg и Al–4Cu–0,3Mg–0,4Ag (масс.-%), (б) ПЭМ-изображение, показывающее морфологию и распределение выделений Ω в сплаве Al–4Cu–0,3Mg–0,4Ag [110].

Первоначально сообщалось, что кристаллическая структура выделений Ω является моноклинной ($a = 0,496$ нм, $b = 0,496$ нм, $c = 0,848$ нм, $\gamma = 120^\circ$) или гексагональной ($a = 0,496$ нм, $c = 0,701$ нм). Последующие исследования с использованием ПЭМ высокого разрешения и электронной микродифракции [92, 93] показали, что кристаллическая структура Ω имеет гранецентрированную орторомбическую структуру (пространственная группа Fmmm, $a = 0,496$ нм, $b = 0,859$ нм, $c = 0,848$ нм)

Структура Ω очень похожа на структуру θ -фазы в сплавах Al–Cu. Разница в параметре решетки между θ и Ω чрезвычайно мала. Длительное старение при температуре свыше 250 °C приводит к возможной замене Ω -фазы равновесной θ -фазой.

Конкретный механизм влияния Mg и Ag в стимулировании зарождения и образования ω -фазы до сих пор полностью не изучен. Ранние исследования с использованием рентгеновского микроанализа [93] и 1DAP [113] выявили сильную сегрегацию Mg и Ag на широкой границе раздела $\Omega/(Al)$ и отсутствие атомов Mg и Ag во внутренней части ω -фазы. Сегрегация атомов Mg и Ag происходит в двухатомных слоях. В настоящее время хорошо установлено, что совместные кластеры атомов Mg и Ag образуются на самых ранних стадиях распада (Al) в сплавах Al–Cu–Mg–Ag и, что Ag модифицирует процесс выделения Ω посредством предпочтительного взаимодействия Mg–Ag.

Су и Парк показали [114], что сокластеры Mg–Ag предпочтитаю формироваться в плоскостях {111}(Al) в результате минимизации энергии упругой деформации. После 2,5-часового старения при 180 °C в микроструктуре наблюдается преимущественно равномерное распределение выделений Ω на {111}(Al), а также небольшая доля пластин θ' -фазы в плоскостях {001}(Al). Таким образом, роль Ag, по-видимому, заключается в эффективном захвате атомов Mg и Cu с образованием дискообразных сокластеров Mg–Ag–Cu в плоскостях {111}(Al), которые впоследствии действуют как места гетерогенного зарождения Ω -фазы. Поскольку образование выделений Ω вызывает большую деформацию сжатия (~0,093) в матрице в направлении, нормальном к их габитусной плоскости, больший размер атомов Mg может уменьшить деформацию сжатия в направлении, нормальном к габитусной плоскости, когда атомы Mg присутствуют на широкой границе раздела Ω / (Al). Тот факт, что Ω образуется только в виде второстепенной фазы в тройных сплавах Al–Cu–Mg, можно объяснить наличием меньшего количества кластеров Mg.

Предложен марочный американский сплав [109] на основе 2219, содержащий до 0,3 масс. % Ag и 0,45 масс.% Mg, для которого показано, что в результате старения взамен традиционной упрочняющей метастабильной θ' фазе образуется Ω -фаза. Типичный состав: Al–6,3Cu–0,45Mg–0,3Ag–0,3Mn–0,15Zr. Согласно представленному выше анализу взамен фаз θ'' и θ' , формирующихся в плоскостях {100} при искусственном старении 2219, в плоскостях {111} серебросодержащего сплава образуются тонкие пластинки мелкодисперсной Ω -фазы.

В настоящее время во множестве работ установлено, что микролегирование некоторыми элементами, такими как, например, Ag [115, 116], Si [18, 51], Sc [19, 117-121], Mg [51, 122], Li [123], Zr [16], Nb [124] может вызвать схожий эффект модификации межфазной границы и в случае классической θ' -фазы. Так, например, в работе [122] показано, что малая добавка магния в количестве 0,09-0,13 масс.% в базовый двойной сплав Al–5Cu–Mn приводит к повышению на 30 % предела прочности в состоянии T7 и на 16 % после длительной высокотемпературной выдержки при 300 °C – 100 ч. Анализ тонкой структуры после старения выявляет изменение фазового состава продуктов распада алюминиевого твердого раствора, а также их более дисперсное строение и равномерное выделение в алюминиевой матрице сплава, легированного малой добавкой магния. Схожее влияние обнаружено и в случае микролегирования добавкой кремния [125]. Показано, что атомы кремния сегрегируя на когерентной с алюминиевой матрицей границе (плоскость {100}), замещают атомы Cu в узлах подрешетки упрочняющей фазы. Расчет из первых принципов выявляет существование значительной термодинамической движущей силы для такой замены, которая приводит к снижению энергии на межфазной границе. Кремний

заметно влияет на кинетику распада алюминиевого твердого раствора, приводя к ускорению процесса на начальных этапах старения. Далее наблюдается формирование стабильной дисперсной структуры с высокой плотностью распределения упрочняющих наночастиц. Большая группа работ посвящена изучению влияния на структуру и свойства Al-Cu сплавов с микродобавками Sc и Zr, для замены которых также пытаются использовать Y, Er, Hf, Ti, Yb [120, 125-133]. Малые добавки данных элементов в количестве, не превышающем их растворимость в алюминиевом твердом растворе, приводят при высокотемпературном отжиге 300-450 °C к формированию в результате распада пересыщенного алюминиевого раствора упрочняющих когерентных наночастиц (размером 7-15 нм) упорядоченного структурного типа L1₂. Низкие коэффициенты диффузии данных добавок в алюминии обуславливают высокую термическую стабильность полученных соединений. При этом замечено, что при комплексном легировании, например, Al-Sc-Zr, Al-Er-Zr или Al-Sc-Hf образуется так называемая ядерно-оболочковая структура частиц фаз Al₃(Sc,Zr), Al₃(Er,Zr), Al₃(Sc,Hf) («core-shell structure»), обладающая более высокой термической стабильностью. Основная проблема данного подхода заключается в том, что предел растворимости этих элементов в алюминиевом твердом растворе составляет несколько десятых долей процента, и суммарная объемная доля получаемых таким образом наночастиц невелика. Кроме того, в случае дополнительно легирования ими сплавов группы Al-Cu возникает проблема несовместимости режимов термической обработки, которые необходимо произвести чтобы получить, с одной стороны, упрочняющие наночастицы фазы типа L1₂, а с другой стороны, стандартные для Al-Cu сплавов упрочняющие медьсодержащие наночастицы. Для решения этой проблемы разрабатываются различные сложные режимы термической обработки, позволяющие частично совместить оба типа упрочняющих выделений. Кроме того, утверждается, что данные малые добавки также имеют склонность образовывать сегрегации на межфазной границе - упрочняющая медьсодержащая фаза/алюминиевая матрица, что, как уже было описано выше, приводит к дополнительной стабилизации структуры и повышению эффекта дисперсионного твердения.

1.4. Перспективные эвтектические системы.

Последние несколько десятилетий ведутся активные разработки новых алюмо-матричных композиционных материалов, совмещающих пластичную алюминиевую матрицу с равномерно распределенными в ней твердыми и термически стабильными армирующими частицами вторых фаз в количестве 10-40 об.% [111]. В зависимости от

конкретного состава и количества этих фаз (SiC , TiB_2 , B_4C , и т.д.) для таких материалов удается достичь сочетания таких свойств как, например, прочность, пластичность, термостойкость, высокая упругость, сопротивляемость к истиранию, низкий коэффициент термического расширения и т.д. Благодаря этому алюмоматричные композиционные материалы находят широкое применение в машиностроении (изготавливаются шатуны, приводные валы, корпуса насосов, тормозные суппорты, роторы и т.д.) взамен более тяжелой стали. Однако введение армирующих частиц (сверхбыстрая кристаллизация, напыление, замешивание частиц в расплав и др.) требует специальных технологий [134-136] и оборудования, отличного от серийного производства алюминиевых сплавов, что обуславливает высокую стоимость композитов. Альтернативным является принцип производства, так называемых естественных алюмоматричных композиционных материалов, который строится на получении тонких интерметаллических фаз эвтектического происхождения в алюминиевой матрице [137]. Формирование композитной структуры в таких сплавах происходит «естественным» образом в процессе стандартного технологического цикла плавки и литья, и обусловлен кооперативным ростом эвтектических кристаллов, включающих алюминиевую матрицу и, чаще всего, интерметаллидное(ые) соединение(я) (Al_4Ca , Al_3Ni , Al_6Fe , $\text{Al}_{11}\text{PZM}_3$ и т.д.). Эвтектические сплавы по своей природе высокотехнологичны, что позволяет использовать их для получения различных видов изделий как традиционными металлургическими технологиями (литье, обработка металлов давлением), так и современными технологиями аддитивного формообразования, как, например, лазерная наплавка или селективное лазерное плавление. Причем прочность и пластичность таких материалов связаны с объемной долей, морфологией и размерами эвтектических фазовых составляющих [138-141]. Следует отметить, что благодаря высокой технологичности при литье наиболее широко используемые в промышленности эвтектические алюминиевые сплавы находят широкое применение, в том числе в современных технологиях аддитивного формообразования (силумины $\text{Al}_{10}\text{SiMg}$ (AA360) [142-143], Al_{12}Si [144-145] и т.д.). Однако большинство специалистов сходятся во мнении, что потенциал улучшения свойств силуминов, даже с учетом современных технологий обработки, практически исчерпан. Среди альтернативных эвтектикообразующих добавок могут рассматриваться Ca [146, 147], Ni [148-150], Ce [139, 151], Fe [152]. Железо, никель и церий не образуют пересыщенных твердых растворов даже при весьма быстрой кристаллизации [153]. Их введение в алюминиевые сплавы всегда вызывает образование избыточных фаз кристаллизационного происхождения, которые часто снижают пластичность и коррозионную стойкость. Поэтому во многих случаях эти элементы как легирующие добавки или примеси нежелательны.

Однако тугоплавкие алюминиды никеля, железа и церия благотворно сказываются на жаропрочности, и когда это свойство оказывается определяющим, то никель, железо и церий используют в качестве легирующих элементов [153]. За счет высокотемпературного отжига указанным алюминидам эвтектического происхождения можно придать компактную форму (подобно кремниевым частицам) и тогда их отрицательное воздействие на пластичность существенно снижается [152, 154]. Следует также отметить, что эти добавки, введенные даже в небольших количествах, существенно увеличивают объемную долю эвтектики и улучшают за счет этого литейные свойства [152, 155].

Работы, проведенные за последние годы в МИСИС показали, что сплавы на основе эвтектик $(\text{Al})+\text{Al}_9\text{FeNi}$ (никалины) [156-159], позволяют получить уникальный комплекс механических и технологических свойств, что было показано на примере не только литейных, но и деформируемых экспериментальных сплавов. Высокопрочный сплав AZ6NF (сплав на основе системы Al-Zn-Mg-Fe-Ni) был включен в обновленный государственный стандарт ГОСТ4784-2019 по деформируемым алюминиевым сплавам. Сплав обладает удачным сечением механических и технологических свойств, что позволяет рассматривать его в качестве замены сталим для изготовления контейнеров для перевозки жидкого водорода. Следует отметить, что состав сплава предусматривает относительно высокое содержание добавки железа ($\sim 0,5\%$), что позволяет вовлекать вторичное сырье в производственный процесс.

Микроструктура сплавов в литом состоянии содержит дендритные ячейки алюминиевого твердого раствора, по границам которых расположены фазы Al_9FeNi или Al_3Ni и $\text{T}(\text{Al}_2\text{MgZn}_2)$ эвтектического происхождения (рис. 1.21а). Фаза T является неравновесной, она имеет дисперсный вид и ее количество относительно невелико, что облегчает ее растворение в процессе первой ступени гомогенизационного отжига (вблизи неравновесного солидуса). Более важным является исходная морфология нерастворимых фаз Al_9FeNi (рис. 1.21а) и Al_3Ni . Можно видеть, что кристаллы изначально имеют компактный вид, а их размер не превышает 20 мкм, что позволяет проводить сфероидизирующий отжиг (вблизи равновесного солидуса) с относительно малым временем изотермической выдержки [157, 158]. После высокотемпературного отжига (вблизи равновесного солидуса) преобладающая часть частиц эвтектических фаз Al_9FeNi (рис. 1.21б) имеют вид компактных включений размером 2-6 мкм. Следов T фазы не обнаружено, что свидетельствует о полном переходе цинка и магния в твердый раствор. Формирование подобной структуры после высокотемпературного отжига позволяет проводить деформационную обработку сплавов с высокими степенями обжатия, с

получением характерной для высокопрочных алюминиевых сплавов строчечной структуры (рис.1.21в).

Никалины превосходят высокопрочные сплавы не только по механическим свойствам (таблица 1), но и по показателю горячеломкости, а также обладают хорошей жидкотекучестью, пониженной склонностью к образованию горячих трещин и хорошей деформируемостью.

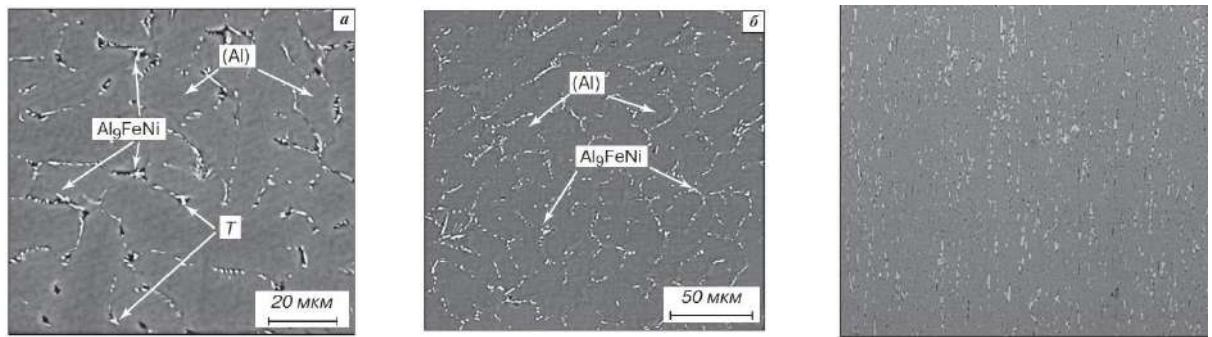


Рисунок 1.21. Микроструктуры: сплава АЦ6Н0,5Ж (а) в литом состоянии, (б) после термообработки; (в) сплава АЦ7НЖ в прутке (после горячей радиально сдвиговой прокатки). СЭМ.

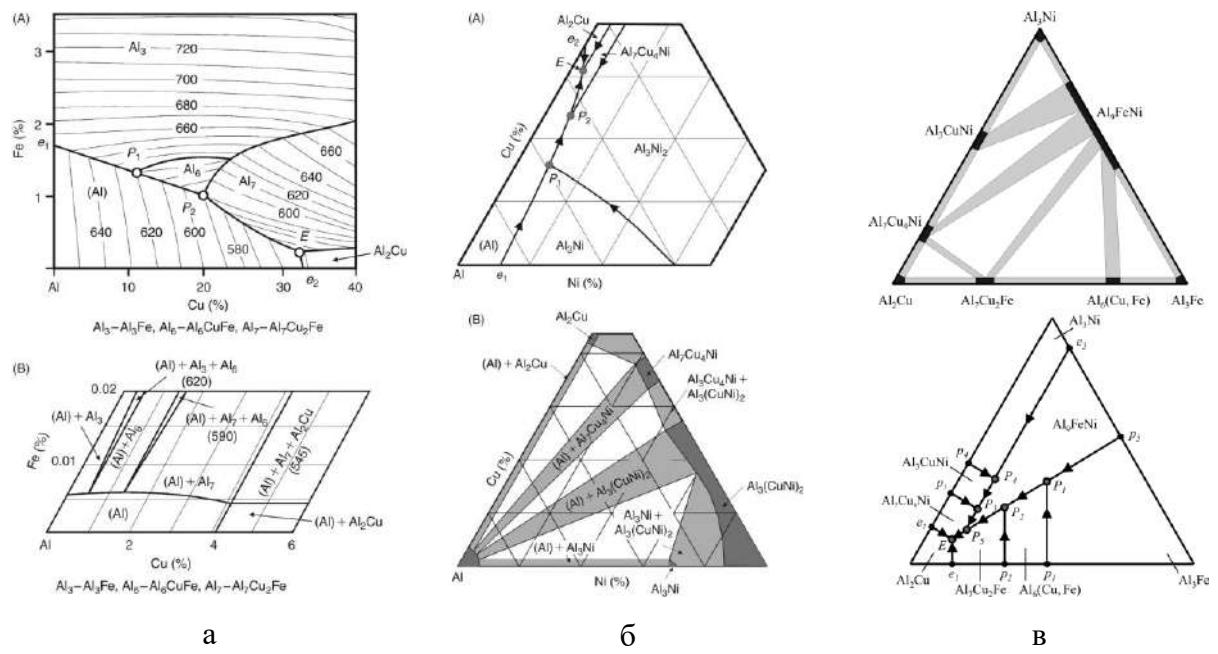


Рис.1.22. Фазовые диаграммы (а) Al–Cu–Fe, проекция поверхности ликвидус и распределение фазовых областей в твердом состоянии, (б) Al–Cu–Ni, проекция поверхности ликвидус и распределение фазовых областей в твердом состоянии (в) Al–Cu–Fe–Ni распределение фазовых областей в твердом состоянии и проекция поверхности ликвидус [164].

Таблица 1. Механические свойства на растяжение литейных сплавов в состоянии Т6.

Марка сплава	НВ	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
АЦ6Н0,5Ж	190	520	450	3
АЦ7НЖ	210	600	550	3
АЦ6Н4	180	540	500	3
АК8М3ч	120	380	300	3
АМ4,5Кд	140	480	400	6
ВАЛ12	175	550	500	3

Литейные сплавы на основе системы Al-Ni также в настоящее время продолжают широко изучаться в сочетании с различными добавками Al-Ni-Mn [160, 161], Al-Ni-Sc [162], Al-Ni-Fe [163]. Однако несмотря на удачное сочетания свойств эвтектических сплавов данного класса, высокая стоимость никеля, его небольшое содержание в земной коре (0,008 масс.%) и существенный спрос на этот металл для производства особо важных материалов (в частности, жаропрочных сплавов) несколько ограничивают перспективу широкого использования этих алюминиевых сплавах. Другим недостатком никеля и/железа является тот факт, что они плохо совместимы с алюминиевой матрицей на базе Al-Cu. Действительно, согласно [164] в равновесии с (Al) в области алюминиевого угла тройной системы Al-Cu-Fe могут находиться следующие фазы: бинарные Al_3Fe , Al_2Cu и тройные Al_7FeCu_2 и $Al_6(FeCu)$ [105, 165, 166] (рис.1.22а). Фаза Al_3Fe может растворять до 0,5% Cu. В зависимости от состава сплава эти тройные фазы могут осаждаться либо в виде составляющих частиц, либо в результате перитектических реакций. Аналогичным образом в системе Al-Cu-Ni (рис.1.22б) в области алюминиевого угла могут присутствовать следующие фазы Al_7Cu_4Ni , Al_2Cu , Al_3Ni и Al_3Ni_2 [105, 165]. Большинство из вышеперечисленных соединений (в особенности железосодержащие) имеют неблагоприятную морфологию в структуре Al-Cu сплавов, а образование соединений с медью приводит к снижению концентрации этого элемента в (Al). В совокупности с высокой стоимостью никеля следует констатировать об ограниченной перспективности использования данных элементов для разработки новых алюминиевых сплавов. Следует отметить, что система Al-Cu(-Mg)-Fe-Ni (рис.1.22в) является основой для деформируемых промышленных сплавов типа АК4-1 и литейных сплавов типа АЛ33. Однако ввиду высокого содержания дорогостоящего никеля (0,8-1,2 масс.%) использование данных сплавов в первую очередь оправдано при повышенных температурах эксплуатации, тогда как при нормальных условиях они не имеют преимуществ перед более дешевыми деформируемыми сплавами типа 2219 или литейными сплавами типа АМ5.

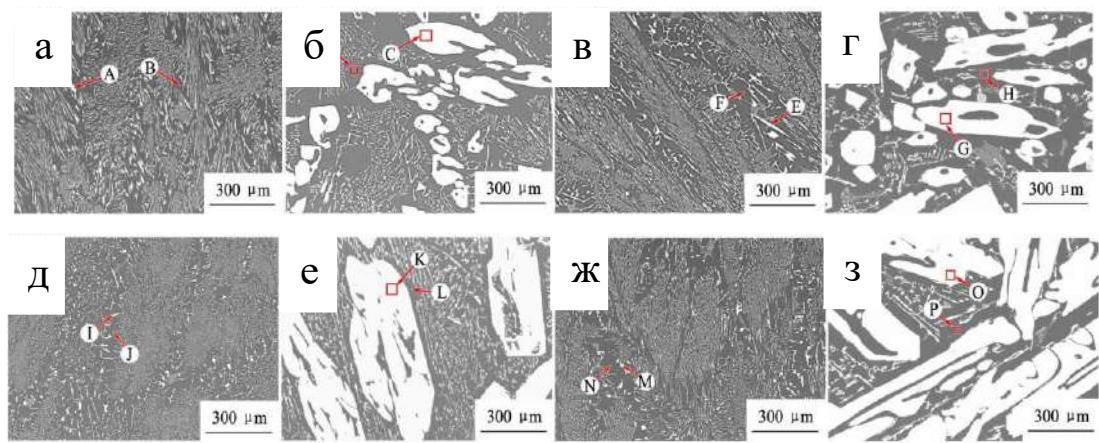


Рис.1.23. Сплавы Al-P3M (а) Al-11,7La; (б) Al-15,7La; (в) Al-12,2Ce; (г) Al-18Ce; (д) Al-12,2Pr; (е) Al-22Pr; (ж) Al-12,1Nd; (з) Al-32Nd [174].

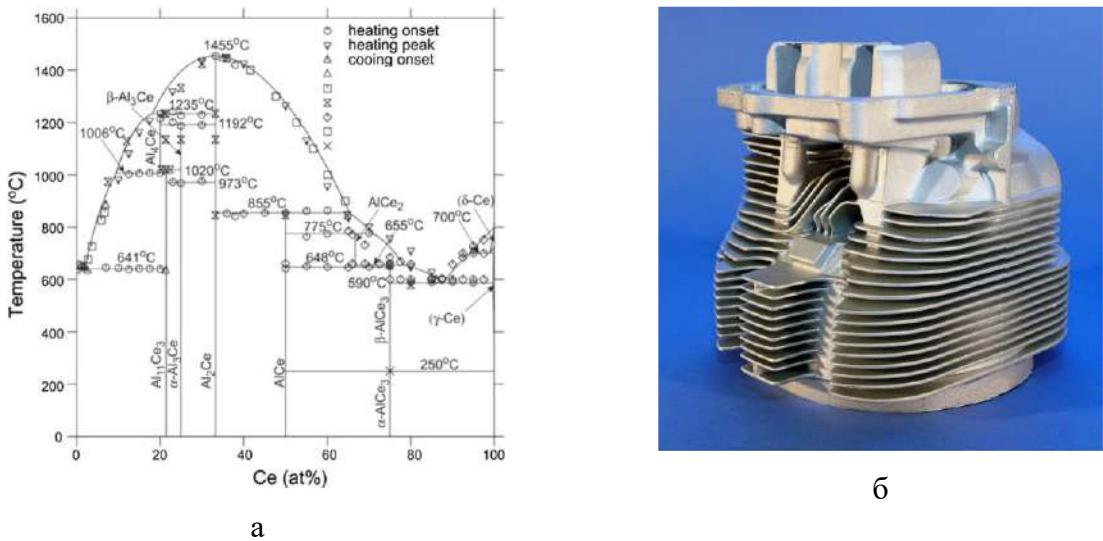


Рис.1.24. а) Бинарная фазовая диаграмма Al–Ce рассчитанная в работе [177] методом CALPHAD и б) Авиационная головка блока цилиндров общего назначения, изготовленная из бинарного сплава Al-Ce [178].

В настоящий момент также активно изучаются эвтектические сплавы на основе Al-P3M (Ce, La, Y, Pr, Nd и т.д.) [167-175]. Отмечается высокая дисперсность структуры двойных доэвтектических сплавов (рис.1.23а, в, д, ж). Строение соответствующих двойных диаграмм в области алюминиевого угла систем Al-RE (La [167, 168, 171, 174], Ce [167, 169], Pr [167, 170, 172, 174], Nd [168, 173, 174]) остается предметом исследований последних нескольких десятилетий. Согласно представленным данным эвтектическая реакция $L \rightarrow Al + Al_{11}RE_3$ в системах Al-RE (La, Ce, Pr, Nd) протекает при ~14 масс.% La, ~18 % Ce, ~22 % Pr и ~32 % Nd при ~640 °C. В более ранних работах утверждается, что существующее соединение в области алюминиевого угла является Al_4RE [171-173, 176]. Но позже данная

фаза была описана как $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$, при этом указывается, что следует отличать $\beta\text{-Al}_{11}\text{RE}_3$ как высокотемпературную фазу и $\alpha\text{-Al}_{11}\text{RE}_3$ в качестве низкотемпературной фазы [176]. Температура перехода $\beta\text{-Al}_{11}\text{RE}_3$ в $\alpha\text{-Al}_{11}\text{RE}_3$ составляет более 900 °C.

Следует отметить, что наиболее широко изученной является система Al-Сe, так как на ее основе разработан ряд сплавов и получены различные изделия. Наиболее принятое в настоящий момент строение двойной фазовой диаграммы Al-Сe представлено на рис.1.24а.

В работе [178] изучено влияние содержание церия в отливках на механические свойства (Таблица 2). Кроме того, продемонстрирована возможность получения фасонной отливки головки блока цилиндров самолета, полученная методом гравитационного литья (рис.1.24б).

Таблица 2. Механические свойства отливок из Al-Сe сплавов [178].

Сплав	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Al-16Сe	144	68	2,5
Al-12Сe	163	58	13,5
Al-10Сe	152	50	8
Al-8Сe	148	40	19
Al-6Сe	103	30	25

Среди других церий содержащих систем, нашедших применение в экспериментальных сплавах следует отметить Al-Сe-Ni. Предложенное строение фазовой диаграммы представлено на рис.1.25 [177, 179, 180]. Из представленных данных следует, что в области алюминиевого угла диаграмма имеет простое эвтектическое строение с интерметаллидными фазами Al_3Ni и $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$, находящимися в равновесии с (Al). Представленные данные в целом хорошо согласуются с результатами работ [181, 182], в которых приведен подробный анализ этой фазовой диаграммы до 20% Сe и 10% Ni. Основное отличие заключается в том, что в работах [139, 181, 182] утверждается о присутствии соединения Al_4Ce , а не $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$. Растворимость Ni в $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ составляет около 1 ат.%, при этом растворимость Сe в Al_3Ni менее 1 ат.%. В алюминиевом углу системы Al-Сe-Ni протекает тройная эвтектическая реакция по следующему уравнению:



В работах [139, 182] было обосновано создание литейных жаропрочных сплавов, способных длительно работать при температурах 350 – 400 °C на базе тройной системы Al

– Ce – Ni. Отмечается, что структура двойной эвтектики Al+Al₄Ce грубее эвтектической структуры в тройном сплаве. Исследование влияния отжигов показали [139], что структура не претерпевает изменений вплоть до 400 °C, что подтверждает высокую термическую стабильность. Наблюдаемые изменения структуры начинаются при температуре отжига 450 °C при выдержке в течение 3-х часов. При температуре 600 °C и выдержки менее 1 часа начинается фрагментация ветвей дендритов эвтектических фаз и их последующая сфероидизация. При более длительных выдержках наблюдается заметная коагуляция частиц. При оценке твердости (НВ) отмечается ее монотонное возрастание с увеличением концентрации никеля и церия в сплаве. Микротвердость тройной эвтектики выше, чем микротвердость двойной эвтектики и достигает 1500–1600 МПа, что предполагает принципиальную возможность достижения высокой прочности в отливках. В связи с фрагментацией фаз NiAl₃ и CeAl₄ начинается разупрочнение сплава.

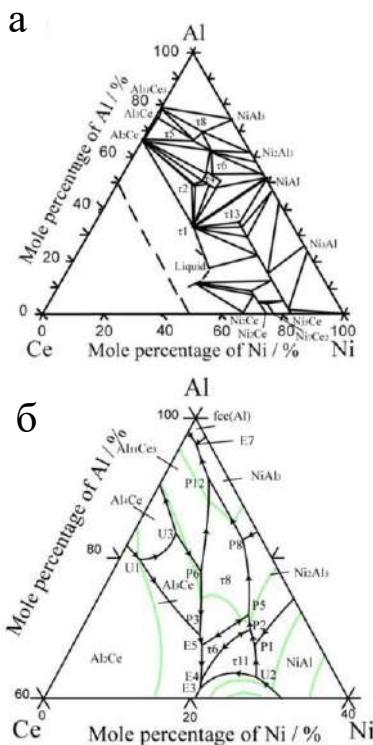


Рис.1.25. (а) Изотермический разрез тройной системы Al-Ni-Ce при 500 °C [179] и (б) расчетная политермическая проекция [180].

Сравнение свойств при комнатной и повышенной температуре сплавов, отожженных при 450 °C в течение 5 ч свидетельствует о преимуществе сплава Al–12% Ce–5% Ni перед промышленным поршневым сплавом A339.0. 100 ч прочность этого тройного сплава Al–Ce–Ni при 350 °C (30 МПа) оказалась близка к прочности быстро закристаллизованного RS–PM гранулированного сплава Al–8% Fe, отлитого при скорости охлаждения 10⁴ K·с⁻¹.

[153]. Отмечается, что рассчитанная объемная доля фазы Al_6Fe в сплаве Al–8% Fe практически соответствует суммарной объемной доле Al_4Ce и Al_3Ni в сплаве Al–12% Ce–5% Ni, что делает сравнение этих двух сплавов более корректным. В обоих случаях наблюдается один и тот же тип структуры: мелкие глобулярные частицы алюминида ($Qv \sim 25$ об.-%), равномерно распределенные в матрице. Разница заключается в размере частиц алюминида, которые в сплаве RS в пять раз мельче, что, однако дает преимущество в механических свойствах только при комнатной температуре.

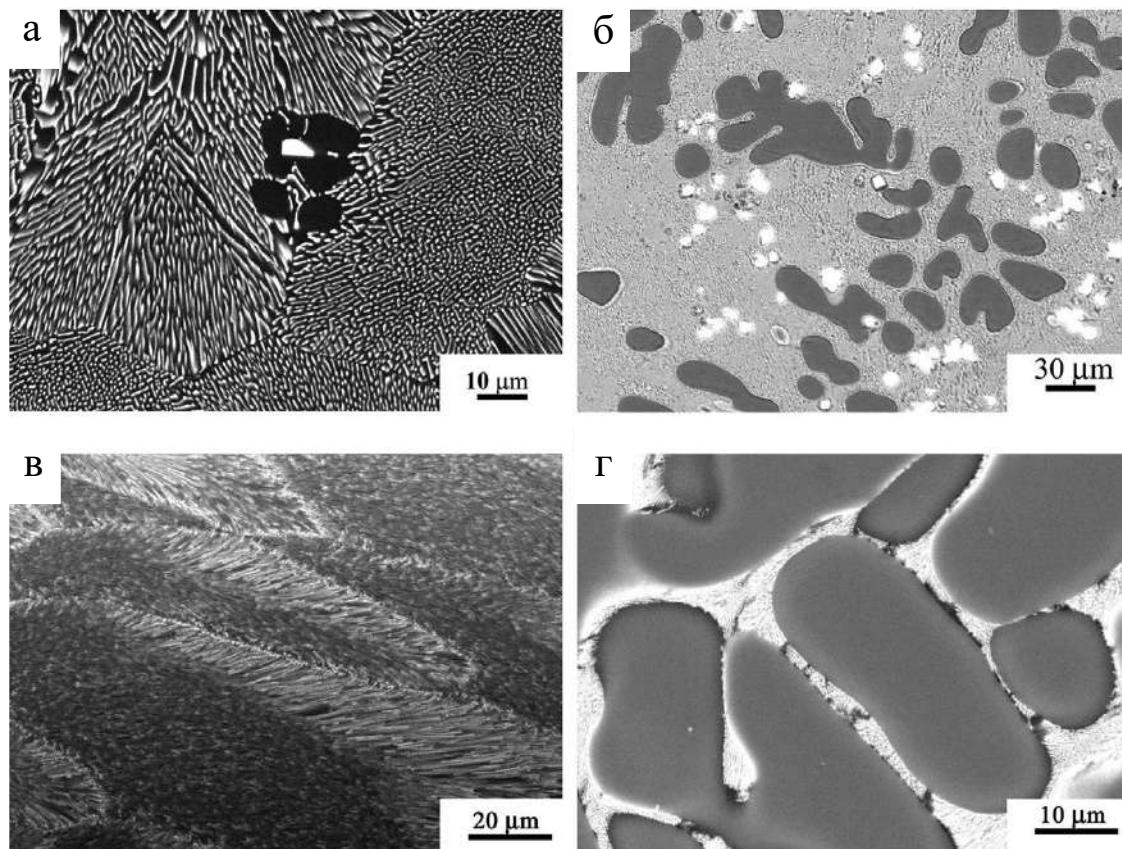


Рис.1.26. Литая структура сплавов Al–Ce–Cu ($V_c 10 \text{ K/c}^{-1}$). СЭМ: (а) 10% Ce; (б) 30% Cu и 1% Ce; (в) 14% Cu и 7% Ce; и (г) 5% Cu и 2,5% Ce [183].

Другой перспективной системой для разработки новых композиций является Al–Ce–Cu. Ранее в [105] предложено строение алюминиевого угла системы Al–Ce–Cu, содержащий помимо бинарных соединений (Al_2Cu и Al_4Ce) два тройных соединения Al_8CeCu_4 (19,2 мас.% Ce, 42,5 мас.% Cu) и Al_4CeCu (43,7–47,2 мас.% Ce; 19–23,9 мас.% Cu). В более поздней работе [183] были проведены исследования данной тройной системы в широком диапазоне концентраций легирующих элементов, включающих Al до 35 масс.% Cu и до 16 масс.% Ce (рис.1.26). Авторами утверждается, что в сплавах с соотношением Cu:Ce 2:1 основными структурными элементами являются эвтектические

колонии, образованные $(\text{Al}) + \text{Al}_8\text{CeCu}_4$. Также отмечается полностью эвтектическая структура сплава, содержащего 14 % Cu и 7 % Ce (рис. 1.26в), при этом эвтектика $(\text{Al}) + \text{Al}_8\text{CeCu}_4$ характеризуется наибольшей степенью дисперсности среди всех эвтектик этой тройной системы. Проведенные исследования структуры и фазового состава экспериментальных сплавов не подтвердили существование фазы Al_4CeCu . На основе полученных результатов предложено строение поверхности ликвидус тройной системы $\text{Al}-\text{Ce}-\text{Cu}$ в области алюминиевого угла (рис.1.27). Показано, что фазы Al_4Ce ($\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$), Al_8CeCu_4 и Al_2Cu находятся в равновесии с алюминиевым твердым раствором, при этом в фазе Al_4Ce растворяется до 17 масс.% Cu.

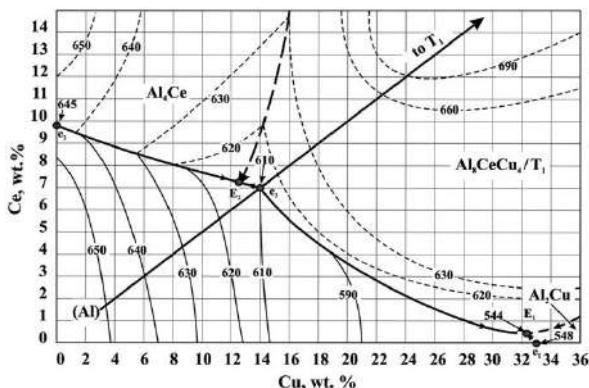


Рис.1.27. Проекция поверхности ликвидус системы $\text{Al}-\text{Ce}-\text{Cu}$ [183] в области алюминиевого угла.

Отмечается, что доэвтектические сплавы с концентрацией, близкой к квазибинарному разрезу $\text{Al}-\text{Al}_8\text{CeCu}_4$ 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. Для достижения упрочняющего эффекта требуется, чтобы соотношение концентраций Cu/Ce было более 2. В этом случае сплавы попадают на границу фазовых областей $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_2\text{Cu} / \text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_8\text{CeCu}_4$. Так как нонвариантная эвтектическая реакция $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_8\text{CeCu}_4$ протекает при 545 °C, термически упрочняемые сплавы обладают широким интервалом кристаллизации и потому плохими литейными свойствами.

В работе [184] предложен новый сплав $\text{Al}-3\text{Ce}-7\text{Cu}$ для селективного лазерного плавления (СЛП). Анализ микроструктуры выявил, что медь полностью связывается в эвтектические интерметаллиды $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ и $\text{Al}_{6.5}\text{CeCu}_{6.5}$, и практически не имеет растворимости в алюминиевом твердом растворе. Последнее обстоятельство исключает возможность проведения упрочняющей термической обработки старением. Отжиг при

температурах в диапазоне 250-400 °С приводит к снижению твердости сплава. После печати предел прочности, предел текучести и относительное удлинение составляют 274 МПа, 456 МПа и 4,4%, соответственно. Ряд работ посвящено изучению эвтектических сплавов на базе тройных систем Al-Cu-(Y, Ce, Nd, Sm и Er) [184-188]. С использованием расчетного анализа из первых принципов, а также на базе экспериментальных исследований и термодинамического анализа методом CALPHAD, в ряде работ представлены результаты фундаментальных исследований фазовых равновесий в соответствующих тройных системах [184, 185]. Показано, что в области алюминиевого угла, в равновесии с (Al) находится тройное соединение типа Al_8Cu_4P3M , которое в составе эвтектики обладает дисперсной структурой в литом состоянии. При этом сплавы, составы которых находятся на квазибинарных разрезах систем Al – Cu – Ce [183, 186] и Al – Cu – Y [187], обладают высокими литейными свойствами и низкой склонностью к образованию горячих трещин, что напрямую связано с узким интервалом кристаллизации. Отмечается, что соединения Al_8Cu_4Ce [183, 186] и Al_8Cu_4Y [187] обладают дисперсным строением и высокой термической стабильностью при температуре гомогенизационного отжига 590 °С. В работе [188] также отмечается, что сплав на базе Al–Cu–Er обладает удовлетворительной технологичностью как при литье, так и при обработке давлением. После деформации и рекристаллизационного отжига предел прочности сплава составляет порядка 300 МПа при удлинении 5,5 %. Несмотря на относительно удачное сочетание свойств, из-за очень высокой стоимости, широкое использование данных РЗМ (в первую очередь Y, Nd, Sm и Er) в промышленности вряд ли возможно. С другой стороны, результаты работ за последние несколько лет показывают, что добавка кальция Ca имеет ряд существенных преимуществ перед РЗМ. Система Al-Ca перспективна для разработки литейных и деформируемых алюминиевых сплавов нового поколения [147, 189-191] с высокой толерантностью к содержанию примесей железа и кремния. Кальций, как и кремний, образует с алюминием диаграмму эвтектического типа. Концентрация кальция в бинарной эвтектике составляет 7,4–7,6 масс.% при температуре 613–617 °С [105, 192]. 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. Это позволяет добиться особого сочетания различных свойств в сплавах на основе Al-Ca (эвтектических композитах). При конструировании новых сплавов Al-Ca были использованы многочисленные легирующие системы, такие как Al-Ca-Mg-Si [193], Al-Ca-Ni [141, 194, 195], Al-Ca-Sc [196], Al-Ca-Fe-Si [197, 198] и Al–Ca–Zn–Mg [199]. Показано, что несмотря на высокую долю фазы Al_4Ca сплавы на основе Al-Ca обладают достаточно высокими литейными свойствами и деформационной способностью, что позволяет получать листовой прокат и проволоку [200-202]. Следует

также отметить, что большинство традиционных алюминиевых сплавов (3xx, 2xxx, 6xxx, 7xxx), обладающих высокими механическими свойствами, должны подвергаться полному циклу упрочняющей термообработки, включающему гомогенизацию, обработку на раствор с последующим старением. Последнее существенно увеличивает энергозатраты при производстве готовой продукции. Напротив, благодаря увеличенной доле дисперсной эвтектики сплавы на основе Al-Ca не требуют упрочняющей термообработки для достижения повышенных прочностных свойств. Последнее обстоятельство является еще одним преимуществом сплавов на основе Al-Ca.

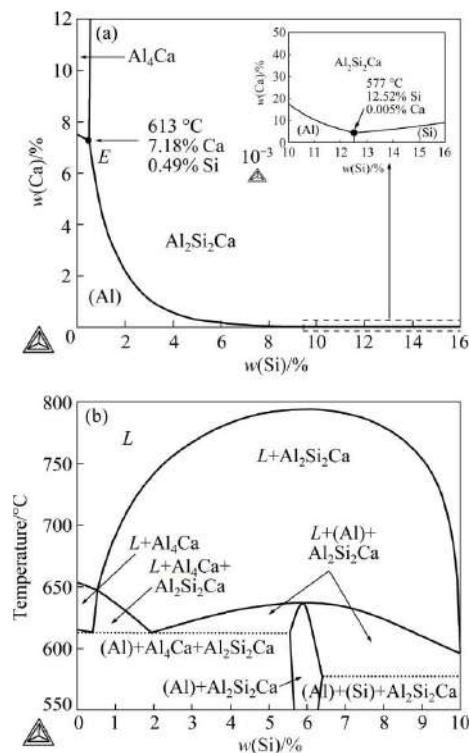


Рис.1.28. Фазовая диаграмма Al-Ca-Si: (а) проекция ликвидуса; (б) политермический разрез при 90% Al [212].

Присутствие железа, как и кремния, неизбежно в алюминиевых сплавах, приготовленных в том числе с применением ломов и отходов [203-207]. Механические свойства отливок и деформируемых полуфабрикатов из алюминиевых сплавов во многом зависят от морфологии Fe- и Si-содержащих фаз [208-210]. Таким образом, одной из важнейших для разработки новых кальцийсодержащих сплавов является система Al-Ca-Fe-Si, поскольку она позволяет оценить совместное влияние неизбежных примесей железа и кремния. По имеющимся сведениям [105, 211-214], в сплавах системы Al-Ca-Fe-Si в равновесии с Al могут находиться следующие фазы: Al_4Ca , Al_3Fe , Si , Al_5FeSi , $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ и Al_2CaSi_2 . Помимо этих известных фаз железо и кальций образуют с алюминием тройное

соединение, состав которого соответствует формуле $Al_{10}CaFe_2$. Согласно [214] в четверной системе Al-Ca-Fe-Si кристаллизация сплавов может осуществляться по нонвариантной эвтектической реакции $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_2CaSi_2 + Al_{10}CaFe_2$. Эта четверичная эвтектика имеет более тонкую микроструктуру, чем бинарная эвтектика $(Al) + Al_4Ca$.

Строение тройной системы Al-Ca-Si было изучено в работе [212]. Особенностью этой тройной системы является обширная область первичной кристаллизации соединения Al_2Si_2Ca (рис. 1.28а). Как показано на политермическом разрезе, рассчитанном при 90% Al (рис. 1.28б), небольшая добавка Ca (несколько сотых процента) в бинарных сплавах Al-Si резко увеличивает температуру ликвидуса (T_L). Из рис. 1.28б также следует, что добавка Si до 0,8% в сплавах Al-Ca не должна увеличивать T_L . При содержании Si до 0,5 % соединение Al_2Si_2Ca должно образовываться только по эвтектической реакции: $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_2Si_2Ca$.

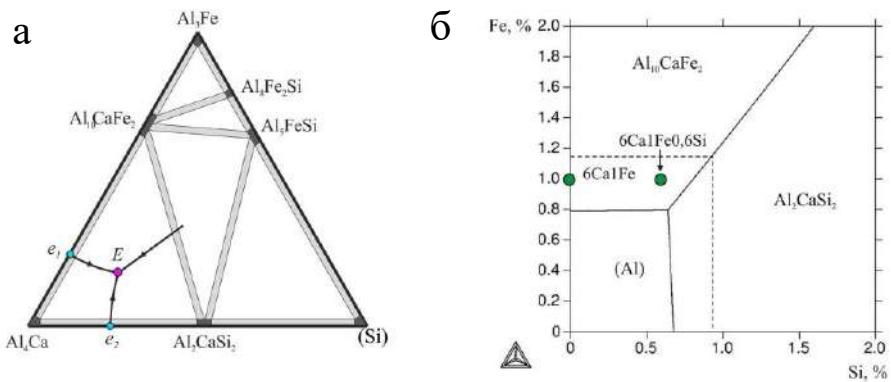


Рис.1.29. (а) Предположенное строение фазовой диаграммы Al-Ca-Fe-Si в области алюминиевого угла: распределение фаз в твердом состоянии и фрагмент проекции поверхности ликвидус; (б) расчетная проекция поверхности ликвидус системы Al-Ca-Fe-Si при 6 масс.-% Ca [214].

Более детально строение системы Al-Ca-Fe-Si в области алюминиевого угла изучено в работе [214]. Первоначально, основываясь на известных сведениях о тройных системах Al-Ca-Si, Al-Ca-Fe и Al-Fe-Si [105, 211-215] было предложено строение фазовой диаграммы Al-Ca-Fe-Si в области алюминиевого угла: распределение фаз в твердом состоянии и фрагмент проекции поверхности ликвидус показаны на рис. 1.29. Полагая, что четверых фаз нет, предложено строение диаграммы, в соответствии с которым находится с Al в равновесии могут следующие фазы: Al_4Ca , Al_3Fe , (Si) , $Al_{10}CaFe_2$, Al_2CaSi_2 , Al_5FeSi и Al_8Fe_2Si . Если предположить равновесие между тройными соединениями Al_2CaSi_2 и $Al_{10}CaFe_2$, (такой вариант отражен на рис. 1.29а), то следует ожидать нонвариантной

эвтектикой реакция $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_2CaSi_2 + Al_{10}CaFe_2$. Ожидается, что желаемая структура может быть получена для сплавов вблизи этой четвертичной эвтектики (точка Е).

Согласно диаграмме на рис. 1.29б в четверной системе (при 6 % Ca) первичные кристаллы соединений не образуются при введении как железа, так и кремния в тех же количествах, что и в тройных системах. Этот результат является благоприятным, поскольку предполагает достаточно большую допустимую общую концентрацию этих элементов. При этом, если принять во внимание расширение области первичной кристаллизации Al при ускоренной кристаллизации (литье в металлические формы), то можно ожидать более высоких допустимых концентраций Fe и Si (см. пунктир на рис. 1.29б).

В работе [216] для сплава на базе системы Al-Fe-Ca была опробована технология получения отливок литьем под высоким давлением. Анализ структуры сплава Al₆Ca₁Fe с помощью светового микроскопа показал, что основными структурными составляющими являются первичные кристаллы (Al) и эвтектика, имеющая высокодисперсное строение (рис. 1.30а, б). Первичные кристаллы алюминидов не выявлены. Для оценки размеров структурных составляющих использовали метод СЭМ, что позволило более надежно выявить элементы внутреннего строения. Как видно из рис. 1.30в, г, размер дендритных ячеек (Al) составляет 5–10 мкм, что согласно работе [217] отвечает скорости охлаждения ~150–200 °C/с. С другой стороны, толщина дендритных ветвей алюминидов, входящих в состав эвтектики, составляет менее 0,5 мкм. С уменьшением толщины образцов структура становится немного более дисперсной, что можно связать с повышением скорости охлаждения. В целом структура экспериментального сплава Al₆Ca₁Fe имеет более тонкое строение по сравнению с силумином AK12 [218]. Именно этот силумин представляется наиболее подходящим объектом для сравнения, поскольку кроме основного эвтектикообразующего легирующего компонента (кремния) в его составе допускается до 1 % Fe [219].

Результаты испытаний на растяжение полученных образцов показали, что сплав Al₆Ca₁Fe характеризуется более высокой прочностью по сравнению с силумином AK12, у которого гарантированное значение временного сопротивления составляет 160 МПа [219]. Также отмечается высокая стабильность механических свойств сплава Al₆Ca₁Fe. В частности, разброс значений σ_b не превышает 10 МПа. При этом влияние толщины образца на механические свойства оказалось незначительным.

В работе [214] также изучалась структура и свойства при литье под давлением сплава на основе Al₆Ca₁Fe, но содержащего также добавку Si. Исследования микроструктуры показали, что она мало отличается от той, что наблюдали для базового сплава Al₆Ca₁Fe. Аналогичным образом плоские образцы для растяжения (ширина 15 мм и четырьмя

вариантами толщины: 1,9 мм, 2,8 мм, 5,1 мм и 6,5 мм) были получены с помощью машины для литья под давлением. Визуальный осмотр отлитых образцов не выявил трещин, пор и других дефектов отливок. Результаты испытаний на растяжение показали, что экспериментальные сплавы (Al6Ca1Fe и Al6Ca1Fe0,6Si) и коммерческий сплав (Al12Si2Cu1Fe) обладают сравнимыми свойствами.

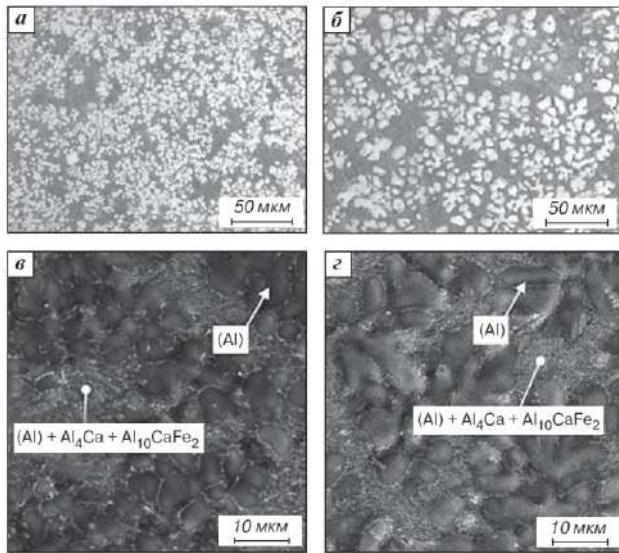


Рис.1.30. Микроструктура сплава Al6Ca1Fe (ОМ (а, б), СЭМ (в, г)). Толщина образцов: а, в - 1,9 мм; б, г - 6,5 мм [216].

К перспективной следует также отнести эвтектическую системы Al-Ca-Ni, которая была изучена в [141]. Представленные результаты свидетельствуют о том, что система в области алюминиевого угла имеет простое эвтектическое строение (рис.1.31). Основные параметры нонвариантной эвтектической реакции:



Таким образом, алюминиевый твердый раствор может находиться в равновесии с двумя фазами постоянного состава: Al₄Ca и Al₉CaNi (hP22, P63/mmc).

Таким образом, из представленного анализа можно заключить, что кальцийсодержащие алюминиевые сплавы на основе многофазной эвтектики могут обладать хорошим сочетанием различных технологических и механических свойств. Следует также отметить, что в отличие от марочных сплавов Al-Si [220] сплавы на основе Al-Ca допускают возможность упрочнения малыми добавками циркония и скандия. В этом случае упрочнение связано с распадом твердого раствора алюминия (Al) и одновременным образованием вторичных когерентных сферических наночастиц фаз типа L₁₂ (Al₃Zr, Al₃Sc или Al₃(Zr,Sc) [125, 129, 221-224]). В соответствии с [225] для поддержания

соответствующего баланса стоимости сплава и максимального упрочняющего эффекта целесообразно сочетать легирование Zr и Sc в количествах 0,2 и 0,1 масс.% соответственно.

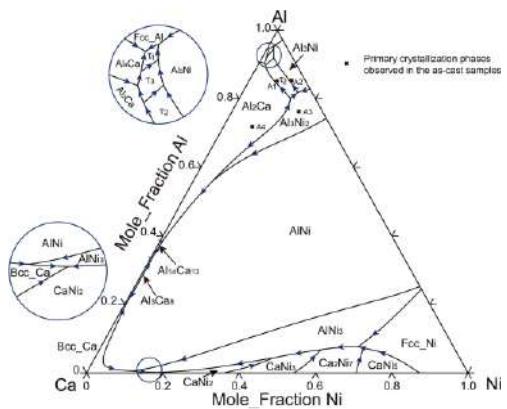


Рис.1.31. Расчетная проекция ликвидуса системы Al–Ca–Ni [141].

Заключение по Главе 1.

- Наиболее признанная последовательность распада пересыщенного алюминиевого твердого раствора в системе Al–Cu представлена следующим образом: (Al) → ГП1 → ГП2 (или θ'') → θ' → стабильная θ -фаза. Зоны ГП1 можно описать как структуры, состоящие из одиночных слоев атомов Cu, формирующихся в плоскостях $\{001\}$ Al. Фаза θ'' имеет тетрагональную элементарную ячейку, принятая структурная модель которой состоит из двух слоев Cu $\{002\}$, разделенных тремя плоскостями Al со стехиометрией Al_3Cu . Преципитаты θ'' формируются в виде полностью когерентных пластинок с габитусной плоскостью $\{001\}$ (Al) и ориентационным соотношением следующего вида: $(001)\theta''//(001)\text{Al}$, $[100]\theta''//[100]\text{Al}$. θ' также имеет тетрагональную структуру (пространственная группа $14/m\text{mm}$, $a = 0,404$ нм, $c = 0,580$ нм) и номинальный состав Al_2Cu . Частично когерентные пластины θ' формируются в $\{001\}$ (Al) с тем же ориентационным соотношением, что и для θ'' -фазы относительно гранецентрированной кубической алюминиевой матрицы (Al) ($a = 4,05$ Å), обеспечивающей полную когерентность с границами раздела $(001)\theta'||\{001\}$ (Al), параллельными их широким граням, и частично когерентными границами раздела на их периферии
 - Отмечается, что двухслойные и трехслойные диски θ'' -фазы являются наиболее эффективными упрочняющими выделениями в Al-Cu сплавах, и что увеличение их объемной доли является лучшей стратегией повышения эффекта упрочнения сплавов при искусственном старении. Однако влияние θ'' -фазы является ключевым в упрочнении только бинарных Al-Cu сплавов. Для промышленных литейных (сплавы типа A319) и

деформируемых сплавов (типа 2219) с Al-Cu матрицей ключевым является именно вклад θ' -фазы. Формирование выделений θ' -фазы пластинчатой морфологии с большим соотношением сторон (длины к толщине) является ключом в их роли в качестве эффективных упрочняющих компонент.

3. Отмечается высокая эффективность малых добавок легкоплавких металлов Sn, In и Cd для усиления эффекта дисперсионного твердения в Al-Cu сплавах. Однако несмотря на то, что благотворное воздействие на эффект упрочнения при старении некоторых из этих элементов 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). 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 упрочняющий эффект.

4. Открытым остается также вопрос конкретного вклада микролегирующих добавок (Sn, In, Cd) в наблюдаемый эффект повышенного упрочнения при старении Al-Cu сплавов. Существуют следующие основные представления: i) атомы растворенных малых добавок предварительно выделяются в виде наночастиц, которые действуют как места гетерогенного зародышеобразования для θ' -преципитатов; ii) атомы растворенной добавки сегрегируют к ядрам θ' или к границам раздела θ'/Al , тем самым уменьшая энергию сдвиговой деформации или межфазную энергию, участвующую в зародышеобразовании θ' . Открытым остается также вопрос конкретного вклада микролегирующих добавок (Sn, Cd, In) в повышении скорости зародышеобразования θ' -фазы.

5. Представленные результаты работ, полученные с использованием прецизионных методов исследований, позволили установить, что присутствие в структуре частиц Sn, обнаруживаемых в контакте с частицами θ' -фазы, на ранних стадиях формирования последних позволяет им обходить высокоэнергетические толщины и принимать только низкоэнергетические толщины, что обеспечивает итоговое модифицирование структуры выделений. Последнее подразумевает, что вместо того, чтобы компенсировать остаточную деформацию несоответствия, частицы Sn обеспечивают зарождение θ' в конфигурациях толщины, обеспечивающей минимум деформации сдвига и/или объемного несоответствия. При этом также утверждается, что частицы Sn не аккумулируют остаточную объемную деформацию несоответствия между θ' и (Al).

6. Природа кристаллографических связей (общая граница раздела, ориентационная связь) между частицами, образованными легкоплавкими элементами, и выделениями θ' -фазы также остается не ясной. Установлено, что наиболее часто наблюдаемые ориентационные

соотношения между частицами, образованными легкоплавкими элементами, например Sn, и матрицей специфичны для тройного Al-Cu-Sn сплава и отличаются от наблюдавшихся в Al-Sn. В связи с последним выражение «ассистированное зародышеобразование», а не «гетерогенное зарождение» представляется более корректным применением для описания влияния олова, и передает тот факт, что Sn не служит статическим гетерогенным центром зарождения θ' , а имеет свои собственные кристаллографические характеристики, модифицированные растворенным веществом Cu или θ' .

7. Представленные результаты расчетов из первых принципов демонстрируют, что атомы X (Sn, In, Cd) обладают высокой энергией связи с вакансиями (V). Следовательно, микролегирование Sn, In, Cd замедляет естественное старение за счет подавления диффузии при низких температурах. Захваченные атомами Sn, In и Cd избыточные вакансии могут высвобождаться при высоких температурах старения, что может значительно усиливать диффузию и, следовательно, облегчить зарождение θ' . Без этих ловушек избыточные вакансии, возникающие в результате закалки, будут диффундировать в стоки и аннигилировать при выдержке при комнатной температуре. Связывание вакансий с атомами растворенного вещества в большинстве случаев достигается за счет компенсации размеров в кристаллической решетке алюминия.

8. Представлена концепция, согласно которой при низких температурах, зародышеобразование может происходить путем миграции и слияния кластеров X–V, что должно приводить к наличию растворимости атомов X (Sn, In, Cd) в частицах θ' -фазы. Согласно данной концепции, если происходит растворение атомов X в θ' -фазе, то на примере олова Sn следует ожидать концентрацию в θ' -фазе на уровне 0,15 ат.-%.

9. Таким образом, по результатам анализа различных механизмов влияния малых добавок X (Sn, In, Cd) на эффект старения в сплавах с Al-Cu матрицей следует констатировать, что определение местоположения атомов Sn по отношению к выделениям θ' -фазы могло бы стать важным шагом на пути к определению конкретного механизма, который управляет зарождением фазы θ' с помощью X.

9. На примере модельного литейного сплава Al-Si-Cu-Cd показана эффективность использования малой добавки Cd для достижения повышенного упрочнения после старения. Отмечается, что при добавлении 0,28 масс.% Cd твердость в состоянии максимального упрочнения после старения превосходит твердость базового сплава без Cd на 8 %. Однако высокая токсичность кадмия делает малоперспективным использование данного типа сплавов в реальном промышленном производстве.

10. На примере нового марочного сплава AZ6NF (ГОСТ4784-2019) показана высокая эффективность использования эвтектикообразующих добавок Ni и Fe для конструирования

новых высокотехнологичных и высокопрочных сплавов с Al-Zn-Mg матрицей. Сплав (типа никалины) обладает удачным сечением механических и технологических свойств, что позволяет рассматривать его в качестве замены сталим для изготовления контейнеров для перевозки жидкого водорода. Основным недостатком сплавов данной группы является низкая термостойкость Al-Zn-Mg матрицы.

11. Литейные сплавы на основе системы Al-Ni также в настоящее время продолжают широко изучаться в сочетании с различными добавками (Mn, Sc, Fe). Однако высокая стоимость никеля и существенный спрос на этот металл для производства особо важных материалов (в частности, жаропрочных сплавов) ограничивают перспективу широкого использования этих алюминиевых сплавах.

12. Другим недостатком эвтектикообразующих добавок никеля и/железа является тот факт, что они плохо совместимы с алюминиевой матрицей на базе Al-Cu. В равновесии с (Al) в области алюминиевого угла тройной системы Al-Cu-Fe могут находиться следующие фазы: бинарные Al_3Fe , Al_2Cu и тройные Al_7FeCu_2 и $Al_6(FeCu)$. Аналогичным образом в системе Al-Cu-Ni в области алюминиевого угла могут присутствовать следующие фазы Al_7Cu_4Ni , Al_2Cu , Al_3Ni и Al_3Ni_2 . Большинство из вышеперечисленных соединений (в особенности железосодержащие) имеют неблагоприятную морфологию в структуре Al-Cu сплавов, а образование соединений с медью приводит к снижению концентрации этого элемента в (Al).

13. Система Al-Cu-Fe-Ni является основой для деформируемых промышленных сплавов типа АК4-1 и литейных сплавов типа АЛ33, разработанных в середине второй половины XX века. Однако ввиду высокого содержания дорогостоящего никеля (0,8-1,2 масс.%) использование данных сплавов в первую очередь оправдано при повышенных температурах эксплуатации, тогда как при нормальных условиях они не имеют преимуществ перед более дешевыми деформируемыми сплавами типа 2219 или литейными сплавами типа АМ5.

14. Активно изучаются эвтектические сплавы на основе Al-PЗМ (Ce, La, Y, Pr, Nd и т.д.) Отмечается высокая дисперсность структуры двойных доэвтектических сплавов. Основным недостатком сплавов данной группы является невысокие прочностные свойства при комнатной температуре (предел текучести для отливок сплава Al-Ce менее 70 МПа).

15. 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 тройных сплавах, проявляющих высокую термостойкость структуры в процессе длительных высокотемпературных отжигов. Также отмечается, что объемная доля эвтектических интерметаллидов в структуре сплавов может достигать до 25 об.%, что

позволяет рассматривать эвтектикообразующие добавки Ni и РЗМ в качестве перспективных для конструирования новых алюмоматричных композиционных материалов.

16. Предложено строение алюминиевого угла системы Al–Ce–Cu, показано, что фазы Al₄Ce (Al₁₁Ce₃), Al₈CeCu₄ и Al₂Cu находятся в равновесии с алюминиевым твердым раствором, при этом в фазе Al₄Ce растворяется до 17 масс.% 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.

17. Результаты работ за последние десять лет показывают, что добавка кальция Ca имеет ряд существенных преимуществ перед РЗМ. Система Al–Ca перспективна для разработки 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 Al₄Ca превышает 30 об.%, что в три раза больше, чем в эвтектике Al–Si. Для конструирования новых сплавов на основе Al–Ca изучено строение ряда новых систем, включая Al–Ca–Mg–Si, Al–Ca–Ni, Al–Ca–Sc, Al–Ca–Fe–Si и Al–Ca–Zn–Mg.

Глава 2. Материалы и методы исследований.

2.1. Приготовление сплавов.

Для выплавки сплавов использовались шихтовые материалы, основные характеристики которых представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Характеристика основных и вспомогательных материалов.

Наименование сырья и основных технологических материалов	Нормативная документация	Характеристики основных и вспомогательных материалов
Алюминий первичный марки А99	ГОСТ 11069-2001	Согласно ГОСТ 11069-2001
Алюминий первичный	ГОСТ 11069-2001	Согласно ГОСТ 11069-

марки А85		2001
Медь марки М1	ГОСТ 859-2001	Согласно ГОСТ 859-2001
Никель марки Н-1	ГОСТ 849-2008	Согласно ГОСТ 849-2008
Лигатура марки AlZr15	ГОСТ Р 53777-2010	Согласно ГОСТ Р 53777-2010
Кальций металлический	ТУ 083.5.314-94	Согласно ТУ 083.5.314-94
Лигатура марки AlFe10 (А)	ГОСТ Р 53777-2010	Согласно ГОСТ Р 53777-2010
Кремний марки Кр00	ГОСТ 2169-69	Согласно ГОСТ 2169-69
Лигатура марки AlSc2 (А)	ГОСТ Р 53777-2010	ГОСТ Р 53777-2010
AlMn20 (А)	ГОСТ Р 53777-2010	ГОСТ Р 53777-2010
AlNi20	ГОСТ Р 53777-2010	ГОСТ Р 53777-2010
Церий/лантан металлический	-	-
AlSi10	-	Содержит в среднем 10 масс.% Si.
Магния первичный марки Mg90	ГОСТ 804 - 93	ГОСТ 804 - 93
Цинк первичный марки Ц1	ГОСТ 3640-94	ГОСТ 3640-94
Алюминиевая фольга	ГОСТ 618-73	Согласно ГОСТ Р 618-73

2.1.1. Общая характеристика процесса плавки для всех сплавов.

Технология плавки и литья сплавов отвечала следующей последовательности операций:

- очистка и разогрев тигля до 800-850 °C;
- плавка первичного алюминия;
- снятие шлака, введение лигатуры AlFe10 при 770-820 °C, растворение, перемешивание (для сплавов с железом);
- снятие шлака, введение лигатуры AlMn20 при 770-820 °C, растворение, перемешивание (для сплавов с марганцем);
- снятие шлака, введение церия/лантана металлического при 770-820 °C, растворение, перемешивание (для сплавов с лантаном);

- снятие шлака, введение меди М1 при 770-800 °C, растворение, перемешивание (для сплавов с медью);
- снятие шлака, введение никеля Н-1 или лигатуры марки AlNi20 при 770-800 °C, растворение, перемешивание (для сплавов с никелем);
- снятие шлака, введение лигатуры марки AlZr15 при 790-830 °C, растворение, перемешивание (для сплавов с цирконием);
- снятие шлака, введение лигатуры марки AlSc2 при 750-780 °C, растворение, перемешивание (для сплавов со скандием);
- снятие шлака, введение кремния марки Кр00 при 820-850 °C, растворение, перемешивание (для сплавов с кремнием);
- снятие шлака, введение лигатуры марки AlSi10 при 820-850 °C, растворение, перемешивание (для сплавов с кремнием);
- снятие шлака, введение кальция металлического при 750-780 °C, растворение, перемешивание (для сплавов с кальцием);
- снятие шлака, введение магния первичного марки Mg90 при 720-750 °C, растворение, перемешивание (для сплавов с магнием);
- снятие шлака, введение цинка первичного марки Ц1 при 720-750 °C, растворение, перемешивание (для сплавов с магнием);
- выдержка 5-15 минут (в зависимости от массы расплава);
- снятие шлака, заливка при 750-780 °C непрерывной струей.

Температура контролировалась хромель-алюмелевой термопарой и регистрирующим прибором с градуировкой ХА. Сплавы, предназначенные для получения листового проката, заливали в графитовые изложницы с формообразующей частью 10x40x180 мм или 10x140x200 мм.

2.1.2. Получение слитка на промышленном оборудовании.

Экспериментальные работы по отработке технологии плавки и литья при получении алюминиево-кальциевых сплавов на промышленном оборудовании ввелись на комплексе непрерывного литья алюминиевых и медных сплавов производства фирмы Roland Singer (рис.2.1) GmbH (Германия) со следующими техническими характеристиками:

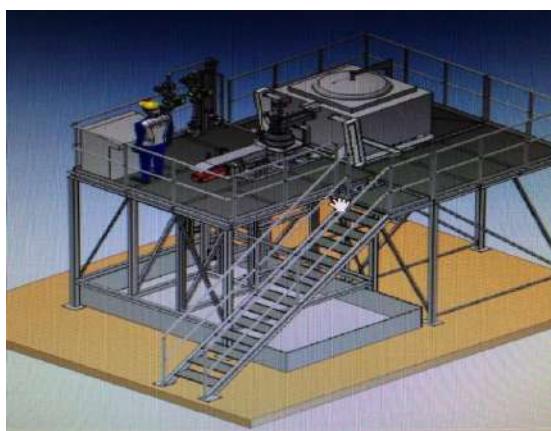
Таблица 2.1. Технические характеристики комплекса полунепрерывного литья.

Техническая характеристика	Значение параметра для «Алюминий и алюминиевые сплавы», «Медь и медные сплавы»

Длина литья	2 000 мм
Диаметр литья	Ø 150 мм
Скорость отливки	Регулируемая 0 - 300 мм/мин
Объем плавки	180 кг Al/ 550кг Cu
Значение подводимого напряжения	400 В, 50 Гц,
Подключение воды	8 куб. м/ч, p = 4 бар
Температура окружающей среды	20 - 30° С
Ванна для охлаждающей воды	V= 3 куб. м
Насос откачивания	0,75 кВт
Уровень плавильной платформы	2 500 мм
Уровень верхней кромки кокиля	3 000 мм
Уровень верхней кромки плавильного желоба	3 200 мм

Для отработки технологии плавки и литья на промышленном оборудовании перспективного алюминиево-кальциевого сплава была выбрана композиция 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 проведенной работы был получен качественный слиток диаметром 150 мм и длиной 750-800 мм (рис.2.2, 2.3). При этом наиболее оптимальными оказались следующие параметры плавки и литья сплава:

1. Температура расплава 820 °C;
2. Скорость литья - 170 мм в минуту;
3. Температура воды 15 °C;
4. Расход воды 12,8 м³/минуту.



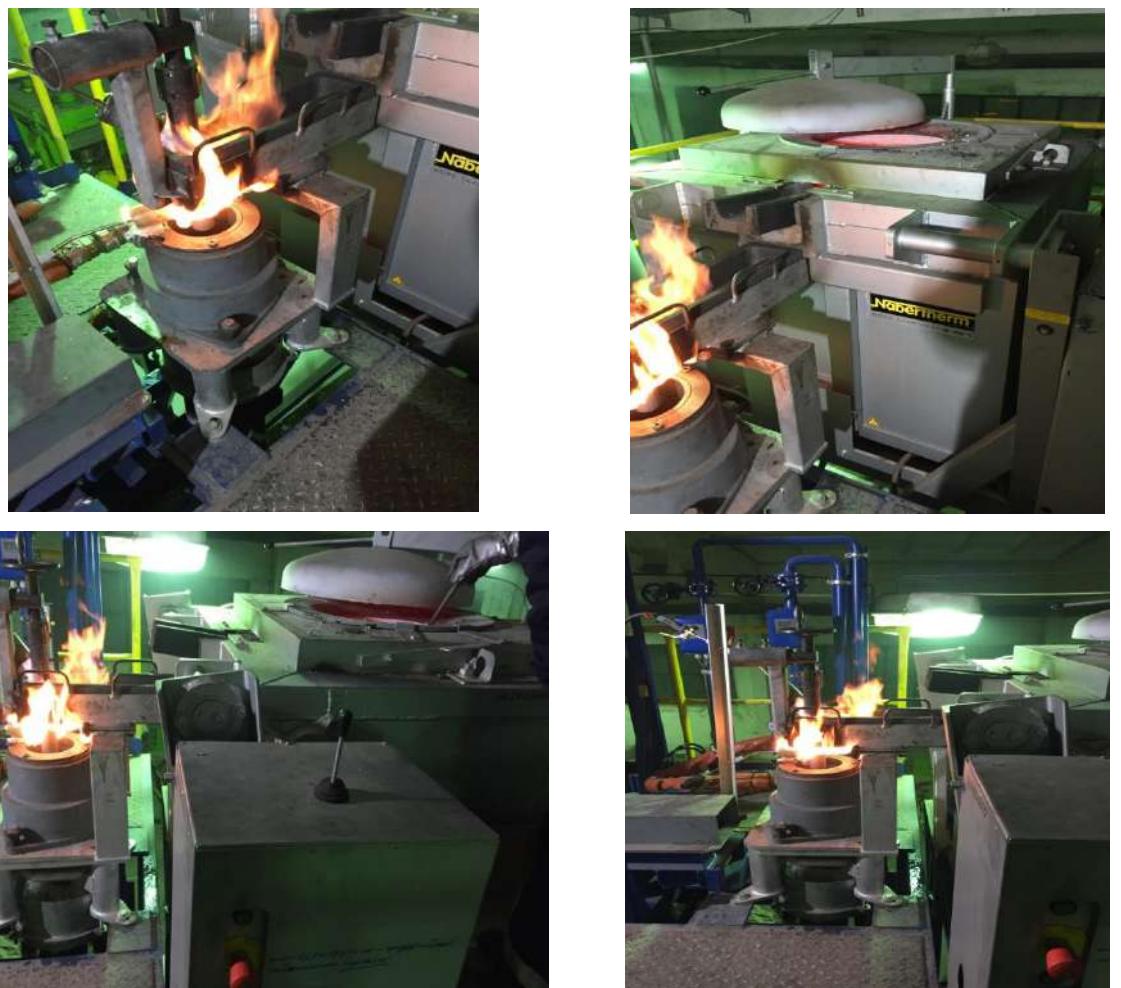


Рис.2.1. Установка для полунепрерывного литья слитков.



Рис.2.2. Внешний вид бракованных слитков, полученных при первых (пробных) заливках.

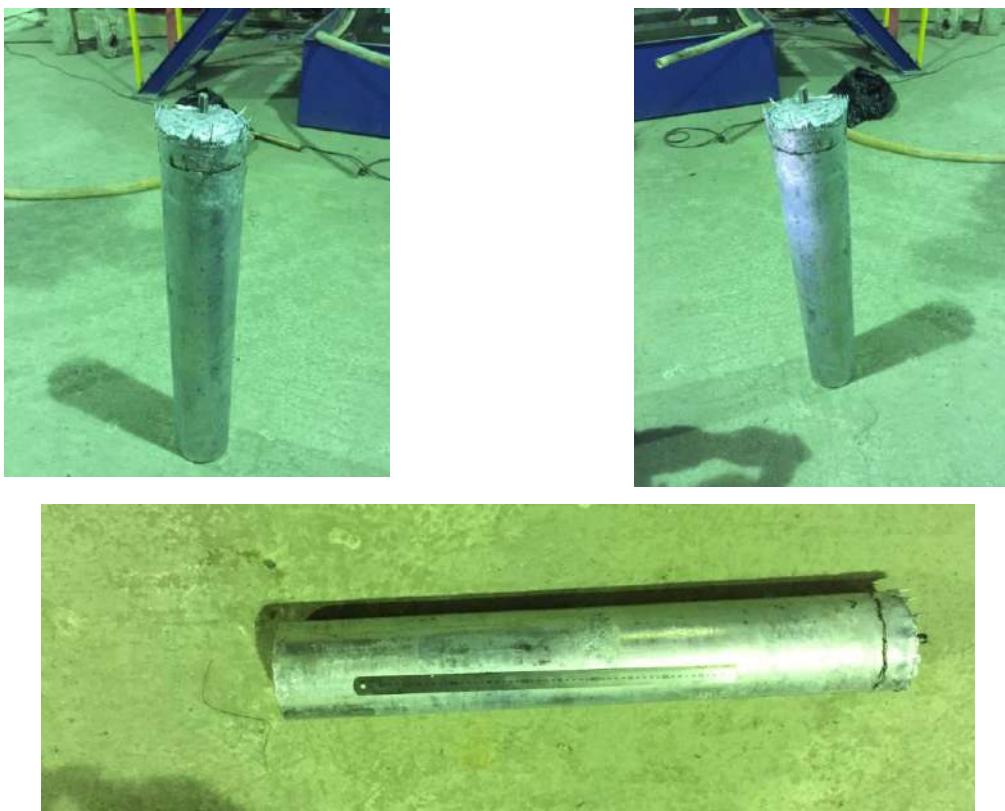


Рис.2.3. Внешний вид качественного слитка, полученного при оптимальном режиме плавки и литья.

2.2. Термическая обработка.

Сплавы подвергались термической обработке по различным режимам в муфельных электрических печах SNOL 8,2/1100 (для температур выше 300 °C) и сушильном электрическом шкафу СНОЛ-3,5,5.3,5/5-И2 (для температур ниже 300 °C), общий вид которых представлен на рисунке 2.4. Точность поддержания температуры составляла ~ 3 °C.



Рис. 2.4. Электрические печи для термической обработки: (а) SNOL 8,2/1100; (б) СНОЛ-3,5,5.3,5/5-И2.

2.3. Анализ твердости.

Измерения проводили по методу Виккерса согласно ГОСТ 2999-75. Подготовка образцов к измерению заключалась в их последовательной механической обработке на шлифовальной бумаге зернистостью 600, 1200, 2500. Твердость измеряли на приборе METKON DUROLINE MH-6 (рис. 2.5) при нагрузке 0,05-1,0 кгс, время выдержки 5-10 с. В качестве индентора выступала четырехгранная пирамида с углом между противоположными гранями 136° . Проводилась серия 5-10 измерений для каждого изучаемого состояния.



Рис. 2.5. Прибор для измерения твердости сплавов METKON DUROLINE MH-6.

2.4. Анализ удельной электропроводности.

Электропроводность образцов исследовалась на вихревом структуроскопе ВЭ-26НП. Принцип работы измерения основан на методе вихревых токов с использованием фазового способа обработки сигнала накладного вихретокового преобразователя. Диапазон измерений прибора равен от 5 до 62 МСм/м. Предел допускаемой основной относительной погрешности равен не более 2 %. Образцы для измерения были одинаковой формы и габаритов. Каждое измерение проводилось по следующей схеме: эталоны прибора - собственный эталон - исследуемый образец - собственный эталон. Встроенный термометр позволяет учесть влияние температуры окружающей среды и повысить точность измерений.

2.5. Структурные исследования.

2.5.1. Подготовка образцов.



Рис. 2.6. Оборудование для пробоподготовки: (а) отрезной станок ATM Bril-liant250; (б) шлифовальная ленточная машина ATM Jade700; (в) шлифовально-полировальный станок Saphir360.

Образцы для анализа структуры вырезали с помощью настольного отрезного станка фирмы ATM Brilliant250 (рис. 2.6а), оборудованном абразивным отрезным диском для резки цветных металлов фирмы TYROLIT (300x2x32 мм) из карбида кремния. Все работы, связанные с грубым шлифованием, проводились на полуавтоматической шлифовальной ленточной машине фирмы ATM Jade700 (рис. 2.6б). Дальнейшая механическая обработка образцов велась на установке ATM Saphir360 (рис. 2.6в) с использованием шлифовальной бумаги различной зернистости: 600, 1000, 2500 и 4000. Полировка велась на сукне с помощью алмазной поликристаллической суспензии фракцией 1 мкм (Metkon).

2.5.2 Оптическая световая микроскопия.

Изображение микроструктур получали на световом микроскопе Axio Observer D1m Carl Zeiss (рис. 2.7) при увеличении 200, 500 и 1000 крат.



Рисунок 2.7. Световой микроскоп Axio Observer D1m Carl Zeiss.

2.5.3 Растровая электронная микроскопия.

Микроструктуру образцов (слитков и деформированных полуфабрикатов) изучали на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA 3, который укомплектован энергодисперсионной приставкой-микроанализатором INCA SDD X-MAX производства Oxford Instruments и программным обеспечением (INCA Energy и Aztec соответственно). Количественную информацию о составе фаз или структурных составляющих получали методом количественного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), который проводился при ускоряющем напряжении 15 кВ. Для определения состава какой-либо фазы обычно проводилось до 5 независимых анализов в различных участках образца.

2.5.4 Просвечивающая электронная микроскопия.

Анализ тонкой структуры образцов осуществляли методом просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии на микроскопе Jeol JEM 1400. Пробоподготовка образцов для ПЭМ осуществлялась методом электролитической полировки на установке TenuPol-5 Struers. В качестве электролита использовался раствор азотной кислоты в метаноле в соотношении 1:4 (об.). Электролитическая полировка проводилась при температуре минус 20 °С и напряжении 20 В.

Исследования микроструктуры осуществлялись при ускоряющем напряжении 120 кВ в режимах светлопольного и темнопольного изображения, а также микродифракции.

Все темнопольные изображения получены путём наклона пучка относительно образца с выведением на центр дифракционной картины соответствующего элементу микроструктуры рефлекса, что позволило снизить влияние сферической аберрации на разрешение в режиме тёмного поля.

Для получения результатов анализа тонкой структуры с высоким разрешением применялся просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEM 2100 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Для выведения необходимой кристаллографической ориентации зерен для формирования электронограммы с нужной осью зоны использовался двухнаклонный держатель фирмы Gatan. Внешний вид ПЭМ представлен на рис.2.8. Элементный анализ проводили с помощью энергодисперсионной приставки к ПЭМ INCA Energy (Oxford Instruments, Англия).

Для приготовления алюминиевых сплавов использовали метод электрохимического утонения образцов. Данный метод можно использовать только для электропроводящих образцов, таких как металлы и сплавы. Метод электрохимического утонения считается быстрым относительно ионного утонения или метода фокусирующего ионного пучка и позволяет получать фольгу без механических повреждений. Основной смысл данного метода заключается в том, что существует определенное приложенное напряжение, при котором ток вследствие анодного растворения образца создает полированную поверхность, а не травление или питтинг. Двух-струйный аппарат можно использовать для нагнетания струи электролита на обе стороны диска с углублениями, как схематически показано на рис.2.9. Поддерживая постоянный объем резервуара, струи находится под постоянным давлением. Напряжение прикладывается между кончиком сопла, из которого выходит струя электролита и образцом. В установке на образец направляется свет, который детектируется с другой стороны образца с помощью фоторезистора, данная схема позволяет зафиксировать момент формирования отверстия, через которое проходит свет и процесс травления моментально останавливается. После этого образец необходимо быстро извлечь из электролита и промыть растворителем, чтобы удалить любую остаточную пленку электролита, которая может пропитать поверхность дальше.

Предварительно перед электрохимической полировкой сплав алюминия утоняется до толщины примерно 150–200 микрон, затем из получившейся фольги выкалывается трехмиллиметровый диск.



Рис.2.8. Внешний вид просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100.

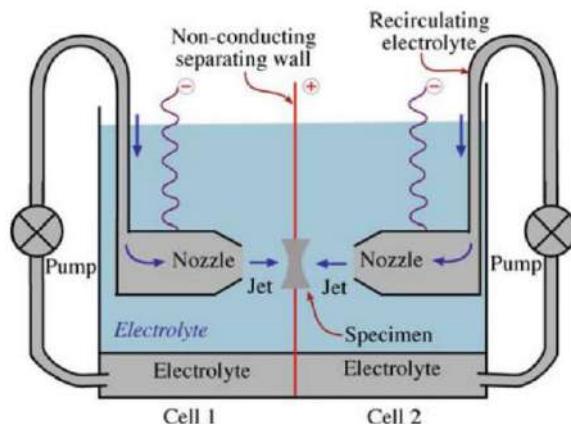


Рис.2.9. Схема двух-струйного электрополированального аппарата, метода электрохимического утонения образов для ПЭМ.

2.6. Термический анализ.

С целью определения температур фазовых превращений в работе использовали метод прямого и дифференциального термического анализа. Первый способ является менее точным, но позволяет регистрировать фазовые превращения при охлаждении (кристаллизации) или нагреве (плавлении) без использования специального оборудования. Процесс регистрации производился с помощью термоизмерителя АКТАКОМ ATT-2006 с термопарой ХА (К-тип), свободный конец которой погружался в расплав массой ~ 15 г. Нагрев производился в печи GRAFICARBO. Охлаждение

осуществлялось на воздухе с использованием системы тиглей, где алюндовый тигель с расплавом помещался в разогретый до 500 °С графитошамотный тигель, обеспечивая скорость охлаждения ~ 4 К/с. В ходе охлаждения регистрация температуры велась каждые 0,5 с.

Для проведения дифференциального термоанализа использовался синхронный термоанализатор Netzsch STA 449 F3. Данный прибор оснащен ДСК/ТГА сенсором с термопарами типа S (Pt – Pt10Rh) и печью с платиновым нагревателем, что позволяет проводить измерения до температур 1500 °С. В ходе выполнения настоящей работы основным требованием к проводимым измерениям выступало наиболее точное определение температуры. С учётом калибровки по температуре погрешность определения составляла более 1 К во всём температурном интервале. Для снятия кривых нагрева и охлаждения со скоростью 10 К/мин. Анализ проводился с помещением навески образца массой ~ 80 мг в алюндовый тигель. Точность определения температур составляла $\pm 0,5$ °С.

2.7. Рентгенофазовый анализ.

Рентгенофазовый анализ (РФА) производился при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-4 использованием СоК α или СиК α -излучения, а полученные спектры обрабатывались при помощи специального программного обеспечения [226]. Для анализа использовались либо массивные образцы, либо порошковые навески, приготовленные из части слитков или деформированных полуфабрикатов. По данным РФА определялась объемная доля и параметры решетки фаз. Относительная погрешность измерения объемной доли составила 10 %, а параметра решетки — 0,15 %.

2.8. Атомно-зондовая томография.

В последние десятилетия методика атомно-зондовой томографии (АЗТ) получила свою известность в связи с уникальными возможностями по исследованию 3D распределения атомов в материале. 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. Таким образом, атомно-зондовая томография позволяет получить локальные концентрации для объектов в материале с характерным размером в 1-10 нм. Пример получаемых данных представлен ниже на рис.2.10. С помощью атомно-зондовой томографии возможно исследовать широкий спектр материалов: металлы [226],

полупроводники [227], диэлектрики и органика [228].

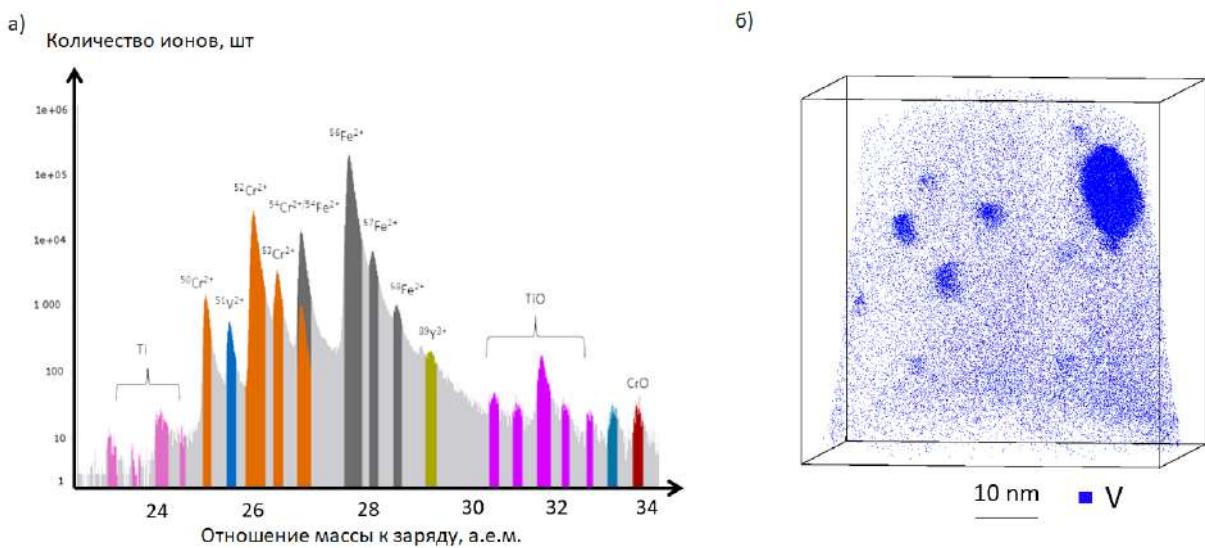


Рис.2.10. (а) Пример масс-спектра стали и (б) Пример трехмерной карты распределения элементов ванадия в стали.

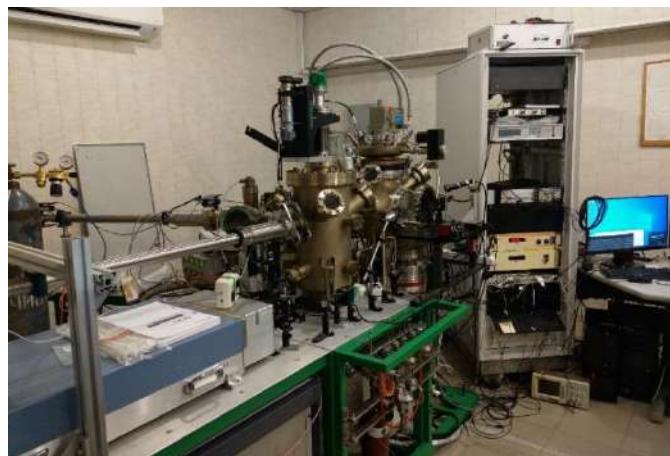


Рис.2.11. Внешний вид атомно-зондового томографа АТЛАЗ.

Атомно-зондовые исследования в данной работе проводились на атомно-зондовом томографе АТЛАЗ, расположеннном в НИЦ «Курчатовский институт» (впервые запущен в ИТЭФ [229], внешний вид показан на рис.2.11).

В АТЛАЗ используется прямопролетная геометрия с лазерным испарением. В качестве лазерной системы установлен лазер Huaray Olive-532-15 (Китай) с длиной волны 532 нм, длительностью импульса менее 10 пс. Частота работы лазера составляет до 1 МГц, максимальная энергия импульса равна не менее чем 15 мкДж. Вакуумная часть детектирующей системы разработана RoentDek Handels GmbH (Германия), а аналого-цифровой преобразователь ООО «ИНСИС». Эффективность детектора составляет порядка 80-90%.

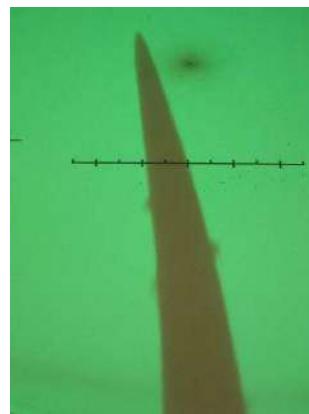


Рис.2.12. Пример изображения образца в просвечивающем электронном микроскопе JEOL 1200 EX (одно большое деление шкалы равно 100 нм).

Для исследования на атомно-зондовом томографе необходимо приготовить материал в виде иглы с малым радиусом закругления кончика образца (рис.2.12). Образцы для атомно-зондовой томографии подготавливали с помощью электрохимического утонения. В начале массивный образец нарезается на «штапики» (прямоугольные параллелепипеды) с помощью электроэррозионного станка. Затем производится утонение в электролите. Процедура утонения производится под контролем оператора с помощью оптического микроскопа. Конечная форма образца контролировалась в просвечивающем электронном микроскопе JEOL 1200 EX.

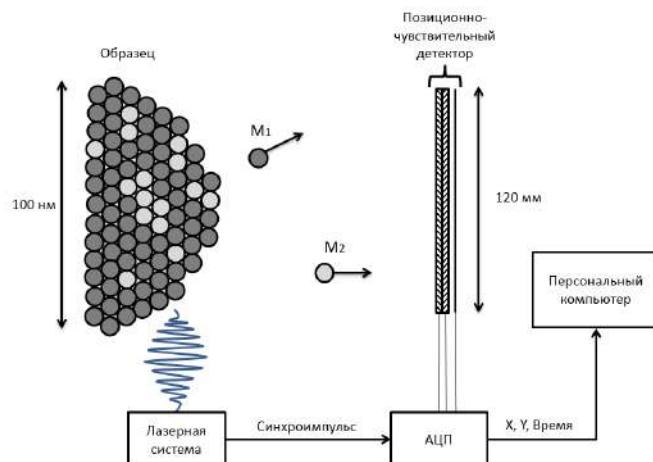


Рис.2.13. Схема испарения и детектирования атомов в атомно-зондовом томографе.

Далее образец загружается в анализационный объем АЗТ с помощью загрузочной камеры и вакуумного манипулятора. В анализационном объеме поддерживается сверхвысокий вакуум порядка 10^{-9} - 10^{-11} Торр. Образец охлаждается до криогенных температур от 20 до 70 К для того, чтобы исключить какое-либо изменение положений

атомов или влияние диффузионных процессов. Затем на образец начинают подавать постоянное напряжение, близкое, но не достаточное для начала самопроизвольного испарения атомов с поверхности образца. Испарение инициализируется с помощью импульсного лазера, который заставляет испаряться один или несколько атомов (в ходе испарения практически все атомы ионизуются). Поскольку в ходе испарения атомы становятся ионами и к образцу приложен постоянный положительный потенциал, то далее атомы ускоряются в поле образца и летят к детектирующей системе. Схема испарения представлена на рис.2.13.

Для каждого задетектированного иона определяется время пролета и координаты X и Y прилета на детекторе. По времени пролета определяется отношение масс к заряду иона. Координаты прилета иона на детектор и порядок детектирования позволяют с помощью специальных алгоритмов восстановить 3D координаты иона внутри образца.

Работа с атомно-зондовыми данными требует применение специального программного обеспечения. Для данных с установки АТЛАЗ использовалась программа КВАНТМ-3Д (разработано в НИЦ «Курчатовском институте» - ИТЭФ [230]). Параметры 3D-реконструкции были выбраны следующие: коэффициент сжатия изображения (ICF) находится в диапазоне 1,38-1,45, коэффициент поля (Kf) 4-6. Процедура обработки данных состоит из двух этапов: восстановление данных и анализ данных. В ходе восстановления проводится идентификация масс-спектра на наличие тех или иных элементов, а также восстанавливаются 3D координаты. Далее применяется набор программных инструментов для анализа данных. Концентрация (в ат. %) для каждого элемента рассчитывается отношением количества распознанных атомов данного элемента к общему количеству всех атомов:

$$C_j = \frac{N_{at}(j)}{\sum_{\text{по всем элементам}} N_{at}(j)} * 100\% \quad (2.1)$$

Наиболее распространенный способ оценить погрешность концентрации – статистический [231]:

$$\sigma_j = \sqrt{\frac{C_j(1-C_j)}{N_{at}}} \quad (2.2)$$

Для оценки профиля концентраций используется инструмент «проксиграммы» (гистограммы близости или proximity histograms) [232], которые строятся на основе изо-концентрационных поверхностей (поверхности одинаковой концентрации). Данный инструмент позволяет получить профиль концентрации для всего объекта (кластера или частицы, или фазы) с учетом морфологии поверхности самого объекта. Анализ состава мелких частиц проводился с помощью алгоритма поиска кластеров методом «максимального разделения» [233]

2.9. Анализ склонности к горячеломкости.

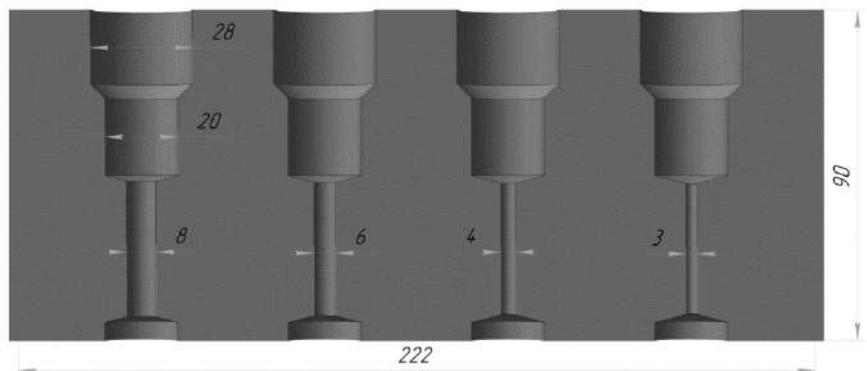


Рис.2.14. Кокиль для литья карандашных проб с целью качественной оценки склонности сплавов к горячим трещинам.

Качественную оценку склонности сплавов к горячим трещинам проводили путем выявления минимального диаметра успешно залитого образца карандашной пробы, определяемого визуальным контролем целостности (наличие трещин) образца после литья и извлечения. Общий вид формы представлен на рис. 2.14.

2.10. Получение деформированных полуфабрикатов.

Продольная прокатка производилась на лабораторном стане ДУО 210×300, характеристики которой представлены в таблице 2.2 (внешний вид стана показан на рис.2.15) и на министане прокатки дуо/кварт - 100/80 (рис.2.16 и 2.17). Универсальный министан создан для деформации прутка и ленты из цветных, чёрных и труднодеформируемых металлов и сплавов. Одной из особенностей данного стана является высокая жёсткость станины рабочей клети, выполненная закрытым типом, способная воспринимать большие нагрузки, как при прокатке прутка так и тонкой ленты.

Таблица 2.2. Характеристика лабораторного стана ДУО 210×300.

Параметр	Значение
Диаметр рабочего валка, мм	210
Длина бочки валка, мм	300
Скорость вращения двигателя, об/мин	1000

Скорость вращения валков, об/мин	20
-------------------------------------	----



Рис.2.15. Общий вид лабораторного стана ДУО 210×300.

В состав министана входят следующие устройства (рис. 2.16): Рама 1, рабочая клеть 2, главный привод 3, входная моталка 4, выходная моталка 5.

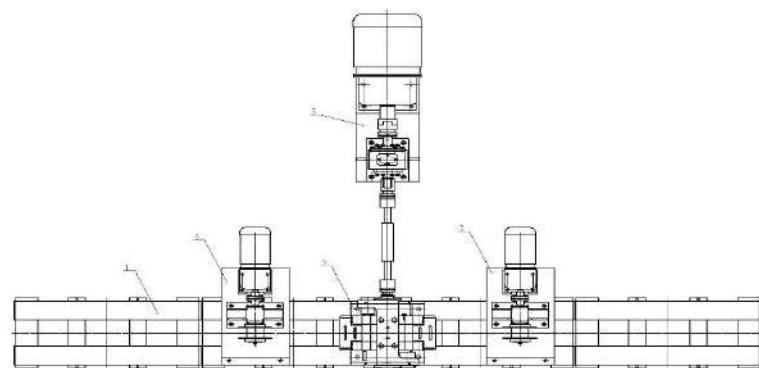


Рис.2.16. Стан дуо/кварто – 100/80.



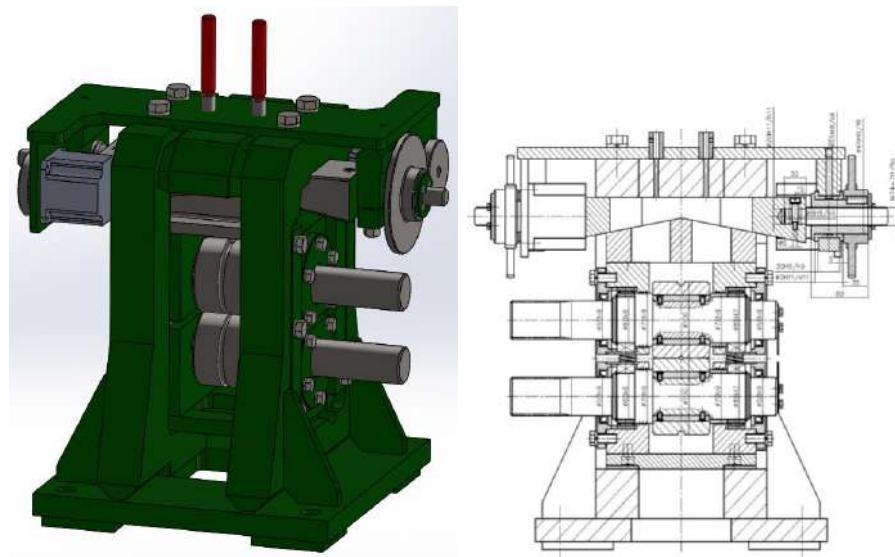


Рис. 2.17. Клеть министана.

Винтовая прокатка проводилась на станах трехвалковой 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 (рис.2.18).

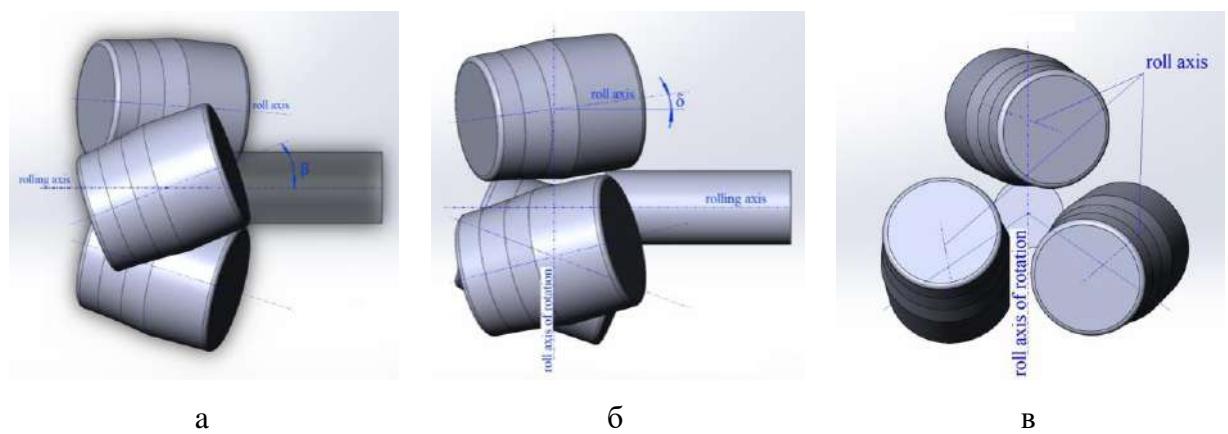


Рис. 2.18. Схема трехвалкового стана: (а) вид сверху, (б) вид сбоку и (в) вид спереди.

Совмещенная деформацию на электромеханических напольных вальцах LM120 CHINETTI sns (рис.2.19а) и волочение в фильерах (рис.2.19б), была получена проволока толщиной 1 мм (степень деформации 98,7 %) и 0,5 мм (степень деформации 99,7 %) из исходного прутка сплава Al4Ca1Fe0,6Si0,2Zr0,1Sc диаметром 9 мм после РСП.



а



б

Рис. 2.19. (а) Электромеханические вальцы LM120 CHINETTI sns, (б) фильтра для получения проволоки толщиной до 0,2 мм.

2.11. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий.

Для теоретического определения фазовых превращений в соответствующих многокомпонентных системах и сплавах применялись термодинамические расчеты, проведенные в программе Thermo-Calc (база данных TTAL5) [235]. С использованием данной программы были проведены расчеты, включая построение поверхности ликвидус, изотермических и политермических разрезов, определение температур солидуса и сольвуса, химического состава и объемной доли фаз (Q_V) при характерных температурах. Программа Thermo-Calc строит диаграммы состояния на основании зависимости химических потенциалов от температуры. Решается уравнение минимума свободной энергии для всех фаз с учётом энергии смешения. Фазы можно включать и исключать из расчёта. Далее составляется система уравнений всех фаз, но поскольку это уже смесь, то имеется энергия их смешения. Такой подход часто называют методом CALPHAD [236].

2.12. Испытания на растяжение.

Испытания на растяжение для образцов проводились на универсальной испытательной машине Instron 5966 или Zwick/Roell Z250 в комплексе с автоматическим датчиком продольной деформации, высокотемпературной печью и термокамерой. Механические свойства образцов оценивали по значениям временного сопротивления (σ_v), условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$) и относительного удлинения (δ). Характеристики при

испытании на растяжение определяются в соответствии с ГОСТ 1497-84. Скорость испытания составляла 10 мм/мин.

2.13. Испытания на сжатие.



Рис. 2.20. Установка Gleeble System 3800

Испытания на сжатие при повышенных температурах 250-350 °С отливок экспериментальных сплавов производили на установке «Gleeble System 3800» (рис. 2.20) методом сжатия. Объектами исследований были цилиндрические образцы (диаметром 10 мм и высотой 15 мм), вырезанные из исходных отливок. Скорость деформации при испытаниях составляла 1 c^{-1} .

2.14. Дилатометрический анализ.

Дилатометрическое исследование проводили при скорости нагрева $\sim 0,17\text{ K/s}$ на закалочном дилатометре DIL 805A/D (с возможностью деформации образца сжатием (TA Instruments, Germany)) с термопарами (S-тип) в вакууме ($\sim 0,013\text{ Pa}$) для цилиндрических образцов диаметром 6 мм и длиной 12 мм.

ГЛАВА 3. Влияние малых добавок Sn и In на структуру и свойства литьевых алюминиевых сплавов на базе Al-Si-Cu.

В настоящей главе рассмотрено влияние микродобавок легкоплавких металлов Sn и In на структуру и свойства литьевых Al-Si-Cu сплавов с низким содержанием меди не более 2 %, что в отечественной номенклатуре соответствует сплавам типа АК8М или по американскому стандарту сплавы типа 354.0 [156], а также сплавы с содержанием меди в пределах максимальной растворимости в тройной системе Al-Si-Cu $\sim 3,5\text{--}4,0\%$ (сплавы типа

А319 или АК8М3). Однако в отличии от обозначенных марочных сплавов, в которых также регламентируется содержание Mg в качестве легирующего элемента в пределах 0,3-0,6 %, новые сплавы рассматривались без этой добавки. Действительно, добавка магния в сплавах данной группы приводит к появлению магнийсодержащей фазы $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ как кристаллизационного происхождения, так и в составе вторичных кристаллов [156], количество которого примерно равно количеству Al_2Cu фазы вторичного происхождения. Таким образом, с целью формирования максимального количества упрочняющей фазы именно типа Al_2Cu , добавка магния была исключена из рассмотрения.

Силумины широко используются в качестве замены чугуна при производстве современных автомобильных силовых агрегатов благодаря характерной для них относительно высокой удельной прочности и превосходным литейным свойствам [2, 111]. Наиболее распространенными литейными алюминиевыми сплавами, применяемыми в настоящее время в автомобилестроении, являются А356, 319, А380 [10, 42, 43, 237, 238]. Среди них сплавы на основе Al-Si-Cu(-Mg) (типа А319) обладают более высокой жаропрочностью по сравнению со сплавами на основе Al-Si-Mg (тип А356), поскольку основные упрочняющие фазы Al_2Cu (θ -фаза), $Al_4CuMg_5Si_4$ (W-фаза) и $Al_5Mg_8Si_6Cu_2$ (Q-фаза) более термостойки по своей природе [42, 239-241]. Однако недостатком сплавов типа А319 является их относительно низкая прочность при комнатной температуре. Предполагается, что микролегирование легкоплавкими металлами, таким как Cd [67, 242], Sn [69, 75, 95, 243-244], In [98, 245], Pb, Bi [246] позволит существенно повысить прочностные свойства сплавов данной группы. Улучшение механических свойств сплавов с Al-Cu матрицей благодаря малым добавкам является следствием значительного увеличения эффективности дисперсионного упрочнения в процессе формирования упрочняющей θ' -фазы. Можно наблюдать ускоренное образование продуктов старения (в сравнении со сплавами без легкоплавких добавок) и существенное увеличение пиковой твердости, что объясняется гомогенным распределением гораздо более дисперсных выделений θ' -фазы с высокой плотностью распределения. Однако, несмотря на большое количество работ по данной тематике механизмы такого эффекта легкоплавких составляющих изучены лишь поверхностно. Следует также отметить, что несмотря на то, что об эффективности микролегирования добавками легкоплавких металлов для сплавов Al-Cu известно много лет, тем не менее работ, посвященных именно сплавам с Al-Cu матрицей и с высоким содержанием эвтектики, известно к настоящему моменту немного. Большинство этих работ появилось недавно. В работе [76] авторы утверждают о высокой эффективности малой добавки Cd в повышении прочности сплава типа А319. Однако, учитывая чрезвычайно высокую токсичность кадмия, широкое использование такого

сплава вряд ли возможно. С другой стороны, малые добавки Sn и In обладают схожим эффектом, при этом не токсичны, а олово, кроме того, находится в достаточно высоких количествах во вторичном сырье, применяемом в алюминиевом производстве. Представленные ниже результаты исследований подробно описаны в работах [247-250].

3.1. Теоретический анализ фазовых равновесий.

На начальном этапе теоретический анализ фазовых равновесий в соответствующих системах был проведен с использованием термодинамических расчетов в программе Thermo-Calc (база данных TCAL4). Затем для получения количественных данных были проведены расчеты по содержанию фаз и их химическому составу при дискретных температурах. Согласно политермическому разрезу на рис.3.1а, при низком содержании In до 0,14 масс.% качественной разницы в последовательности кристаллизации сплава по сравнению со сплавом без In нет [247]. Действительно, равновесная кристаллизация четырехкомпонентного модельного сплава Al-8 масс.%Si-3,5 масс.%Cu-0,1 масс.% In (далее будет использоваться сокращенное обозначение Al-8Si-3,5Cu-0,1In) заканчивается бинарной эвтектикой реакцией $[L \rightarrow (Al) + Si]$. При температуре ~ 505 $^{\circ}C$, представляющейся оптимальной для высокотемпературного отжига, медь и индий должны быть полностью растворены в алюминиевой матрице, а растворимость кремния в алюминии достигает 0,85 масс.% (таблица 3.1). При охлаждении ниже 480 $^{\circ}C$ должна повторно образоваться жидкая фаза, содержащая преимущественно, индий (таблица 3.1). Жидкость сохраняется в сплаве вплоть до истинного солидуса 157 $^{\circ}C$ – температура близкая к температуре плавления чистого In [105]. При превышении концентрации индия выше 0,14 масс.% (рис.3.1а) можно наблюдать расслоение жидкой фазы на две жидкости различного состава. Для модельного сплава Al-8Si-3,5Cu, содержащего, например, 1 масс.% In (рис.3.1а), видно, что бинарная эвтектическая реакция $[L \rightarrow (Al) + Si]$ предшествует моновариантному монотектическому превращению $[L \rightarrow L_1 + (Al) + (Si)]$. Расчеты химического состава двух жидких фаз, участвующих в этой реакции, показывают, что между ними имеется большая разница (таблица 3.2, при 515 $^{\circ}C$). После монотектической реакции сплав попадает в трехфазную область $[L + (Al) + (Si)]$, что означает, что кристаллизация продолжается (таблица 3.2, при 505 $^{\circ}C$). Затвердевание завершается при той же температуре, что и в сплаве при 0,1 масс.% In (рис.3.1а), т.е. вблизи температуры плавления чистого In. Следует также отметить, что согласно полученным данным растворимость индия в (Al) составляет более 0,1 масс.%. Как будет показано ниже, данное расчетное значение существенно завышено.

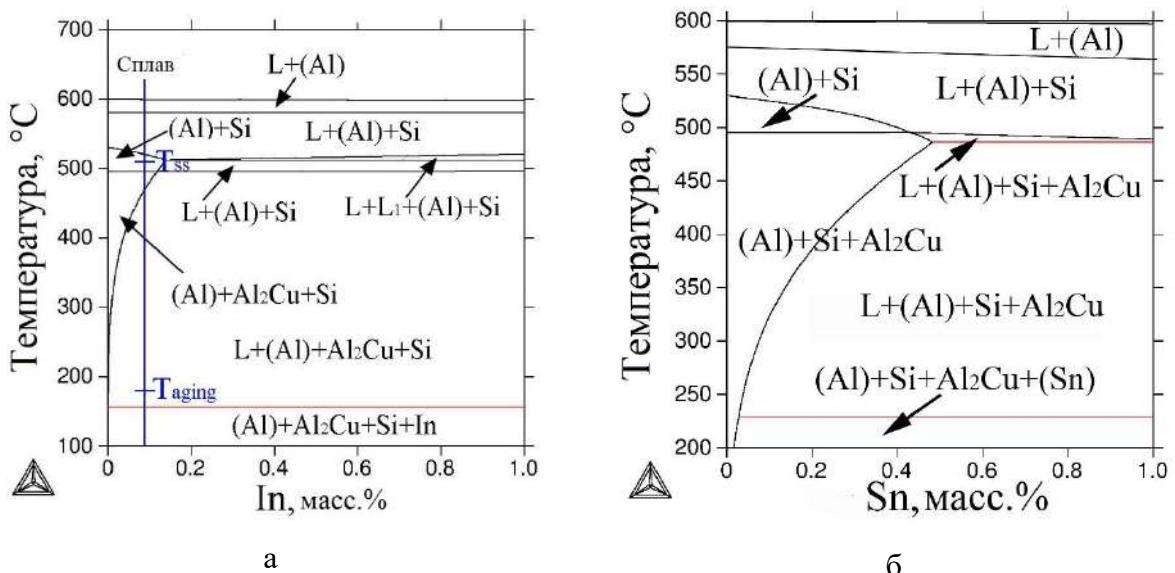


Рисунок 3.1. Политермические разрезы систем: (а) Al-8 масс.% Si-3,5 масс.% Cu-In [247] и (б) Al-8 масс.% Si-3,5 масс.% Cu-Sn [248].

Таблица 3.1. Расчетный фазовый состав четырехкомпонентного модельного сплава Al-8Si-3,5Cu-0,1In (масс.%) при различных температурах [247].

Температура, °C	Фаза	Q _M ¹ , масс.%.	Состав фазы, масс.%			
			Al	Cu	Si	In
505	(Al)	Баланс	Баланс	3,77	0,85	0,10
	Si	7,2	-	-	100	-
480	(Al)	Баланс	Баланс	3,27	0,67	0,10
	Si	7,4	-	-	100	-
	Al ₂ Cu	1,0	47,2	52,6	0,2	-
	Liquid	0,03	0,88	0,35	0,07	98,7
157 (солидус)	(Al)	Баланс	Баланс	0,04	-	-
	Si	8,0	-	-	100	-
	Al ₂ Cu	6,4	46,0	54,0	-	-
	Liquid	0,1	0,01	-	-	99,99
156	(Al)	Баланс	Баланс	0,04	-	-
	Si	8,0	-	-	100	-
	Al ₂ Cu	6,4	46,0	54,0	-	-
	In	0,1	0,01	-	-	99,99

¹Массовая доля (масс.%) фаз.

Таблица 3.2. Расчетный фазовый состав четырехкомпонентного модельного сплава Al-8Si-3,5Cu-1In (масс.%) при различных температурах.

Температура, °C	Фаза	Q _M , масс.%	Состав фазы, масс.%			
			Al	Cu	Si	In
535	(Al)	Баланс	Баланс	2,25	1,10	0,10
	Si	6,25	-	-	100	-
	Liquid	10,5	Баланс	15,50	7,90	8,70
515	(Al)	Баланс	Баланс	3,45	0,93	0,15
	Si	7,04	-	-	100	-
	Liquid	1,85	Баланс	20,0	5,76	15,7
	Liquid#1	0,58	1,30	0,10	0,55	98,05
505	(Al)	Баланс	Баланс	3,80	0,85	0,14
	Si	7,21	-	-	100	-
	Liquid	0,89	1,16	-	0,50	98,34
480	(Al)	Баланс	Баланс	3,30	0,67	0,11
	Si	7,39	-	-	100	-
	Al ₂ Cu	1,00	47,2	52,6	0,2	-
	Liquid	0,91	0,88	0,35	-	98,77

Аналогичные расчетные исследования в случае малой добавки олова Sn были также проведены в работе [248]. Согласно полтермическому разрезу (рис.3.1б), растворимость Sn в алюминии для системы Al-8Si-3,5Cu-Sn может достигать около 0,45 масс.%. Однако увеличение содержания олова от 0 до 0,45 масс.% приводит к постепенному снижению температуры солидус примерно на 40 °C. Вследствие последнего обстоятельства в сплавах с содержанием олова более ~0,4 масс.% происходит снижение растворимости Al₂Cu фазы в алюминии. При содержании Sn более 0,45 масс.% можно наблюдать появление горизонтальной линии при 480 °C, соответствующей нонвариантному монотектическому превращению [L₁→L+(Al)+Al₂Cu+Si]. В связи с резким падением растворимости олова при понижении температуры можно ожидать повторного появления жидкой фазы в сплавах, содержащих до 0,45 масс.% Sn. Действительно, как видно из таблицы 3.3, модельный сплав Al-8Si-3,5Cu-0,1Sn при 510 °C находится в двойной фазовой области (Al)+Si, а медь и олово полностью растворены в (Al). Однако при температурах ниже 324 °C для данного сплава можно ожидать повторное появления жидкой фазы, состоящей в основном из олова (таблица 3.3). При дальнейшем охлаждении до 230 °C доля жидкости увеличивается и затем

кристаллизуется в практически чистое олово. Таким образом, истинный солидус сплавов соответствует второй горизонтальной нонвариантной реакции при температуре 230 °C, что несколько ниже температуры плавления чистого олова. Образование фазы Al₂Cu в количестве около 6,4 масс.% можно ожидать при температуре 175 °C, которая является типичной для старения данной группы сплавов. Следует также отметить сравнительно высокую растворимость олова в фазе Al₂Cu. Действительно, согласно таблице 3.3 растворимость олова в фазе Al₂Cu при 323 °C составляет 0,45 масс.%, что примерно в шесть раз выше, чем для алюминиевой матрицы при той же температуре. Несмотря на резкое падение растворимости олова с понижением температуры, она остается заметной даже при низкой температуре (175 °C) и достигает ~0,07 масс.% для фазы Al₂Cu, при этом растворимость олова в алюминиевой матрице отсутствует.

Таблица 3.3. Расчетный фазовый состав четырехкомпонентного модельного сплава Al-8Si-3,5Cu-0,1Sn (масс.%) при различных температурах [248].

Температура, °C	Фаза	Q _M , масс.%	Состав фазы, масс.%			
			Al	Cu	Si	Sn
510	(Al)	Баланс	Баланс	3,77	0,89	0,10
	Si	7,2	-	-	100	-
323	(Al)	Баланс	Баланс	0,64	0,09	0,08
	Si	7,9	-	-	99,93	0,07
	Al ₂ Cu	5,5	46,0	53,5	0,05	0,45
	Liquid	0,007	1,35	2,00	-	98,6
230 (солидус)	(Al)	Баланс	Баланс	0,17	0,01	0,02
	Si	8,0	-	-	100	-
	Al ₂ Cu	6,2	45,9	53,9	-	0,18
	Liquid	0,07	0,5	-	-	99,5
175	(Al)	Баланс	Баланс	0,06	-	-
	Si	8,0	-	-	100	-
	Al ₂ Cu	6,4	45,9	54,0	-	0,07
	Sn	0,09	-	-	-	100

Согласно приведенному выше теоретическому анализу добавление In свыше ~0,14 масс.% нецелесообразно, так как при превышении этого барьера жидкая фаза будет присутствовать во всем температурном диапазоне вплоть до температуры кристаллизации

157 °C. С другой стороны, полное растворение этого элемента в алюминиевой матрице в процессе высокотемпературного гомогенизационного отжига или нагрева под закалку позволило бы минимизировать влияние легкоплавкой составляющей на фазовый состав и структуру сплава. Следует отметить, что приведенные рассуждения справедливы и в случае использования малой добавки олова, оптимальная концентрация которой также представляется не более 0,1 масс.%. Действительно, несмотря на то, что расчет предсказывает растворение данного элемента в алюминиевой матрице в количестве до 0,45 масс.%, реальная растворимость олова в алюминии существенно ниже. Последнее обстоятельство было проиллюстрировано в работе [104], где показано, что максимальная растворимость олова в системе Al-Sn составляет 0,026 ат.% или 0,11 масс.%, а также, как это будет показано ниже, результатами данной работы, определившими предельную растворимость олова в системе Al-Si-Cu на уровне $0,02 \pm 0,01$ ат.% [248].

Согласно результатам расчета (таблица 3.1 и 3.3) при высокотемпературной обработке на твердый раствор, которая обычно производится в интервале температур 505-510 °C, алюминиевая матрица также должна содержать растворенные кремний и медь [247, 248]. При последующем старении закаленных сплавов, проводимом в интервале температур 150-200 °C, следует ожидать образования вторичных кристаллов медь содержащей фазы, а также кристаллов кремния и фазы, образованной практически чистым легкоплавким элементом. Естественно, характер формирования в процессе старения частиц упрочняющих медьсодержащих фаз непосредственно оказывает влияние на эффект упрочнения. Для состава алюминиевой матрицы сплава Al-8Si-3,5Cu, подвергнутого термической обработке на твердый раствор при температуре 510 °C, проведен последующий анализ массовой доли стабильной (θ -Al₂Cu) и метастабильных медьсодержащих фаз (θ' или θ''), появление которых можно ожидать в процессе старения. При этом расчет проводился при допущении, что формируется только один определенный тип фазы, то есть возможность одновременного или совместного присутствия фаз не учитывалось. Таким образом, термодинамическая оценка изменения доли выделений в диапазоне температур старения 150-200 °C в соответствии с последовательностью эволюции фазового состава: $\theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$ показала, что массовая доля стабильной θ -фазы должна быть наибольшей в сравнении с метастабильными фазами (таблица 3.4). При переходе к метастабильному состоянию массовая доля выделений должна, соответственно, уменьшаться, при этом минимальное значение достигается для θ'' -фазы. Полученный результат связан с более высокой растворимостью меди в алюминии при установлении метастабильного равновесия. Действительно, как можно видеть из рис. 3.2, понижение температуры старения приводит к естественному снижению растворимости меди, но при этом состав алюминиевой матрицы

в зависимости от конкретного типа фазы, который находится в равновесии (стабильной или метастабильной), существенно отличается. Например, при температуре 200 °C растворимость меди в (Al) составляет менее 0,2 масс.% в случае стабильной θ -фазы и более 1,2 масс.% в случае θ'' -фазы, то есть разница в 6 раз. Однако более высокое значение массовой доли фазы, которой принадлежат соответствующие вторичные кристаллы, не означает ее более высокую эффективность с точки зрения упрочнения. Действительно, последнее определяется многими факторами, включая объемную долю, размер и плотность распределения частиц. С использованием известных литературных данных [24, 25] был произведен расчет атомного объема и плотности для всех трех фаз (таблица 3.4), а также их объемной доли (рис. 3.2). Можно видеть, что плотность метастабильных фаз существенно меньше, чем для стабильной θ -фазы (плотность θ'' -фазы практически вдвое меньше). Таким образом, можно ожидать, что объемная доля метастабильных фаз будет на 20-60 % (в зависимости от температуры старения) больше, чем для стабильной фазы (при условии полного протекания превращения).

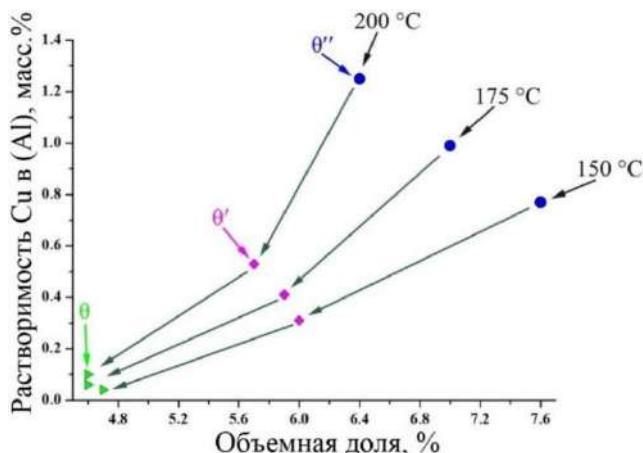


Рисунок 3.2. Схема, представляющая зависимость объемной доли продуктов старения, представленных фазами: θ'' , θ' , θ , а также химического состава алюминиевой матрицы, от температуры старения (150-200 °C).

Таблица 3.4. Рассчитанная массовая доля фаз, а также их атомный объем и плотность.

Фаза	Доля фаз при различных температурах, °C			Параметры кристаллической решетки [24, 25]		Атомный объем, nm^3	Плотность фазы, $\text{г}/\text{см}^3$
	150	175	200	a, нм	c, нм		
θ (Al_2Cu)	6,9	6,9	6,8	0,607	0,487	$1,5 \cdot 10^{-2}$	4,1
θ' (Al_2Cu)	6,5	6,3	6,0	0,404	0,580	$1,6 \cdot 10^{-2}$	2,9

θ'' (Al ₃ Cu)	6,1	5,5	4,9	0,404	0,770	$1,6 \cdot 10^{-2}$	2,1
---------------------------------	-----	-----	-----	-------	-------	---------------------	-----

3.2. Анализ микроструктуры отливок из Al-Si-Cu(-Sn, In) сплавов.

Ниже приведен анализ микроструктуры сплавов системы Al-Si-Cu(-Sn, In) при возрастающей концентрации меди от 1,5 до 7,0 масс.-%.

Микроструктура низколегированного сплава, химического состава, масс.-% [249]: Al-1,62Cu-8,2Si-0,13Fe-0,09Mn-0,15In в литом состоянии и после высокотемпературного гомогенизационного отжига, проведенного при 505 °C с выдержкой 8 ч, представлена на рис.3.3.

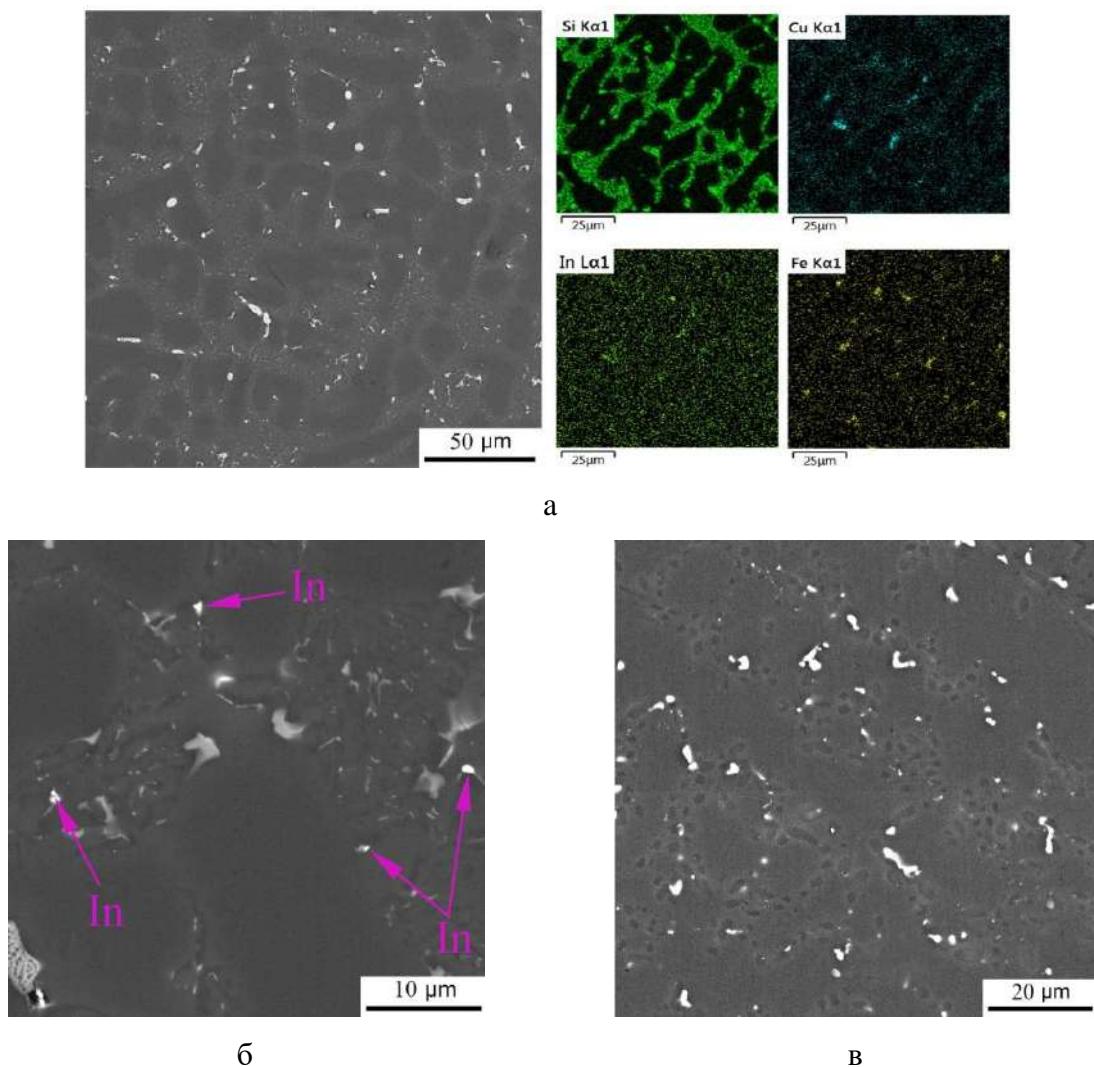


Рис.3.3. Микроструктура сплава Al1,5Cu8Si0,2In: (а, б) — в литом состоянии и (в) — после высокотемпературного отжига при 505 °C с последующей закалкой в воду [249].

Отмечается, что микроструктура содержит характерные для данной группы сплавов фазовые составляющие, а именно выявляемые в виде светлых компактных кристаллов, насыщенных железом (рис.3.3а) включения α -фазы (может быть интерпретирована как фаза α -Al₁₅(Fe,Mn)₂Si [164, 247-249, 251]), небольшое количество неравновесных включений меди содержащей фазы Al₂Cu и, конечно, включения эвтектического кремния Si, проявляющие значительную тенденцию к фрагментации и частичной сфероидизации в процессе высокотемпературного отжига (рис.3.3в). Частицы индия также хорошо различаются в литой структуре в виде ярких дисперсных каплевидных включений (рис.3.3б). Более того, видно, что эти включения в основном обнаруживаются в контакте с частицами фазы Al₂Cu (рис.3.3б). Частицы неравновесной фазы Al₂Cu (рис.3.3а) растворяются в алюминиевой матрице при гомогенизации. Гомогенизация также значительно уменьшает наблюдаемое количество и размер включений индия. Действительно, в соответствии с термодинамическими расчетами, проведенными с использованием программы Thermo-Calc (база данных TCAL4) для модельного сплава Al1,5Cu8Si0,2In близкого химического состава, экспериментальный сплав при выбранной температуре гомогенизации должен быть преимущественно трехфазным, а медь, большая часть индия и небольшая часть кремния должны раствориться в алюминии (таблица 3.5). Таким образом, количество жидкости, образующейся при высокотемпературной обработке, незначительно. Полученные с использованием метода микрорентгеноспектрального анализа экспериментальные данные по химическому составу алюминиевой матрицы оказались в хорошем соответствии с расчетными данными по растворимости меди и кремния, тогда как надежно идентифицировать содержания индия не удалось из-за недостаточного порога чувствительности метода МРСА.

Таблица 3.5. Расчетный фазовый состав сплава Al1,5Cu8Si0,2In при 505 °C [249].

Фаза	Q _M ¹ , масс.% (об.%)	Химический состав фаз, масс.%					
		Al	Cu	Si	Fe	Mn	In
(Al)	Баланс	Баланс	1,74	0,84	-	-	0,13
Si	7,30 (8,38)	-	-	100	-	-	-
Al ₁₅ (Fe,Mn) ₂ Si	0,74 (0,56)	Баланс	2,18	8,49	17,2	10,9	-
Liquid	0,03 (0,01)	1,15	-	0,48	-	-	98,37

¹Массовая (масс.%) и объемная (об.%) доля фаз

Далее в работах [247, 248] изучалась структура сплавов, содержащих медь в пределах максимальной растворимости в алюминии, то есть 3,5-4,0 масс.%. Для экспериментальных исследований были выбраны сплавы, составы которых представлены в таблице 3.6. Качественно микроструктура данных сплавов (рис.3.4-3.6) мало отличается от рассмотренной выше (рис.3.3) [248]. В частности, структура сплавов с малой добавкой легкоплавкой составляющей отличается от базового сплава Al8Si3,5Cu без малой добавки наличием хорошо различимых светлых включений олова или индия, находящихся в контакте в основном с эвтектическими включениями фазы Al₂Cu и α -Al₁₅(Fe,Mn)₂Si (рис.3.4г). Еще одним отличием является наличие «россыпи» дисперсных включений (выделены белым квадратом на рис. 3.4в) на границах дендритной ячейки. По-видимому, данные включения принадлежат фазам кристаллизационного происхождения α -Al₁₅(Fe,Mn)₂Si и Al₂Cu, предположительно образующимся вследствие протекания низкотемпературной нонвариантной эвтектикой реакции (рис.3.1а, б, г). МРСА выявил некоторую растворимость меди в алюминии в литом сплаве и весьма существенную растворимость кремния (таблица 3.7). Однако концентрация малой добавки Sn в (Al) слишком мала (ниже порога чувствительности прибора), чтобы судить о конкретной растворимости. Высокотемпературный отжиг приводит к растворению как меди (рис.3.5ж), так и большей части олова (рис.3.5з), тогда как эвтектические частицы фазы Si (рис.3.5г, е) и α -Al₁₅(Fe,Mn)₂Si (рис.3.5и, к) проявляют тенденцию к частичной фрагментации (рис.3.5б и г) [248]. Как видно из таблицы 3.7, концентрация меди (и кремния) в алюминии после гомогенизации приближается к равновесным значениям, предсказанным термодинамическим расчетом (таблица 3.3). Более того, концентрация олова в (Al) возрастает достаточно (в сравнении с инструментальной ошибкой измерения), чтобы можно было утверждать о заметной растворимости. Однако в гомогенизированной структуре все же можно наблюдать дисперсные и редкие включения олова (рис. 3.5д и з), что позволяет предположить более низкую равновесную растворимость олова в алюминии, чем предсказано расчетом (таблица 3.3).

Таблица 3.6. Химический состав экспериментальных сплавов [247, 248, 250].

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

Al7Cu7Si	Баланс	6,82	6,89	-	0,10	-
Al7Cu7Si0,2Sn	Баланс	6,94	6,85	-	0,11	0,21

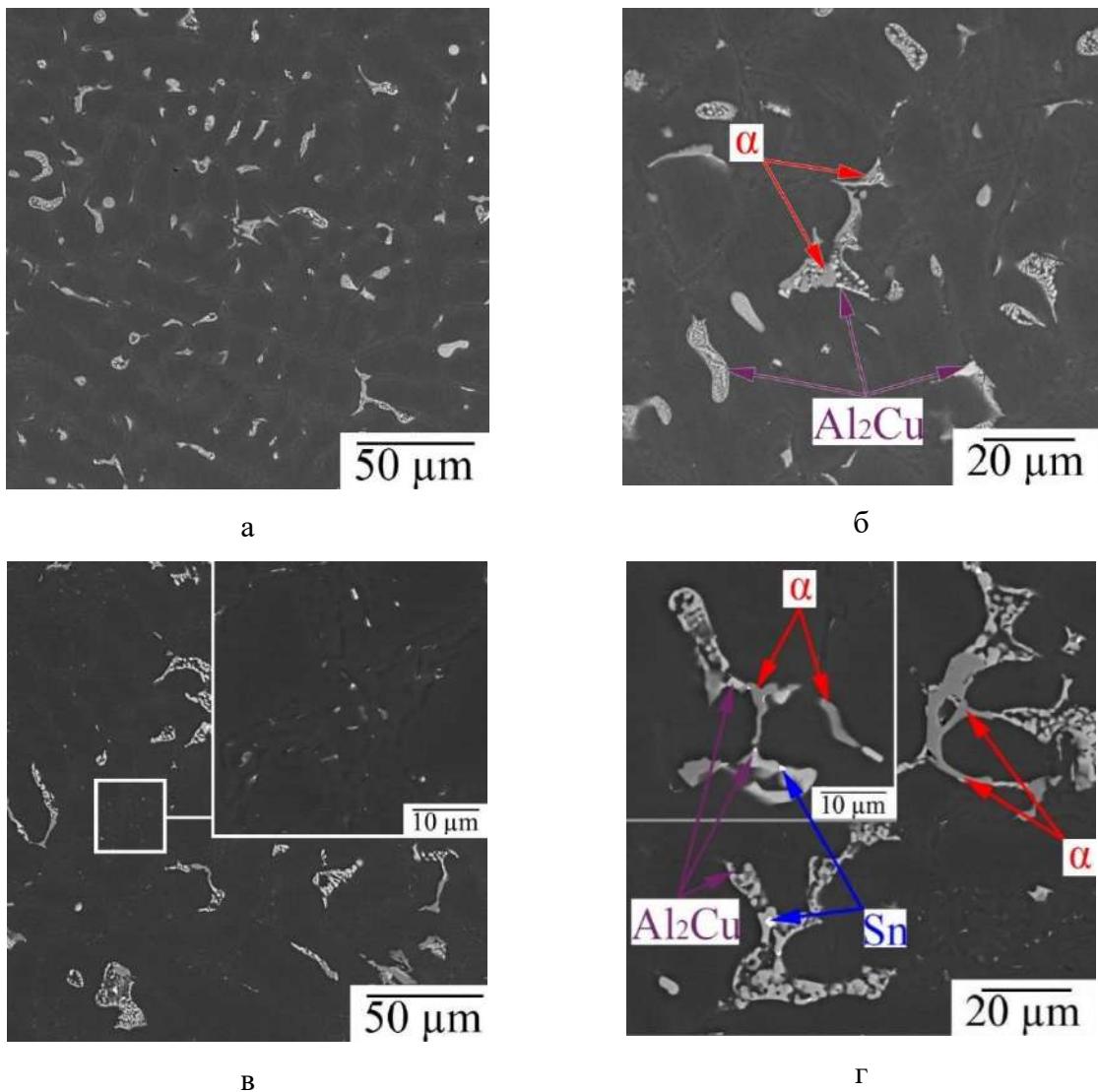
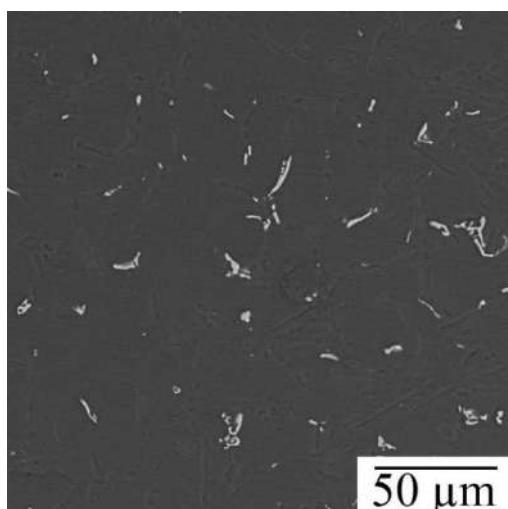


Рис. 3.4. Микроструктура сплавов Al8Si3,5Cu (а, б) и Al8Si3,5Cu0,1Sn (в, г) в литом состоянии [248].

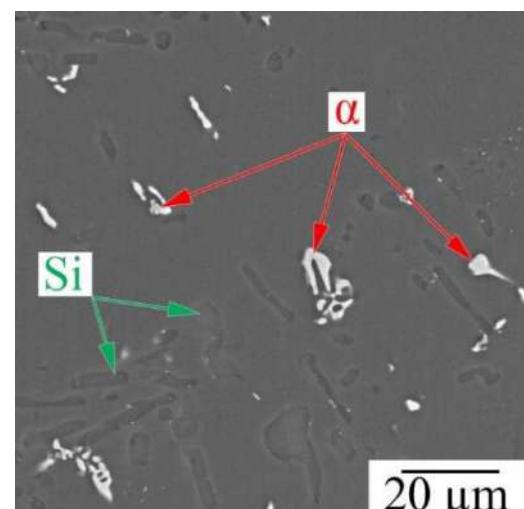
Замена олова на индий принципиально не меняет описанную выше микроструктуру сплава. По данным МРСА (таблица 3.7), растворимость меди и кремния в литом состоянии аналогично наблюдаемым для сплава с оловом [247]. Измеренная концентрация In в (Al) также слишком мала и всего лишь незначительно превышает порог чувствительности прибора. Экспериментально измеренный (таблица 3.7) состав (Al) после высокотемпературного отжига также хорошо согласуется с прогнозируемыми данными по растворимости меди и кремния (таблица 3.1).

Таблица 3.7. Химический состав (Al), измеренный с помощью МРСА сплавов в различных структурных состояниях [247, 248].

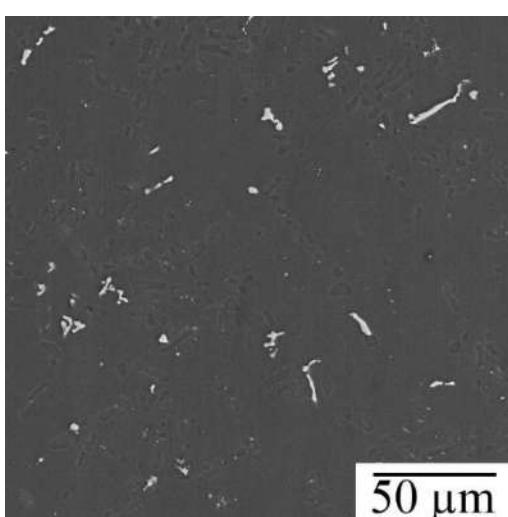
Состояние	Сплав	Фаза	Растворимость элементов в (Al), масс.%			
			Cu	Si	Sn/In	Al
Литое	Al8Si3,5Cu	(Al)	1,1±0,16	1,3±0,11	-	Баланс
	Al8Si3,5Cu0,1Sn	(Al)	1,2±0,17	0,9±0,11	0,03±0,14	Баланс
	Al8Si3,5Cu0,1In	(Al)	0,95±0,17	1,15±0,11	/0,15±0,13	Баланс
Закаленное	Al8Si3,5Cu	(Al)	3,5±0,21	0,76±0,10	-	Баланс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



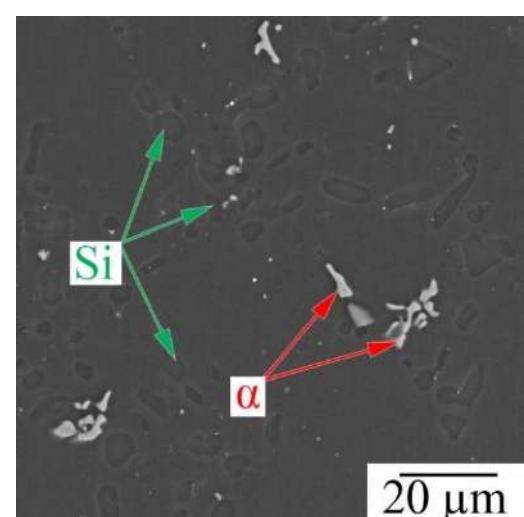
а



б



в



г

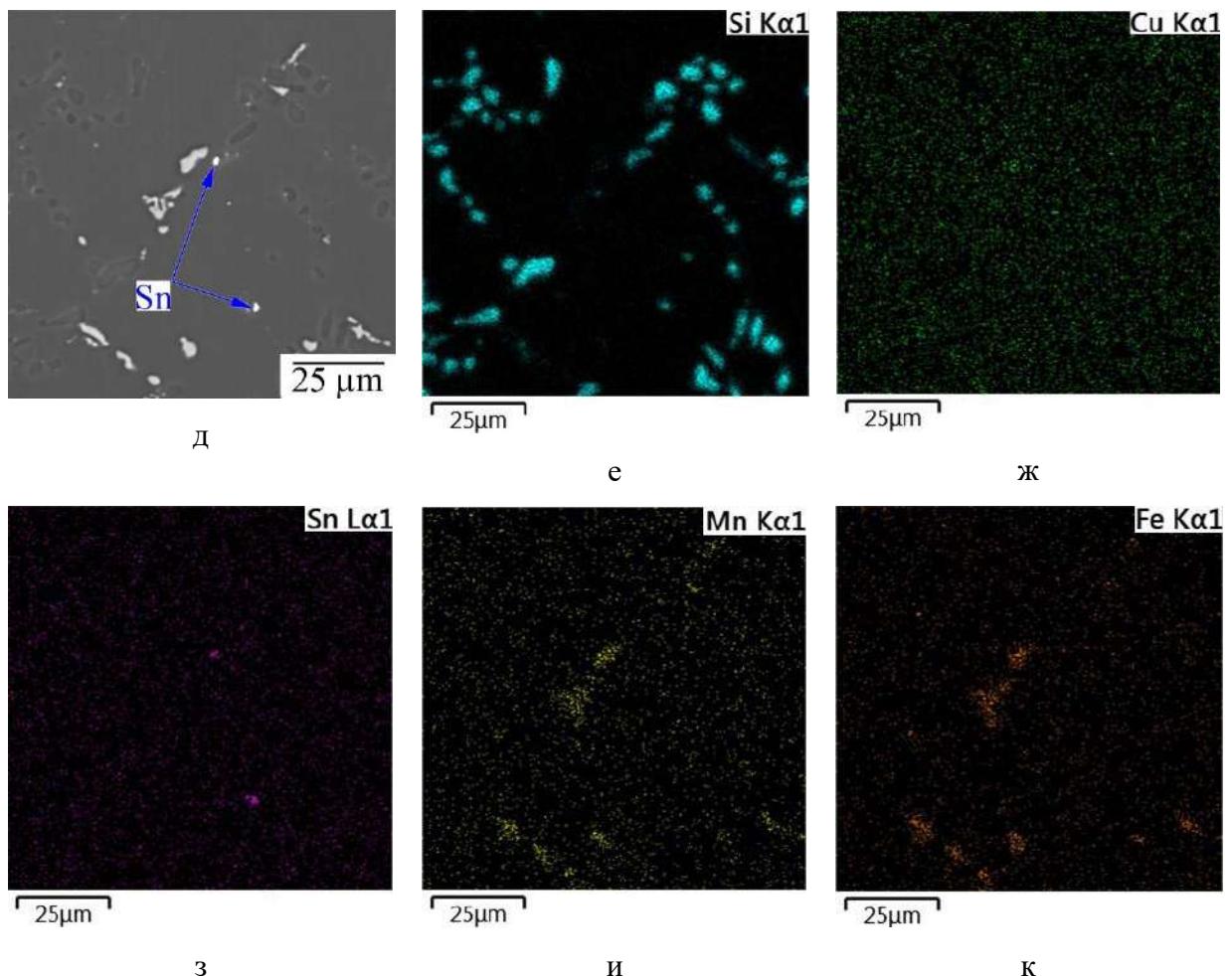


Рис. 3.5. Микроструктура сплавов $Al_8Si3.5Cu$ (а, б) и $Al_8Si3.5Cu0.1Sn$ (в-к) после гомогенизационного отжига и закалки, а также поатомное картирование (е-к), полученное из поля на «д» [248].

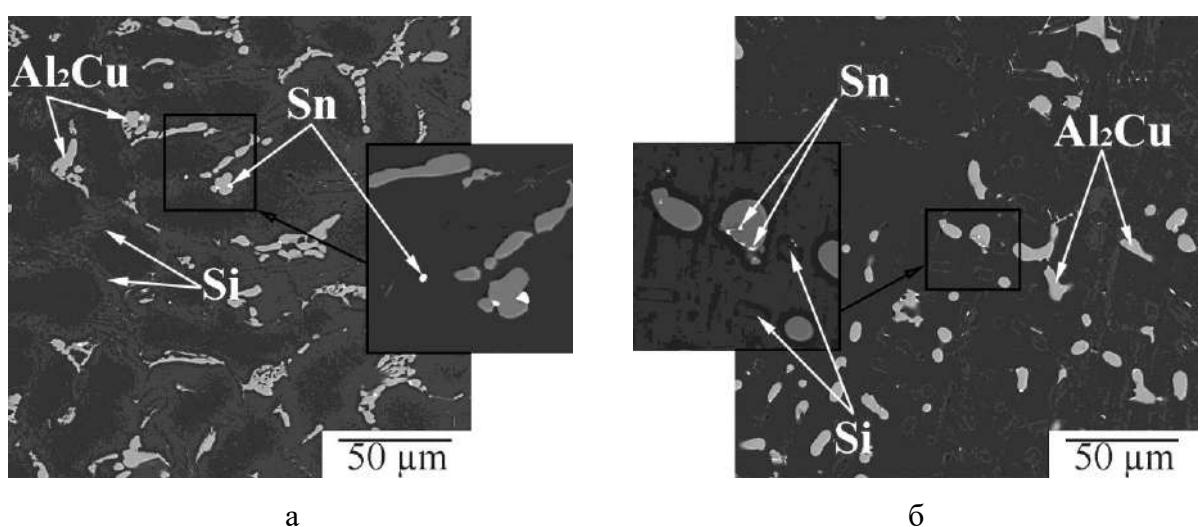


Рис. 3.6. Микроструктуры сплава $Al_7Cu_7Si_0.2Sn$ а) в литом состоянии и б) после высокотемпературного отжига при $500^{\circ}C$ с последующей закалкой в воду [250].

Таблица 3.8. Экспериментально определенный химический состав фаз в сплаве Al7Cu7Si0,2Sn в литом состоянии и после отжига при 500 °C с последующей закалкой [250].

Состояние	Фаза	Химический состав фазы, масс.%		
		Cu	Si	Sn
Литое	(Al)	1,9 ± 0,2	1,1 ± 0,1	0,07 ± 0,13
	Al ₂ Cu	48,6 ± 0,3	0,7 ± 0,1	0,08 ± 0,13
Закаленное	(Al)	4,0 ± 0,2	0,7 ± 0,1	0,06 ± 0,14
	Al ₂ Cu	49,0 ± 0,3	0,9 ± 0,1	0,34 ± 0,14

В работе [250] проведены детальные исследования влияния добавки олова на структуру и свойства модельного сплава Al7Cu7Si0,2Sn (таблица 3.6). Высокое содержание меди, гораздо большее предела растворимости в системе Al-Si-Cu позволило получить структуру с крупными нерастворимыми кристаллами фазы Al₂Cu (рис.3.6), химический состав которых после высокотемпературного отжига может быть измерен с более высокой точностью с использованием метода МРСА (таблица 3.8) [250]. Аналогично уже рассмотренным выше сплавам в литом состоянии измеренная концентрация олова в (Al) находится в пределах погрешности анализа. При этом следует констатировать, что растворимость меди в литом состоянии в сплаве с избытком меди несколько выше (~2 масс.-%), чем в рассмотренных выше сплавах с меньшим содержанием меди. Концентрация Cu в соединении Al₂Cu (θ) близка к равновесной. Растворение олова Sn в θ -фазе не наблюдается, хотя определенное количество растворенного Si можно обнаружить в этом соединении (следует отметить, что обнаруживаемая растворимость кремния в θ -фазе может быть фиктивной и связанной с высоким содержанием кремния в сплаве). В закаленном после высокотемпературного отжига состоянии (таблица 3.8) растворимость Sn в (Al) также находится ниже порога чувствительности инструмента, при этом растворимость меди достигает пиковой для данной системы величины. Анализ химического состава бинарного соединения Al₂Cu выявил все также заметное содержание кремния, достигающее ~1 масс.-%, и существенно возросшую растворимость олова [250]. Концентрация олова значительно выше предела чувствительно прибора (таблица 3.7), что позволяет утверждать о наличии заметной растворимости данного элемента в θ -фазе. Следует отметить, что заметная равновесная растворимость олова в θ -фазе также предсказывается термодинамическим моделированием во всем рассмотренном температурном диапазоне (таблица 3.3).

3.3. Анализ кинетики упрочнения в $Al-Si-Cu(-Sn, In)$ сплавах в процессе изотермического старения.

Изучение влияния малых добавок легкоплавких элементов на кинетику и эффект упрочнения проводилось в процессе изотермического старения сплавов при температуре 175 °C, при этом на различных этапах изотермической выдержки производился анализ микротвердости и удельной электрической проводимости отливок, предварительно подвергнутых гомогенизационном отжигу и закалке в воду. Совместное изучение эволюции твердости и УЭП позволяет получить более полную картину процессов структурных изменений, сопровождающих старение.

По результатам исследований, проведенных в работе [249], на рис.3.7 представлены сравнительные кинетические кривые старения при 175 °C для двух низколегированных сплавов $Al1,5Cu8Si$ и $Al1,5Cu8Si0,2In$, отличающихся содержанием легкоплавкой добавки. Результаты, полученные в данной работе [249], выявляют весьма незначительную тенденцию к упрочнению сплава, не содержащего In. Максимальная степень упрочнения достигается примерно через 10 часов и находится в пределах 15 % в сравнении с исходным закаленным состоянием. Эффект старения для In-содержащего сплава существенно выше. Действительно, максимальная твердость достигается через примерно 5 ч (то есть существенно раньше) и составляет около 90 HV, что примерно на 20 % выше, чем у базового сплава без In. Таким образом, малая добавка индия увеличивает как скорость старения, так и величину упрочнения.

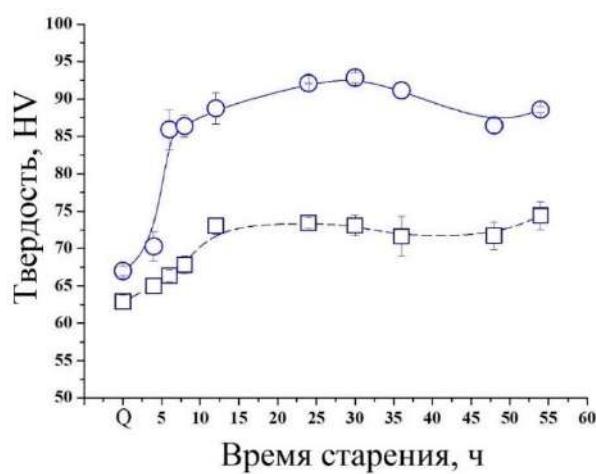


Рис. 3.7. Кривые зависимости твердости от времени старения при 175 °C для сплавов $Al1,5Cu8Si$ (пунктирная линия) и $Al1,5Cu8Si0,2In$ (точка Q указывает на твердость закаленных сплавов) [249].

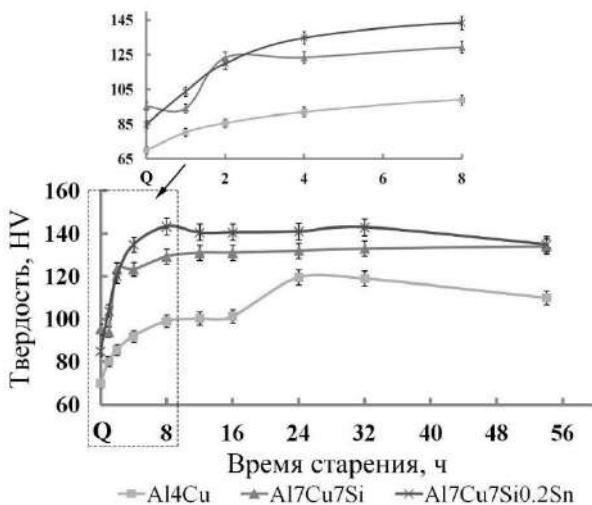
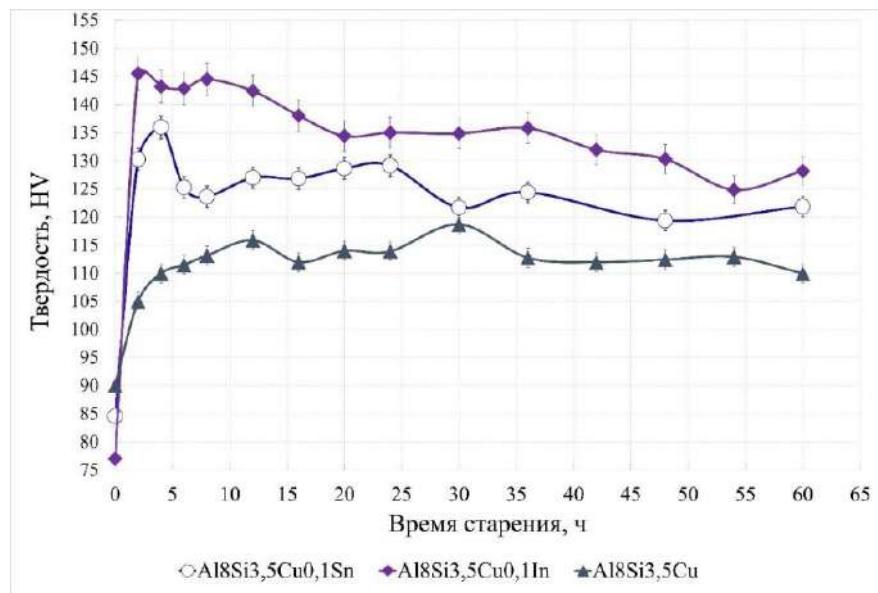


Рис. 3.8. Кривые зависимости твердости от времени старения при 175 °C для сплавов Al4Cu, Al7Cu7Si и Al7Cu7Si0,2Sn (точка Q обозначает твердость сплавов в закаленном состоянии) [250].

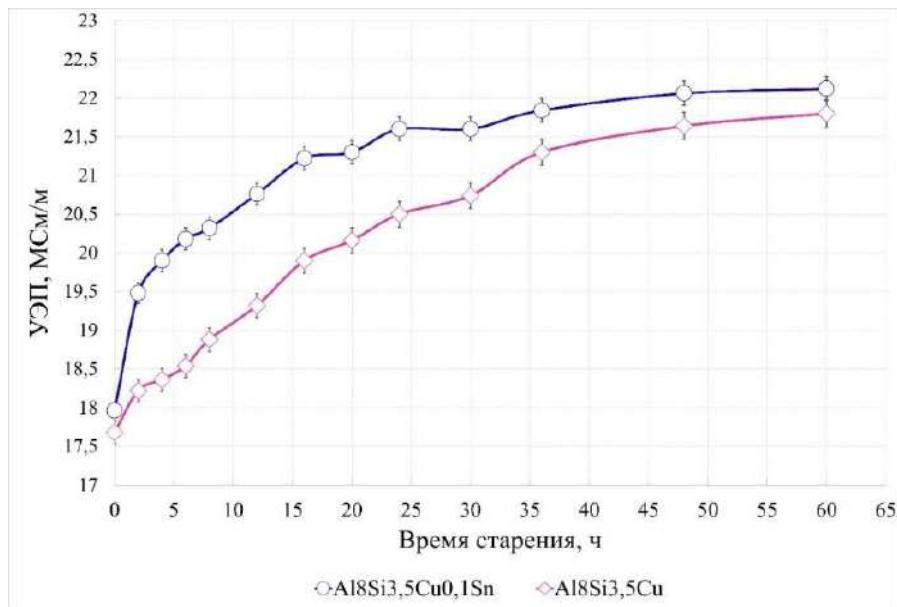
На рис.3.8 по результатам работы [250] представлены кинетические кривые старения для высоколегированных сплавов Al7Cu7Si и Al7Cu7Si0,2Sn (таблица 3.6) в сравнении с базовым бинарным Al-4 масс.% Cu сплавом (Al4Cu), имеющим после закалки близкий с силуминами состав алюминиевой матрицы по концентрации растворенной меди (~ 4 масс.%). Как можно видеть, добавки Sn и Si оказывают катализитическое воздействие на эффект дисперсионного упрочнения и обеспечивают существенно более высокую твердость эвтектических сплавов по сравнению с бинарным сплавом Al–Cu, что особенно заметно проявляется в течение первых 16 ч старения (рис.3.8). При этом также наблюдаются существенное различия в поведении кривых старения для эвтектических сплавов с малой добавкой легкоплавкого элемента и без него. Действительно, хотя твердость сплава Al7Cu7Si0,2Sn в закаленном состоянии (точка Q на рис. 3.8) примерно на 11 % ниже, чем у сплава Al7Cu7Si, после первых 4 ч старения твердость обоих сплавов различается мало. Однако дальнейшее старение увеличивает разницу между сплавами. В частности, после 8-часового старения твердость сплава с оловом примерно на 11 % выше, чем у тройного сплава, и примерно на 43 % выше, чем у бинарного сплава Al4Cu. После достижения наибольшего упрочнения в течение первых 4–8 ч старения твердость эвтектических сплавов изменяется незначительно. Однако продолжающееся старение свыше 32 ч приводит к снижению твердости сплава с оловом, и после ~54 ч выдержки при 175 °C твердость обоих эвтектических сплавов становится равной. Для бинарного сплава через 16 часов твердость значительно возрастает и достигает максимума за 24-32 ч выдержки. При старении дольше 32 ч наблюдается плавное снижение твердости, которая

по истечению 54 ч старения оказывается примерно на 15 % ниже, чем для эвтектических сплавов.

Следует отметить, что литературные данные хорошо описывают полученные экспериментальные результаты, представленные на рис. 3.8 для бинарного Al4Cu сплава [36]. Распад закаленного твердого раствора при выбранной температуре старения должен начинаться с образования зон ГП. Данная стадия характеризуется незначительным упрочнением и длится примерно 16 ч, что хорошо соответствует результатам на рис. 3.8. В процессе продолжающегося старения при суммарной выдержке до 24-30 ч должно наблюдаться максимальное упрочнение сплава, что также хорошо подтверждается представленными экспериментальными данными (рис. 3.8). Увеличение твердости до пикового уровня на данном этапе старения объясняется гомогенным распределением выделений метастабильной θ'' -фазы, при этом образовавшиеся частицы отличаются высоким соотношением их длины к толщине. При более длительном старении (до 170 ч) θ'' -фаза должна полностью раствориться, а микроструктура содержать гораздо более грубые выделения θ' -фазы, что приводит к наблюдаемому снижению твердости бинарного сплава.



а



6

Рис.3.9. (а) Кинетические кривые твердости по Виккерсу (HV) экспериментальных сплавов, полученные в процессе старения при 175 °C (точка «0» обозначает твердость и электропроводность (ЕС) сплавов в закаленном состоянии), (б) Кинетические кривые удельной электрической проводности экспериментальных сплавов, полученные в процессе старения при 175 °C [247, 248].

Полученные в работах [247, 248] кинетические кривые твердости для сплавов с малыми добавками Al8Si3,5Cu0,1Sn и Al8Si3,5Cu0,1In в сравнении с результатами, полученными для базового сплава Al8Si3,5Cu, представлены на рис.3.9а. 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. Следует отметить, что несмотря на заметно более низкую скорость упрочнения тройного сплава без легкоплавкой добавки, в сравнении с рассмотренным выше базовым бинарным сплавом Al4Cu данная скорость оказывается все же значительно выше. Действительно, пик твердости бинарного сплава Al4Cu при температуре 175 °C достигается примерно за 25 ч старения (рис.3.8) в сравнении с 10 ч для сплава Al8Si3,5Cu.

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 ~140-145 HV достигается примерно в течение первых двух часов старения, и затем остается практически неизменной в течение последующих 5 ч. В течение последующих 10 ч твердость немного снижается до примерно 132-135 HV и затем снова выходит на установившуюся стадию, длительностью ~ 15 ч. Однако в течение последующих 20 ч твердость снова снижается с выходом на установившуюся стадию. 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 последовательное снижение до примерно 120 HV начиная с 30 ч отжига. Таким образом, следует констатировать, что малые добавки легкоплавких элементов приводят к существенному упрочнению рассмотренных медистых силуминов, пиковая твердость которых оказывается на ~17-25 % выше, чем таковая для базового сплава без малой добавки. При этом данная максимальная твердость достигается за гораздо более короткое время выдержки (2-4 ч против 10 ч). Следует отметить, что для объяснения наблюдаемого «ступенчатого» характера изменения твердости сплавов с малыми добавками в процессе изотермического старения требуется проведение дополнительных детальных исследований эволюции структуры на различных этапах процесса.

Поскольку электропроводность чрезвычайно чувствительна к фазовым превращениям, особенно связанным с изменением состава алюминиевой матрицы, изучение этого свойства позволяет получить более полные данные о структурных изменениях, сопровождающих старение. Результаты анализа представлены на примере сплава с малой добавкой индия Sn (рис.3.9б) [248], тогда как в случае добавки In картина изменения УЭП сплава принципиально не отличается, что отражено в результатах работы [247]. Из рис.3.9б можно видеть, что электропроводности как базового сплава, так и с малой добавкой Sn в закаленном состоянии примерно равны, что свидетельствует о близком составе твердых растворов. При этом электропроводность сплавов в закаленном состоянии значительно ниже (~19 МСм/м), чем у чистого алюминия (~38 МСм/м для 99,99 % Al), что связано, прежде всего, с образованием высоколегированного твердого раствора на основе алюминия. Старение приводит к повышению электропроводности для изучаемых сплавов. Однако если электропроводность базового сплава без легкоплавкой добавки растет сравнительно медленно, то для сплава с Sn наблюдается резкое увеличение электропроводности особенно на начальных этапах старения, при этом УЭП сплава с малой добавкой выше, чем для базовых сплавов во всем изученном временном интервале. Последнее означает более быстрый распад (Al) в сплаве с малой добавкой и, соответственно, формирование более обедненного раствора. Через 4 ч старения, что

соответствует максимальной разнице твердостей сплавов, разница между их УЭП (1,54 МСм/м) также близка к своему максимуму, тогда как в состоянии максимального упрочнения (соответствующего 4 ч и 16 ч) УЭП обоих сплавов равны (~19,9 МСм/м). Последнее, в свою очередь, означает практически равный состав (Al). Через 24 часа по мере продолжающегося отжига рост электропроводности оловосодержащего сплава замедляется и кривые электропроводности обоих сплавов начинают сходиться. Интересно также отметить, что разница между электропроводностью сплавов, например, после 8-часового старения составляет 1,44 МС/м (20,32 МС/м для сплава, содержащего олово, и 18,88 МС/м для сплава, не содержащего олова). Учитывая, что коэффициент снижения электропроводности на 1 масс.% Cu, растворенного в (Al), составляет около 0,8 МС/м [252, 253], наблюдаемая разница между электропроводностью сплавов после 8-часового старения позволяет предположить разницу между содержанием меди в алюминиевом твердом растворе обоих сплавов 1,8 масс.%. Как будет показано ниже на основе результатов, полученных с использованием атомно-зондовой томографии (АЗТ), данная оценка весьма близка к измеренным напрямую.

3.4. Анализ тонкой структуры сплавов с использованием просвечивающей электронной микроскопии.

Для выявления причин наблюдаемого эффекта упрочнения при введении легкоплавкой добавки был проведен сравнительный детальный анализ тонкой структуры экспериментальных сплавов. По результатам работы [249] произведен сравнительный анализ тонкой структуры низколегированных сплавов Al1,5Cu8Si и Al1,5Cu8Si0,2In после старения (рис. 3.10а). В сплаве, не содержащем In, наблюдаются хорошо различимые пластинчатые выделения θ' -фазы, формирующиеся параллельно плоскостям {100}(Al). Видно, что распад (Al) приводит к относительно равномерному распределению выделений, обладающих невысокой дисперсностью и плотностью распределения. Длина пластин достигает 200–300 нм при толщине 5–15 нм. Анализ тонкой структуры сплава с добавкой In выявил несколько неожиданный результат. Хотя в поле зрения обнаруживается несколько типичных пластинчатых выделений θ' -фазы с невысоким соотношением сторон и малой плотностью распределения, большинство наблюдаемых выделений оказались неопознанные, так как имеют нехарактерную сферическую форму со средним диаметром 30-60 нм и высокую плотность распределения (рис.3.10б). Изображения сферических выделений с атомным разрешением (рис.3.10в) дали еще один неожиданный результат. Наблюдаемые сферические выделения не принадлежат одной фазе, а образованы тремя

разными фазами. Измерение межплоскостного расстояния совместно с ЭРС (энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией) позволяют достоверно идентифицировать фазу, отмеченную (1) (рис. 3.10в) как θ' -фазу, тогда как области (2) и (3) являются, скорее всего, практически чистым выделениям кремния и индия, соответственно. Следует отметить, что, насколько известно автору, подобные трехфазные выделения в литературе никогда ранее не описывались. Таким образом, очевидным является вывод, что наблюдаемое существенно упрочнение сплава с добавкой индия при старении (рис.3.7) является следствием измельчения и повышения плотности распределения продуктов старения.

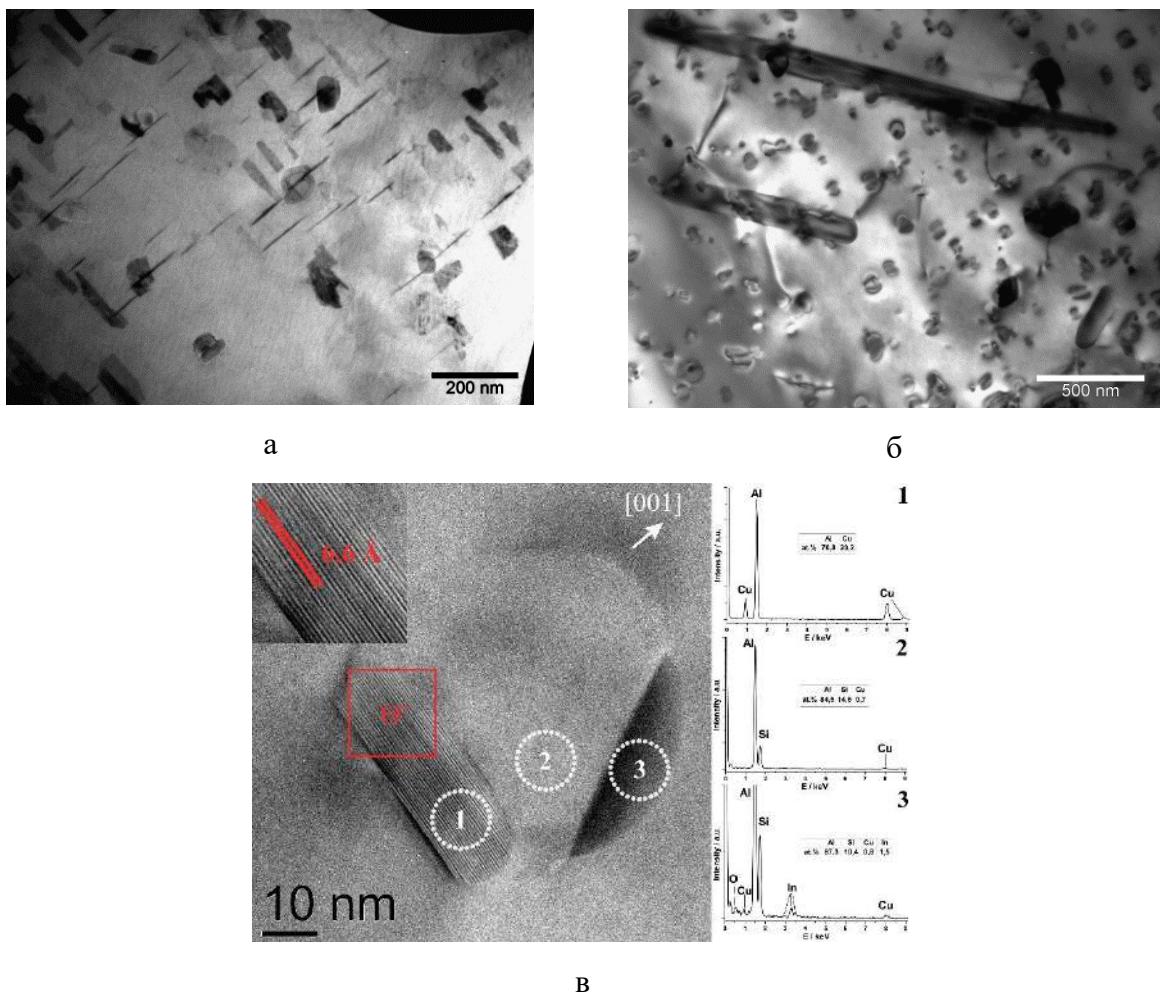
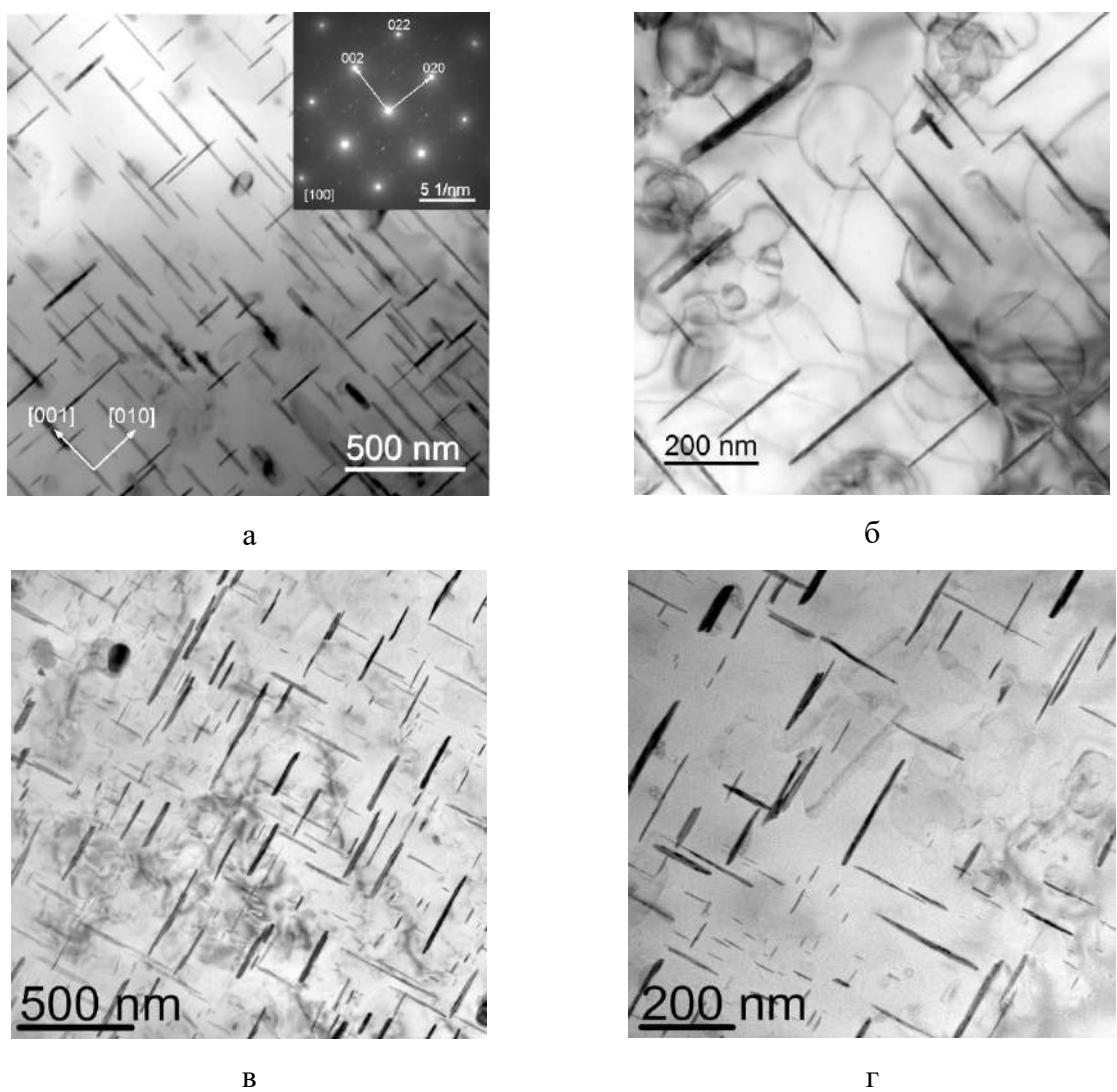
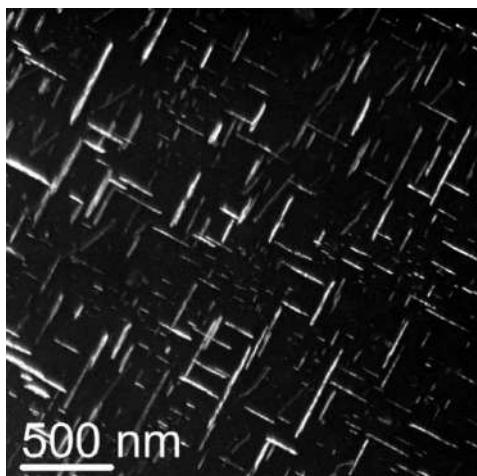


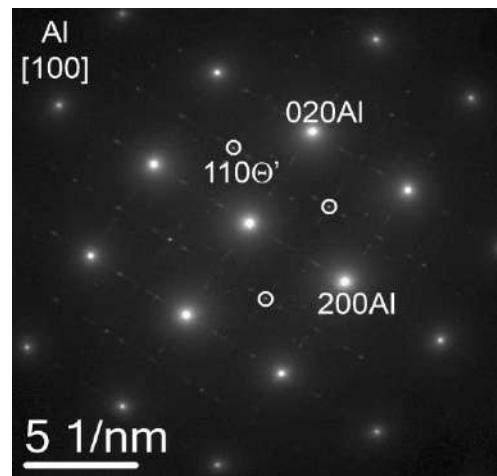
Рис.3.10. Структура ПЭМ сплавов Al1,5Cu8Si (а) и Al1,5Cu8Si0,2In (б, в) в состоянии максимального упрочнения после старения при 175 °С в течение 15 часов. (а, б) Общий вид структуры выделений; (в) изображения «трехфазного выделения» с атомным разрешением в сочетании с данными ЭРС [249].

Результаты анализа тонкой структуры базовых высоколегированных сплавов Al7Cu7Si и Al8Si3,5Cu (рис.3.11) без малой добавки легкоплавких элементов и в состоянии максимального упрочнения после старения при 175 °C представлены в работах [248, 250]. Для обоих сплавов отмечается формирование качественно и количеством схожей структуры продуктов старения. В частности, происходит формирование дискообразных или пластинчатых частиц θ' фазы в параллельных плоскостях типа {100}(Al). Данные выделения характеризуются длинной (диаметром) до 350–500 нм и толщиной 10–30 нм. Следует констатировать, что наблюдаемое соотношение размеров частиц, а также их общая плотность распределения позволяет классифицировать данную структуру как достаточно грубую, что обуславливает наблюдаемое невысокое упрочнения сплавов при старении (см. рис.3.8, 3.9).





д



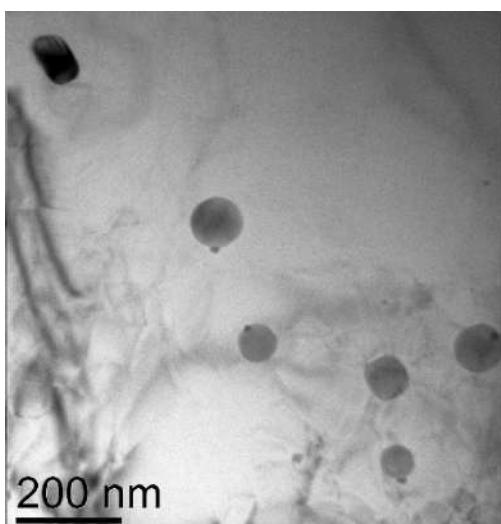
е

Рис. 3.11. ПЭМ-структура базовых сплавов Al7Cu7Si (а, б) и Al8Si3,5Cu (в-г) в состоянии максимального упрочнения после старения при 175 °С. (а-г) Общий вид структуры выделений; (д) изображение выделений в темном поле и (е) электронограмма, полученная вдоль оси зоны [001]Al [248, 250].

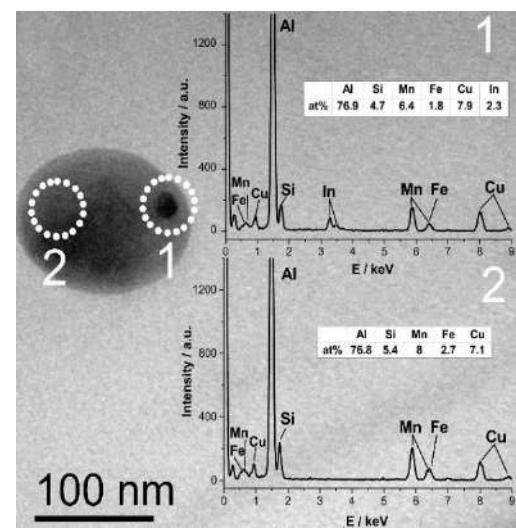
Тонкая структура сплавов с добавкой индия Al8Si3,5Cu0,1In и олова Al8Si3,5Cu0,1Sn изучена в работах [247, 248] и представлена на рис.3.12 и 3.13. На рис.3.12а, б представлена структура сплава Al8Si3,5Cu0,1In в закаленном состоянии. ПЭМ анализ для данного состояния выявил в поле зрения несколько сферических наночастиц со средним диаметром 100 нм (рис. 3.12а, б). ЭРС -анализ показывает, что эти частицы, скорее всего, принадлежат эвтектической фазе α -Al(Mn,Fe)Si (см. вставку 2 на рис. 3.12б), кристаллизационного происхождения. Детальный анализ также выявил, что на большей части данных наночастиц обнаруживаются еще более дисперсные включения, которые, в свою очередь, согласно результатам спектрального анализа, обогащены In (см. вставку 1 на рис. 3.12б). Никаких других выделений или структур обнаружить в ходе анализа не удалось. Наблюдаемую структуру следует признать характерной перед старением для обоих сплавов с In или Sn (взамен выделений с индием присутствуют аналогичные выделения с оловом).

ПЭМ-анализ микроструктуры обоих сплавов в состоянии максимального упрочнения при старении при 175 °С выявил равномерное распределение выделений дискообразной формы с существенно более высокой плотностью распределения (рис.3.12в, г и 3.13а-в) в сравнении с базовым сплавом (рис. 3.11). Эти выделения имеют характерную пластинчатую морфологию и однозначно идентифицируются как принадлежащие θ' фазе (рис.3.12е и 3.13г). Таким образом, следует заключить, что малые добавки легкоплавких элементов приводят к наблюдаемому повышению эффекта упрочнения при старении (см. рис.3.9а) за счет модификации структуры выделений θ' фазы. Действительно, после

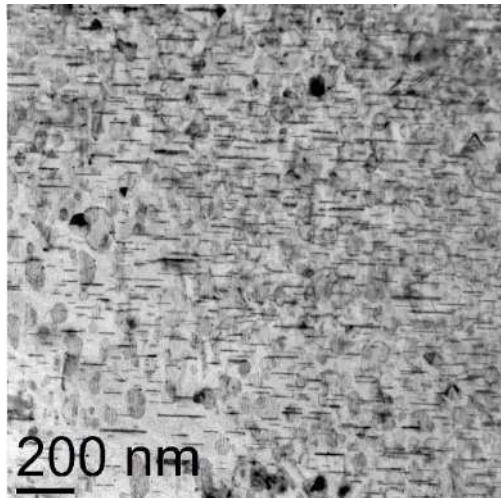
модифицирования длина пластин составляет 50-100 нм при толщине 3-5 нм (рис.3.12д). В наблюданной тонкой структуре сплавов также обнаруживаются дисперсные сферические наночастицы (обозначены стрелками на рис. 3.12г и 3.13е), связанные с пластинками θ' -фазы. Подавляющее большинство этих частиц находится на частично когерентной межфазной границе $\theta'/(Al)$ (рис.3.13д). На основании имеющихся данных, теоретических и экспериментальных результатов можно заключить, что наблюдаемые сферические наночастицы относятся к фазе, богатой индием или оловом. Однако происхождение этих частиц является спорным и требует дополнительного анализа.



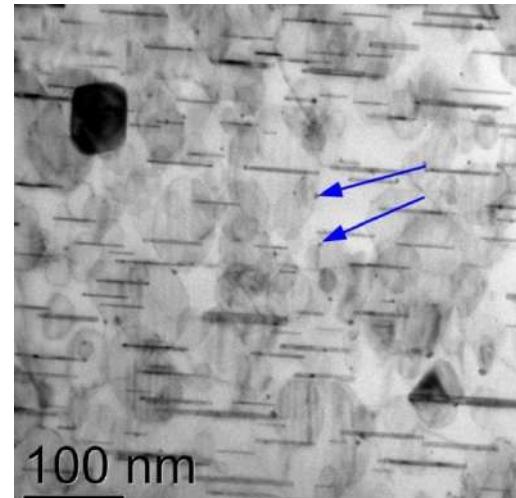
а



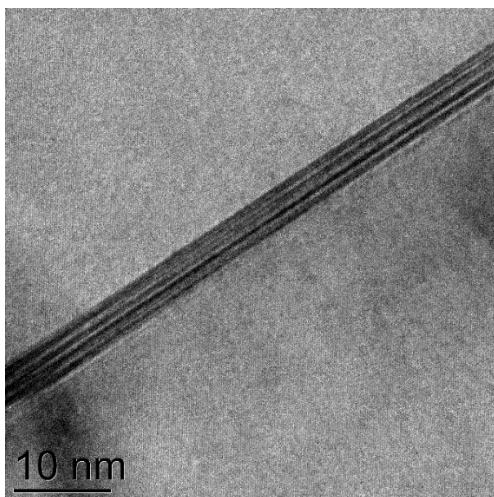
б



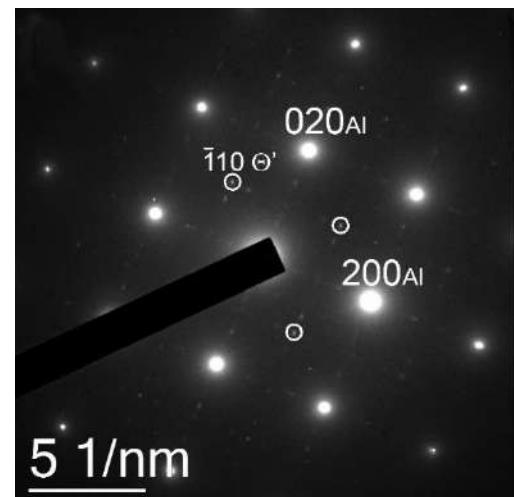
в



г

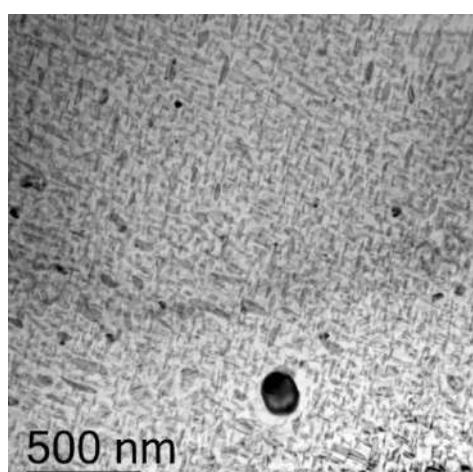


д

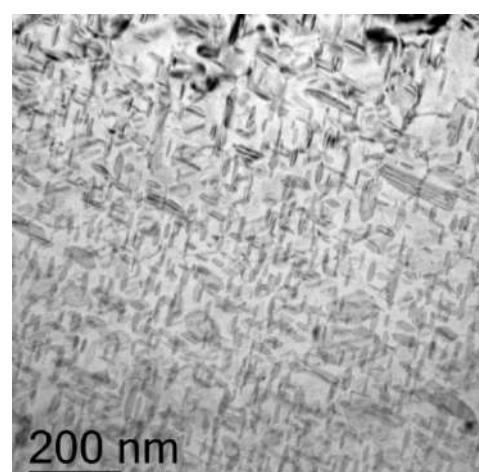


е

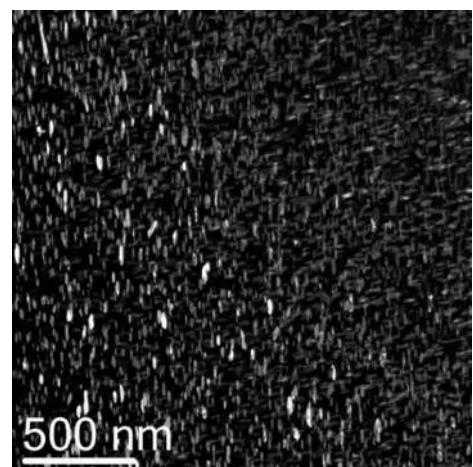
Рис. 3.12. ПЭМ-микроструктура модельного сплава Al8Si3,5Cu0,1In в состоянии после закалки (а, б) и в состоянии максимального упрочнения после старения при 175 °C (в-е). (в-г) общий вид структуры, (д) изображение θ' -фазы с атомным разрешением, (е) электронограмма, снятая вдоль оси зоны $<001>Al$ [247].



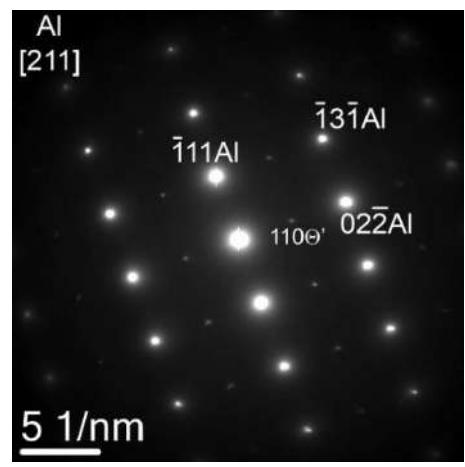
а



б



в



г

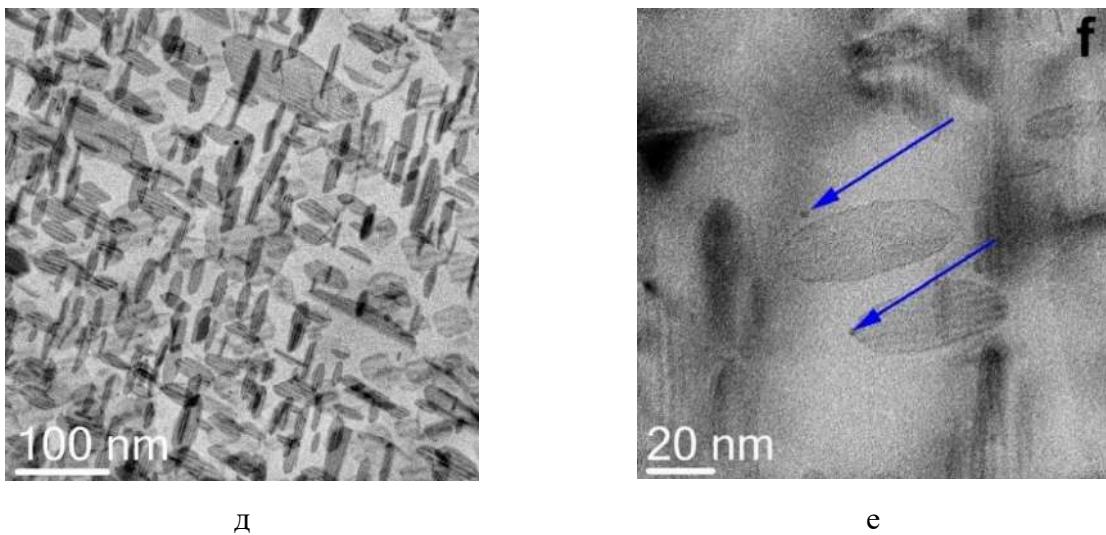


Рис. 3.13. ПЭМ-микроструктура сплава Al₈Si_{3,5}Cu_{0,1}Sn в состоянии максимального упрочнения. (а, б) общие изображения структуры, (в) темнопольное изображение и (г) дифрактограмма, снятая вдоль оси зоны [211]Al [248].

3.5. Анализ тонкой структуры сплавов с использованием атомно-зондовая томография.

Обобщая приведенные выше результаты, следует отметить, что малые добавки In и Sn в сплавах на основе Al-Si-Cu катализируют процесс зарождения θ' -фазы, что приводит к значительному измельчению структуры выделений и заметному увеличению их плотности распределения. Описанные структурные изменения значительно повышают эффект дисперсионного твердения. Действительно, пиковая твердость примерно на 17-26 % выше по сравнению со сплавом, не содержащим In или Sn. Более того, максимальная твердость достигается за гораздо более короткое время выдержки (2-4 ч против 10 ч). Следует отметить, что хотя ключевая роль добавок легкоплавких металлов в описываемых процессах очевидна, конкретные механизмы влияния остаются дискуссионными.

Как уже отмечалось выше, для In- и Sn-содержащих сплавов ПЭМ анализ выявил наличие сферических наночастиц на полукогерентной границей раздела $\theta'/(Al)$ (рис.3.12в, г и 3.13д, е). Наблюдаемые наночастицы принадлежат насыщенной Sn или In фазе. Следует также отметить, что подобные структуры, образующиеся при старении Sn- или Cd-содержащих сплавов на основе Al-Cu, наблюдались и ранее неоднократно. Большинство авторов соответствующих работ утверждают, что эти наночастицы играют значительную роль в зарождении и росте выделений θ' -фазы, что приводит к итоговому модифицированию тонкой структуры. Было высказано предположение, что наночастицы, богатые атомами соответствующих элементов (Cd, Sn, In), предварительно формируясь, действуют как эффективные центры зародышеобразования для выделений θ' -фазы. Однако

в отличие от предыдущих исследований, в которых наночастицы, богатые Sn и Cd, возможно, и могли служить подложками для зародышеобразования [98, 254] в силу достаточности их размеров и количества, описанные выше в настоящей работе наночастицы, богатые In или Sn, имеют явно недостаточные размеры и плотность распределения. Для подтверждения последнего утверждения и получения количественных данных по содержанию и составу наблюдаемых структурных составляющих для изучаемых сплавов в работе [247] были проведены исследования с использованием атомной зондовой томографии. В частности, для In-содержащего сплава при различной длительности старения при 175 °C, в том числе 0 ч (в закаленном состоянии), 0,2 ч (12 мин) и 8 ч (480 мин) проведены соответствующие исследования методом атомно-зондовой томографии (АЗТ). Как можно видеть из рис.3.14а, никаких выделений, включая какие-либо нанокластеры, в закаленном состоянии обнаружено не было, а атомы равномерно распределены в структуре. Количественный анализ показал, что растворимость индия в алюминиевом твердом растворе достигает 0,01 ат.% (0,04 масс.%), что значительно ниже рассчитанных данных 0,025 ат.%, полученных с использованием термодинамического моделирования в Thermo-Calc (база данных TCAL4). Через 0,2 ч (12 мин) старения в поле зрения было обнаружено небольшое количество выделений, тогда как через 8 ч старения (рис.3.14б) наблюдалась высокая плотность распределения выделений θ' -фазы. Как можно видеть из карт распределения атомов (рис.3.14б), некоторые выделения θ' -фазы обнаруживаются в контакте с областями, насыщенными индием, которые, по-видимому, и относятся к индийсодержащим наночастицам, наблюдавшимся выше на изображениях ПЭМ (см. рис.3.12г).

Полученные результаты анализа также позволили выявить, что выделения θ' -фазы однородно насыщены кремнием. Последний результат обозначает факт заметной растворимости кремния в метастабильной θ' -фазе. Данные по изменению количества выделений обоих типов (индийсодержащей фазы и θ' -фазы) в единице объема представлены в таблице 3.9. Полученные результаты свидетельствуют об одинаковой плотности распределения обеих фаз в начальные моменты старения. Увеличение времени выдержки в процессе старения приводит к увеличению плотности распределения для обеих фаз. Однако количество θ' -фазы в единице объема как минимум в два раза превышает данный показатель для частиц In-содержащей фазы. Таким образом, можно сделать вывод, что в начале старения наночастицы In-содержащей фазы действительно могут служить эффективными подложками для зародышеобразования θ' -фазы. Однако по крайней мере половина выделений θ' -фазы, обеспечивающих наблюдавшую пиковую твердость, должна образовываться независимо. Следует отметить, что согласно расчетным данным (таблица

3.1) при температурах старения выше 157 °С индий должен присутствовать в виде жидкой фазы. Наиболее вероятным в этом случае представляется предварительное образование промежуточного In-содержащего соединения с более высокой температурой плавления, чем у индия. На это косвенно указывают полученные полукачественные данные о химическом составе включений, согласно которым они, помимо индия, насыщены еще и медью: Al-(4,1±0,5) ат.-% In-(2,6±0,5) ат.-% Cu.

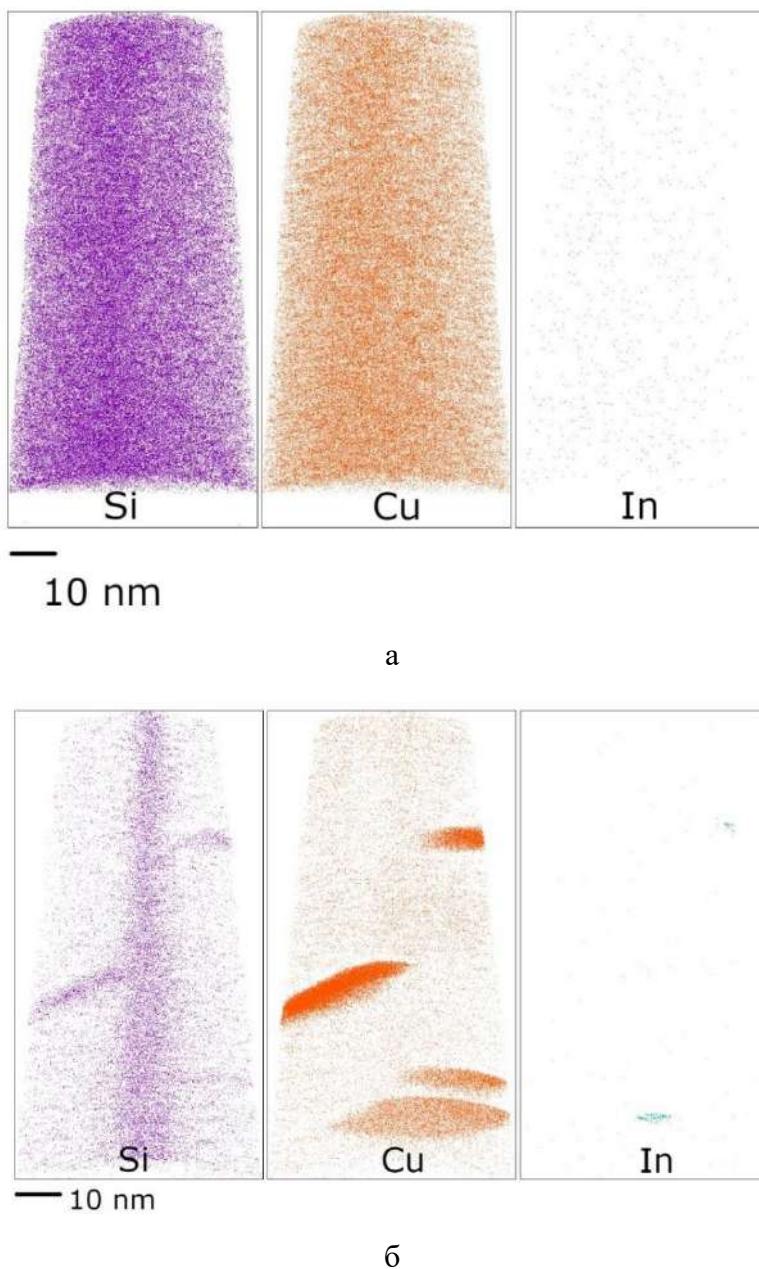


Рис. 3.14. Карты распределения атомов Si, Cu и In: (а) после обработки на твердый раствор и закалки и (б) после старения при 175 °С в течение 8 ч сплава Al8Si3,5Cu0,1In [247].

Таблица 3.9. Плотность распределения выделений In-содержащей и θ' -фазы после разной выдержки в процессе старения сплава Al8Si3,5Cu0,1In при 175 °C [247].

Фаза	Плотность распределения, 10^{-4} мкм $^{-3}$	
	0,2 ч (12 мин)	8 ч (480 мин)
In-содержащая	$0,7 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,7$
θ'	$0,7 \pm 0,4$	$4,3 \pm 0,4$

Как отмечалось выше, сплавы с малыми добавками легкоплавких элементов обладают более высокой удельной электропроводностью в особенности в первые часы старения. Данный результат указывает на более высокую степень распада и, соответственно, образование более низколегированного алюминиевого твердого раствора. Количественный АЗТ анализ был использован также для определения фактического химического состава (Al), устанавливающегося в процессе старения сплавов. Сплавы анализировали через 8 ч старения при 175 °C. Полученные данные выявляют, что более половины меди (~2,0 масс. %) на данном этапе старения все еще находится в (Al) базового сплава (таблица 3.10), тогда как для сплава с индием данный показатель составляет всего 0,2 ат. % (~0,46 масс. %) меди (таблица 3.10). Согласно результатам анализа УЭП разница по данному показателю сплавов через 8 ч старения при 175 °C составляет около 1,0 МС/м (20,8 и 19,8 МС/м) [247], что позволяет оценить разницу между содержанием меди в сплавах около 1,25 масс.% (при коэффициенту снижения УЭП 0,8 на 1 масс.% Cu). Полученное значение достаточно близко к экспериментально определенному значению разности концентраций ~1,5 масс.% (таблица 3.10). Содержание кремния в (Al) практически одинаково для обоих сплавов. Таким образом, согласно приведенным результатам, микродобавка индия катализирует процесс распада (Al), делая его более эффективным и полным.

Таблица 3.10. Измеренный методом АЗТ химический состав (Al) в экспериментальных сплавах после старения при 175 °C в течение 8 ч [247].

Сплав	Фаза	Концентрация в (Al), ат.(масс.)%					
		Al	Cu	Si	In	Fe	Mn
Al8Si3,5Cu	(Al)	Основа	$0,90 \pm 0,07$ ($2,07 \pm 0,15$)	$0,36 \pm 0,07$ ($0,37 \pm 0,07$)	-	-	-
Al8Si3,5Cu0,1In		Основа	$0,20 \pm 0,05$ ($0,46 \pm 0,11$)	$0,38 \pm 0,05$ ($0,39 \pm 0,05$)		-	-

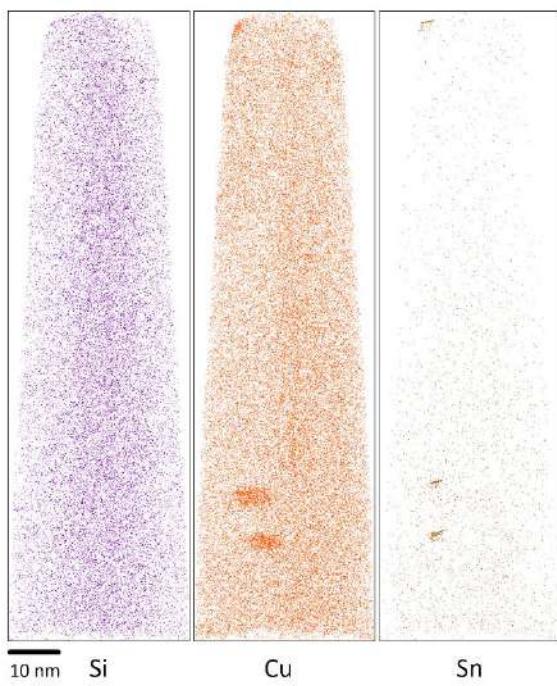
С использованием метода АЗТ в работе [248] более детальные исследования эволюции тонкой структуры были продолжены на примере оловосодержащего Al8Si3,5Cu0,1Sn сплава. Данный выбор объекта исследований был обусловлен более высокой чувствительностью использованного прибора АЗТ с точки зрения детектирования содержания олова в сравнении с индием. Исследования структуры сплава проводились на разных этапах старения при 175 °C, а именно: 0 ч. (в закаленном состоянии), 0,2 ч (12 мин), 2 ч (120 мин) и 8 ч (480 мин). Аналогично с рассмотренным выше сплавом с индием, для сплава с оловом в закаленном состоянии в алюминиевой матрице не наблюдается образование каких-либо частиц или кластеров. При этом большая часть меди в сплаве, а также $\sim 0,78$ ат. % Si и $0,02 \pm 0,01$ ат.% Sn растворено в (Al) (таблица 3.11).

Таблица 3.11. Состав (Al) в сплаве Al8Si3,5Cu0,1Sn после старения при 175 °C в течение 0–8 ч [248].

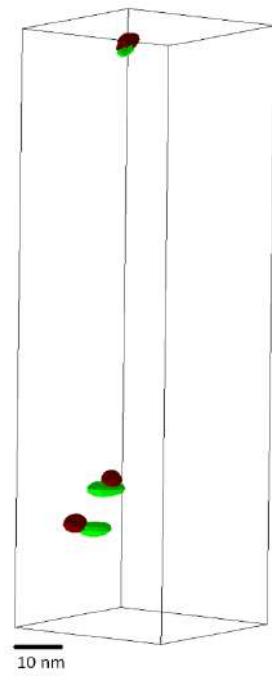
Элемент	Химический состав (Al) (ат.%) при разной выдержки, ч.			
	0 ч (закаленный)	0,2 ч (12 мин)	2 ч (120 мин)	8 ч (480 мин)
Cu	$1,30 \pm 0,03$	$1,18 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,03$
Si	$0,78 \pm 0,03$	$0,74 \pm 0,03$	$0,59 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,03$
Sn	$0,02 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	-	-

Уже после 12 мин старения можно наблюдать появление мельчайших Cu-содержащих выделений, обнаруженных в ассоциации с Sn-содержащими частицами (рис.3.15а, б). Последнее, по-видимому, также относится к оловосодержащим наночастицам, наблюдаемым выше с помощью ПЭМ (рис.3.13д, е). Содержание меди в (Al) снижается незначительно, а растворимость олова снижается вдвое (таблица 3.11). Полученные данные были использованы также для оценки плотности распределения Cu- и Sn-содержащих выделений (таблица 3.12). Через 2 ч старения тонкая структура существенно меняется (рис.3.15в, г). Наблюдается образование большого количества выделений, насыщенных медью, которые по совместным данным ПЭМ и АЗТ можно уверенно отнести к θ' -фазе. 3D-реконструкция выявила классическую дискообразную морфологию выделений (рис.3.15г), часть из которых находится в контакте с оловосодержащими частицами. Содержание меди в (Al) существенно снижается до нескольких десятых процента (таблица 3.11). Следует отметить, 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.%) (таблица 3.10). Полученный результат также

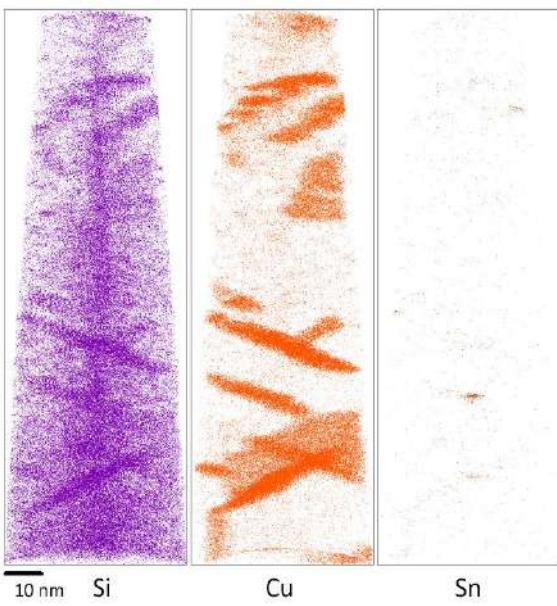
находится в хорошем соответствии с оценками, произведенными на основе анализа разницы УЭП сплавов (рис.3.9б). Действительно, согласно проведенному выше анализу УЭП расчетная разница в содержании меди в (Al) должна составлять 1,8 масс.%, тогда как согласно полученным экспериментальным данным АЗТ эта разница составляет 1,87 масс.%.



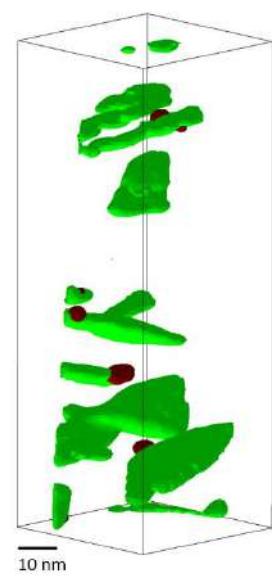
а



б



в



г

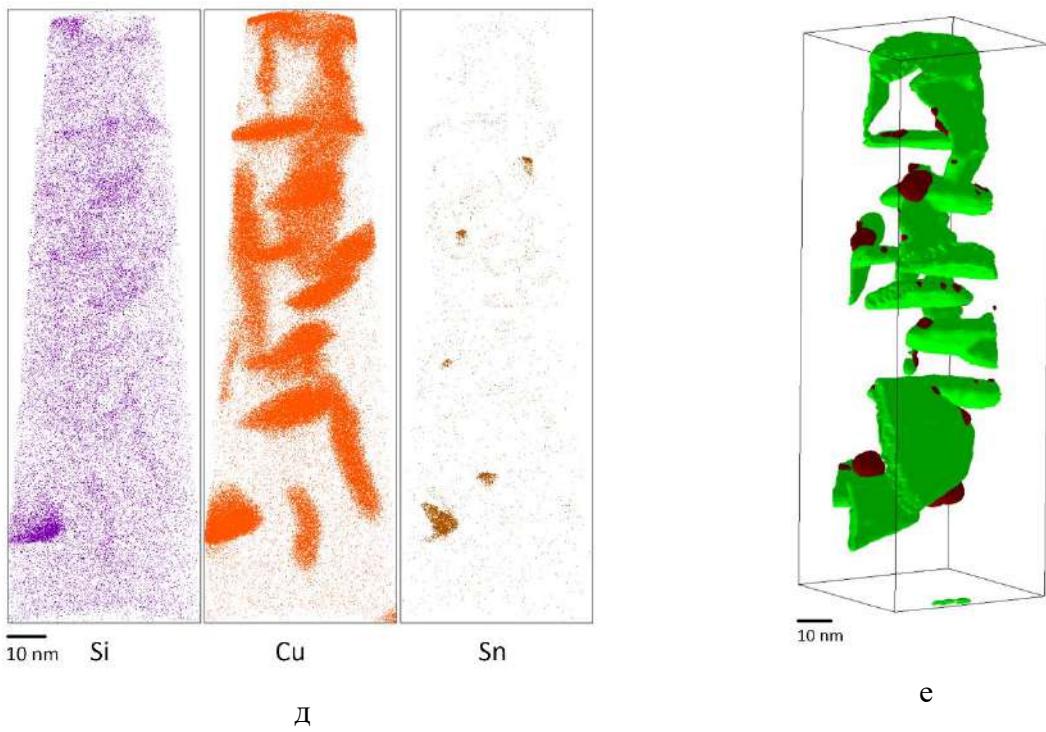


Рис.3.15. Атомные карты распределения элементов (а, в, д) Si, Cu, Sn и (б, г, е) 3D-реконструкция структуры выделений после старения при 175 °C и выдержки в течение (а, б) 0,2 ч, (в, г) 2 ч и (д, е) 8 ч [248].

Таблица 3.12. Плотность распределения меди- и оловосодержащих выделений, формирующихся в процессе старения сплава Al8Si3,5Cu0,1Sn при 175 °C и 0-8 ч выдержки [248].

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)	$(2,1 \pm 0,5)$	$(2,4 \pm 0,5)$
θ'	(3 ± 1)	$(7,6 \pm 0,6)$	$(8,1 \pm 0,4)$

Полученные результаты также хорошо подтверждают каталитическую роль олова (по аналогии с индием) в процессе распада (Al) при старении. Благодаря большому количеству выделений, попавших в поле зрения, их плотность распределения может быть определена с хорошей точностью. В частности, плотность распределения Cu-содержащих выделений после 2-часового старения как минимум в два раза превышает таковую для Sn-содержащих частиц (таблица 3.12). Последний факт, как уже отмечалось выше в случае со сплавом с In, означает, что только часть Cu-содержащих выделений может образоваться при участии частиц 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 (рис.3.15д, е и таблица 3.11 и 3.12).

Также в работе [248] детально изучен химический состав продуктов старения. Из представленных карт распределения атомов (рис.3.15в, д) ясно видно, что метастабильная θ' -фаза однородно насыщена и кремнием. Из гистограммы распределения содержания элементов в составе медьсодержащих выделений (рис.3.16а), 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.%, при этом для большинства выделений концентрация составляет около 2,2-2,8 ат.% Si, тогда как средняя концентрация Si в (Al) составляет 0,6 ат.% (таблица 3.11). Следует заметить, что выше уже отмечалось, что добавка кремния оказывает каталитическое влияние на эффект дисперсионного твердения в Al-Cu сплавах. Действительно, пик твердости для сплава Al8Si3,5Cu достигается через 12-16 ч старение при 175 °C (рис.3.9а), тогда как для бинарного сплава Al-4Cu требуется около 65 ч (рис.3.8) при той же температуре. Каталитический эффект кремния в сплавах Al-Cu-Si наблюдался также ранее [255] и в других работах [18], посвященных влиянию малой добавки кремния (0,054 масс. %) на структуру выделений в сплавах Al-Cu-Si. Отмечается, что при старении сплава Al-4%Cu-Si при 160 и 190 °C атомы кремния растворяются в θ'' и θ' фазах с концентрацией до 0,13 ат.%. При повышении температуры старения 260 °C концентрация Si в выделениях θ' -фазы демонстрирует тенденцию к снижению. По данным АЗТ, полученным в настоящей работе, максимальная растворимость кремния в θ' -фазе значительно выше, чем сообщалось ранее. Увеличение времени выдержки до 8 ч приводит к некоторому снижению растворимости кремния. Можно отметить небольшое снижение среднего содержания кремния до 1,6-2,2 ат. % (рис.3.16а). Кроме того, полученные данные выявили явные доказательства заметного растворения Sn в выделениях θ' -фазы, что согласуется с тем, что атомы Sn напрямую влияют на зародышеобразование этой фазы. Концентрация Sn колеблется от $0,01 \pm 0,01$ до $0,20 \pm 0,01$ ат.%, при этом большинство выделений имеют концентрацию около 0,05-0,10 ат.%, о чем свидетельствует гистограмма на рис. 3.16б. Увеличение времени выдержки до 8 ч приводит к сильному снижению концентрации Sn в медьсодержащих выделениях (рис. 3.16б), в большинстве из которых концентрация Sn не превышает 0,05 ат. %, при этом значительно меньшая часть выделений имеет концентрацию 0,1 ат. % или больше (в сравнении с состоянием 2 ч). Из полученных данных можно предположить, что обнаруженная растворимость кремния и олово в θ' -фазе не являются равновесным, и с

течением времени (или при повышении температуры) концентрация элементов должна приближаться к равновесному значению (таблица 3.3).

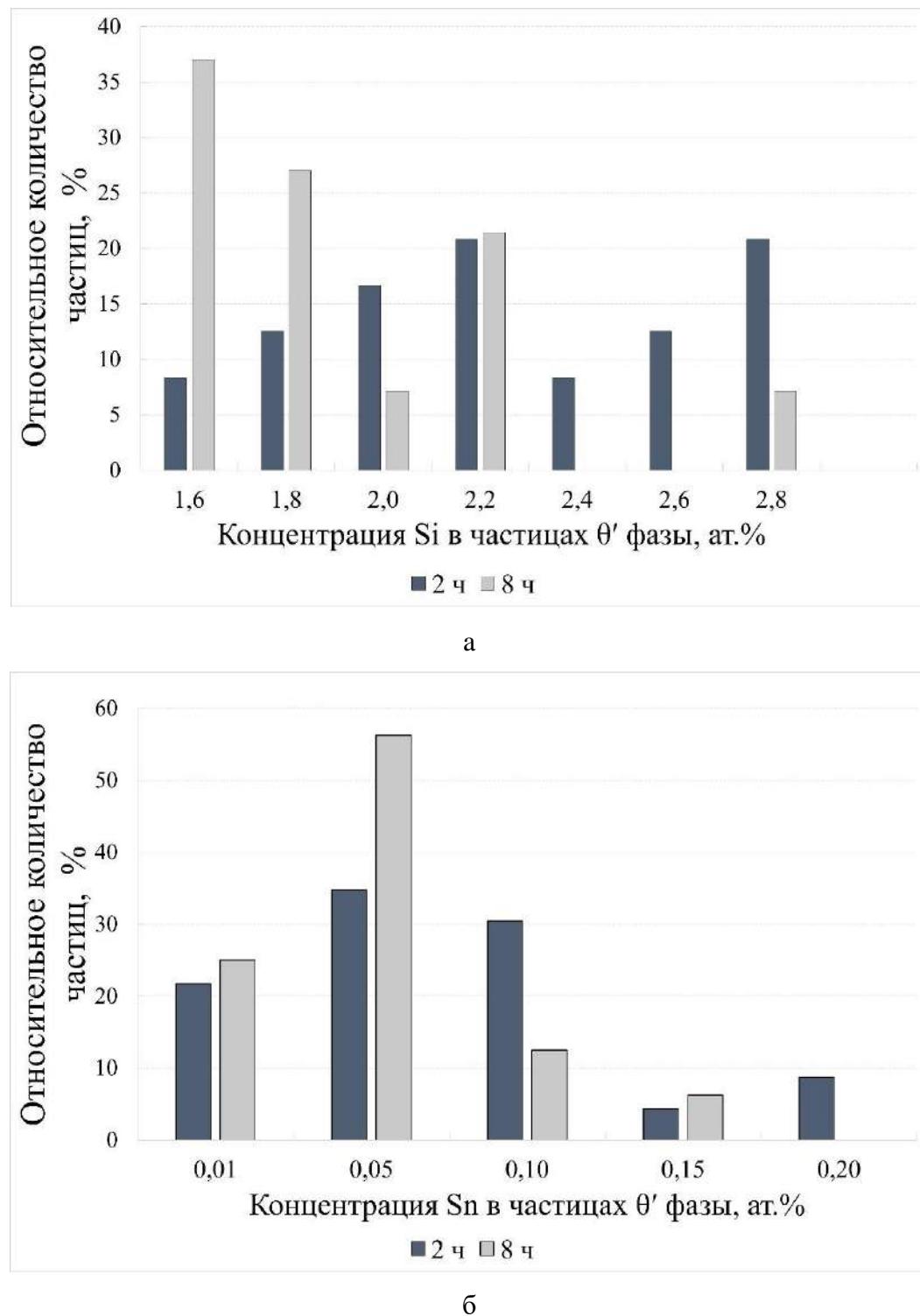


Рис. 3.16. Распределение Si (а) и Sn (б) в ядре частиц θ' -фазы, формирующейся при старении при 175 °С в течение 2 и 8 часов [248].

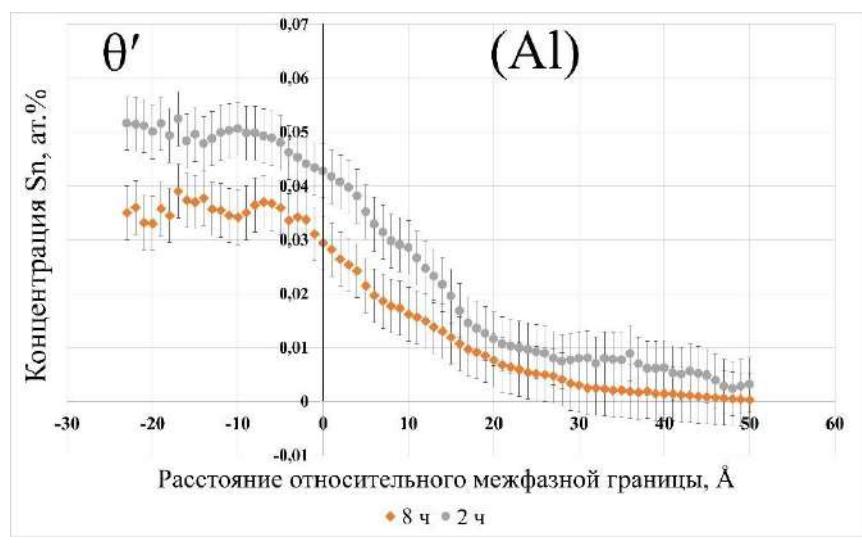
Таким образом, из полученных данных можно заключить, что малая добавка Sn катализируют процессы распада (Al), причем уже через 2 ч старения наблюдается практически полный распад (Al) по меди (таблица 3.11) и, следовательно, образование около максимальной плотности распределения θ' -фазы, обеспечивающей пиковую твердость (рис. 3.9). Однако, по полученным данным анализа тонкой структуры показано, что лишь в некоторых случаях выделения θ' -фазы находятся в ассоциации с частицами Sn (In). Кроме того, количественный анализ данных АЗТ (таблица 3.12) выявил, что плотность распределения выделений θ' -фазы примерно в 2-3 раза превышает плотность распределения частиц, насыщенных оловом. Последний факт означает, что большая часть выделений θ' -фазы должна зарождаться и расти независимо от частиц Sn.

3.6. Модель механизма влияния легкоплавких малых добавок Sn и In на упрочнение.

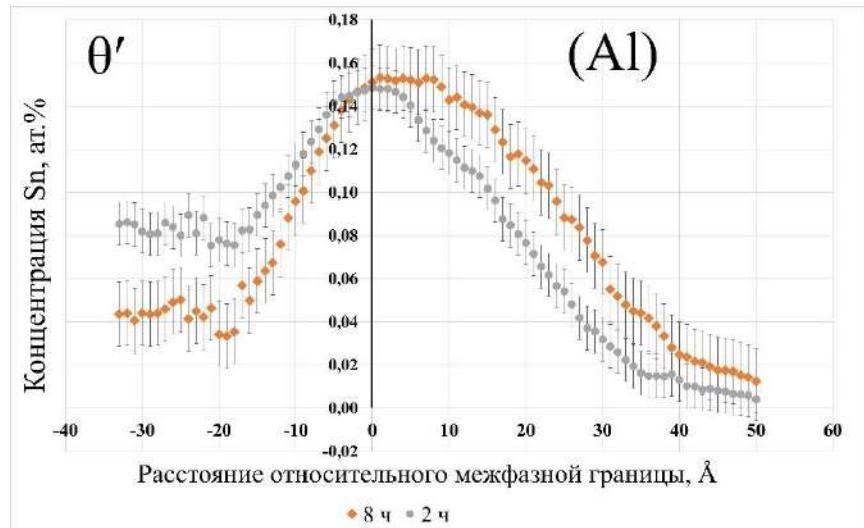
Поскольку растворенные атомы X (X-Sn, Cd, In) обладают высокой энергией связи с вакансиями (V), они должны стремиться образовывать подвижные кластеры атом X-V, агрегация которых должна приводить к зарождению и начальному росту выделений θ' -фазы. Silcock предположил [67], что растворение атомов X в θ' -фазе может привести к более легкому зарождению упрочняющих частиц за счет лучшего согласования на границе раздела $\theta'/(Al)$ и, следовательно, снижения межфазной энергии. Полученные в данной работе результаты (рис.3.16б) являются надежным свидетельством того, что в состоянии максимального упрочнения после старения θ' -фаза обогащена оловом с заметной растворимостью последнего до 0,1-0,2 ат.%. Однако эта концентрация неравновесная, и дальнейший отжиг при температуре старения приводит к уменьшению средней концентрации олова до 0,05 ат. % (рис.3.16б) уже после 8 ч выдержки.

Согласно другому предположению, атомы растворенных добавок Sn, Cd, In могут сегрегироваться на границу раздела θ'/Al , тем самым уменьшая межфазную энергию, участвующую в зародышеобразовании θ' [67, 74, 75, 78], что приводит к наблюдаемому измельчению выделений. Чтобы проанализировать это предположение в работе [248] была использована методика 3D АЗТ-реконструкции для построения профилей состава (проксиграммы) на определенном расстоянии от границы раздела θ'/Al -матрица (рис. 3.17). Следует отметить, что ранее метод проксиграмм использовался несколько раз для проверки возможной сегрегации малых добавок Mg, Si, Sc и Zr на границе раздела $\theta'/(Al)$ [18, 51, 117, 133]. Однако в большинстве случаев локальные анализы проводились только вдоль направления [001](Al) [18, 117, 133], т.е. в направлении, нормальном к когерентной границе θ' -преципитатов. Последний факт обусловлен большим размером θ' -выделений и,

следовательно, низкой вероятностью встречи с частично когерентной границей раздела. В данной работе из-за гораздо более тонкой структуры θ' -выделений анализ проводился в направлении, нормальном как к когерентной, так и к частично когерентной границе раздела $\theta'/(Al)$. Исследования проводились для сплава, состаренного при температуре 175°C в течение 2 и 8 часов. Полученные данные показали, что заметной локализованной сегрегации Si и Cu вблизи когерентной и частично когерентной гетерофазной границы раздела не обнаружено. Напротив, Sn проявляет тенденцию к некоторой сегрегации. Полученные профили состава представлены на рис.3.17. Сплошная вертикальная линия указывает расположение гетерофазной границы раздела между алюминиевой матрицей (справа) и θ' -выделений (слева), которая находится в точке перегиба профиля концентрации Al. Никакой сегрегации олова на когерентной границе раздела фаз $\theta'/(Al)$ не наблюдалось как после 2-часового, так и 8-часового старения (рис. 3.17а). Напротив, на частично когерентной границе раздела наблюдается некоторая локализация концентрации Sn. Действительно, если после старения при 175 °C в течение 2 ч концентрация Sn в частицах θ' -фазы составляет ~0,08 ат.%, то наблюдаемая средняя пиковая концентрация на частично когерентной границе составила Sn ~0,15 ат. % (рис.3.17б). Как отмечалось выше, увеличение времени старения до 8 ч приводит к заметному снижению концентрации Sn в θ' -фазы примерно до 0,05 ат.%(рис.3.16б). Последнее также хорошо проиллюстрировано графиками на рис.3.17б. Однако пиковая концентрация на частично когерентной границе раздела не меняется и достигает 0,15 ат.%, что примерно в три раза превышает концентрацию олова в ядре θ' -фазы.



а



б

Рис. 3.17. Концентрация Sn в зависимости от расстояния от когерентной (а) и частично когерентной (б) границ раздела $\theta'/(Al)$ после старения при 175 °С в течение 2 и 8 часов. Сплошная вертикальная линия указывает расположение гетерофазной границы раздела между θ' -преципитатом и матрицей [248].

Согласно термодинамическим методам, описанным в [18, 51], сегрегация Sn на гетерофазной границе раздела $\theta'/(Al)$ может быть определена количественно с помощью относительного Гиббсовского межфазного избытка, 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 проксиграммных профилей концентрации (рис.3.17).

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

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.

Что касается сегрегации Sn на межфазной границе, то уменьшение межфазной энергии (γ) можно рассчитать, оценивая следующий интеграл [256]:

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

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 °C, составляет около -12 мДж/м² и -15 мДж/м², соответственно. Моделирование из первых принципов атомной структуры θ' -фазы в сплавах Al–Cu [53] показало, что межфазная энергия частично когерентной границы $\theta'/(Al)$ составляет около 520 мДж/м². Полученные значения снижения межфазной энергии -12 мДж/м² и -15 мДж/м² из-за сегрегации Sn составляют от величины межфазной энергии 2,3 и 2,8 %, соответственно. Для сравнения можно сослаться на более ранние работы [18], где наблюдалась значительная сегрегация Si на когерентной границе раздела $\theta'/(Al)$ при старении при 533 K (260 °C), в результате чего межфазная концентрация Si более 11 раз (~0,16 ат.%) превышала концентрацию в матрице, а связанное с этим снижение межфазной энергии составляла около ~7 мДж/м². Однако, судя по имеющимся данным, снижение межфазной энергии как для когерентных, так и для частично когерентных границ может быть гораздо выше в других системах с малыми добавками растворенных веществ. Например, есть данные [117, 133] об уменьшении межфазной свободной энергии на 25, 35 и 38 %, вызванной межфазной сегрегацией в сплавах систем Al-Cu-Sc, Al-Cu-Sc-Zr и Al-Cu-Sc-Si после старения при 523 K (250 °C). Следует отметить, что во всех этих системах, где утверждается о значительном снижении межфазной свободной энергии, структура выделений, формирующихся при старении, значительно грубее, чем наблюдавшаяся в данной работе. Таким образом, на основе полученных сравнительных данных 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 изменение структуры выделений.

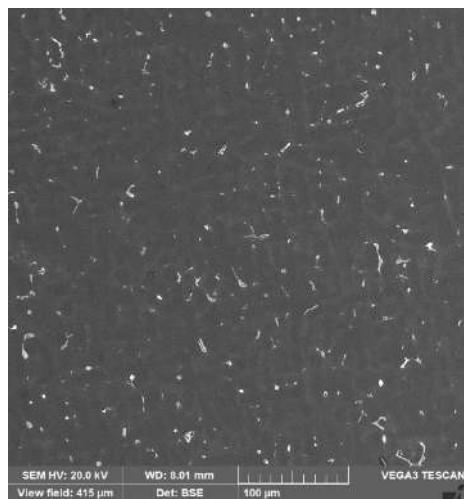
3.7. Новые сплавы на базе Al-Si-Cu-(Sn, In) с повышенной прочностью.

В качестве объектов исследований были выбраны композиции, отличающиеся содержанием меди и образующие линейку составов от среднепрочных до высокопрочных сплавов. В частности, составы выбранных экспериментальных сплавов, определенные по результатам эмиссионного спектрального анализа, приведены в таблице 3.13.

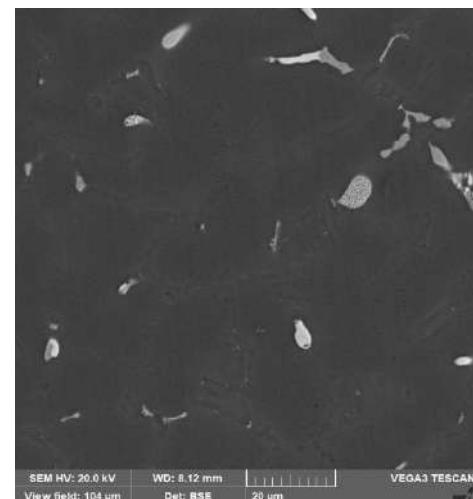
Таблица 3.13. Химический состав экспериментальных сплавов для испытаний на растяжение.

Обозначение	Содержание элементов, масс.%					
	Al	Si	Cu	Mn	Fe	In
Al8Si1,5Cu	Основа	7,91	1,44	0,200	0,203	-
Al8Si1,5Cu0,1In	Основа	7,99	1,46	0,197	0,194	0,087
Al8Si2,5Cu	Основа	7,85	2,39	0,203	0,193	-
Al8Si2,5Cu0,1In	Основа	7,91	2,43	0,197	0,191	0,121
Al8Si3,5Cu (A319)	Основа	7,83	3,35	0,248	0,199	-
Al8Si3,5Cu0,1In	Основа	8,04	3,45	0,246	0,202	0,123

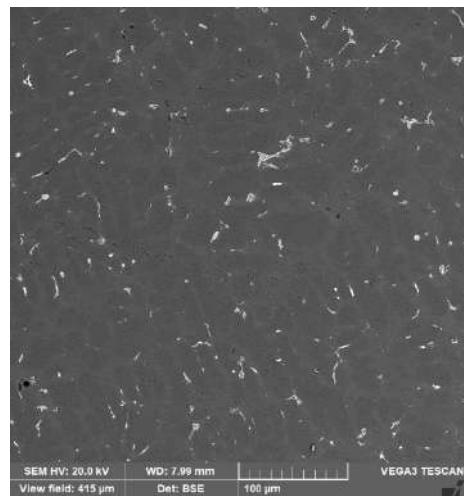
Сплавы были получены в виде отливок по ГОСТ1583-93 (пункт 5.2.4 -Заготовки для вырезки образцов), из которых далее после упрочняющей термической обработки, включающей гомогенизационный отжиг, закалку в воду и старение, изготавливались пропорциональные цилиндрические образцы по ГОСТ1497-84 для испытаний на растяжение при комнатной температуре. Анализ исходной литой структуры полученных сплавов (рис.3.18) выявляет те же составляющие, подробно описанные выше (см. рис.3.4, 3.5). Очевидным отличием между сплавами из таблицы 3.13 является увеличивающееся количество неравновесной Al_2Cu фазы с увеличением концентрации меди. Железо и марганец связаны в α -фазу, а In и Sn проявляются в виде тонких каплевидных включений, обнаруживаемых в контакте с эвтектическими интерметаллидными кристаллами. После гомогенизационного отжига (рис.3.19а) структуры сплавов практически не различаются, так как происходит полное растворение меди (рис.3.19д) в (Al), при этом на фоне матрицы отчетливо выявляются светлые нерастворимые кристаллы α -фазы (рис.3.19б, ж, з) и включения легкоплавкой фазы (рис.3.19е). Кристаллы эвтектического кремния в ходе отжига претерпевают частичную фрагментацию и сфероидизацию (рис.3.19б-г).



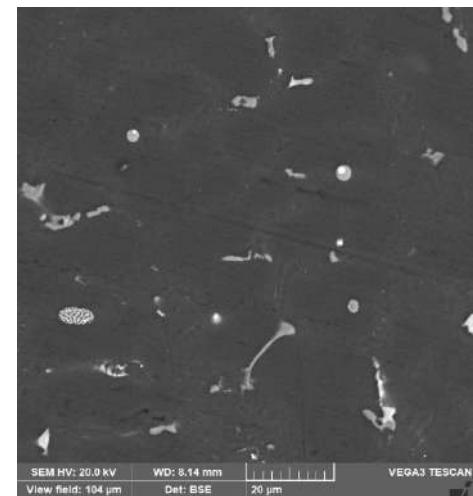
а



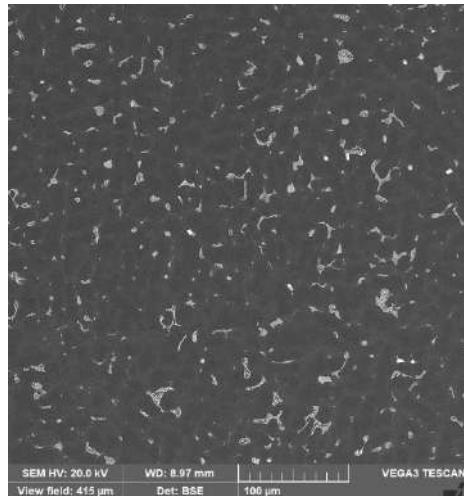
б



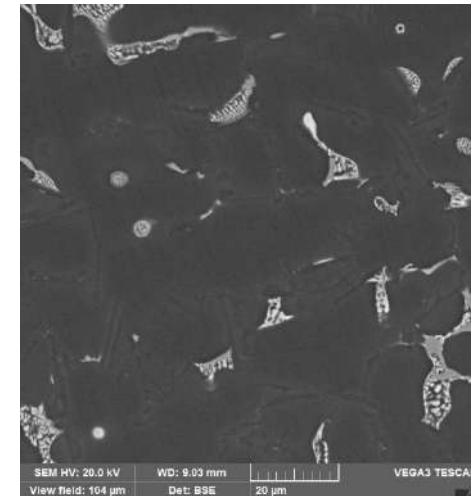
в



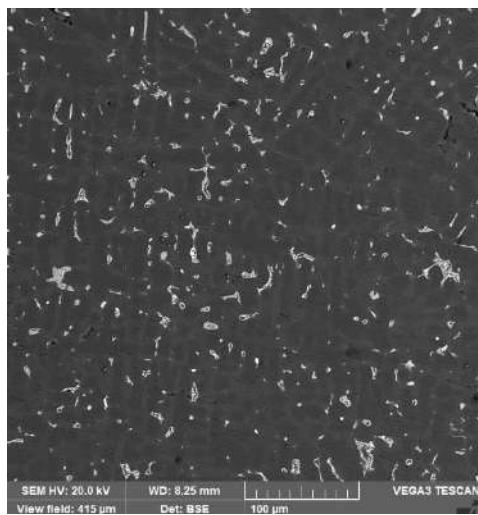
г



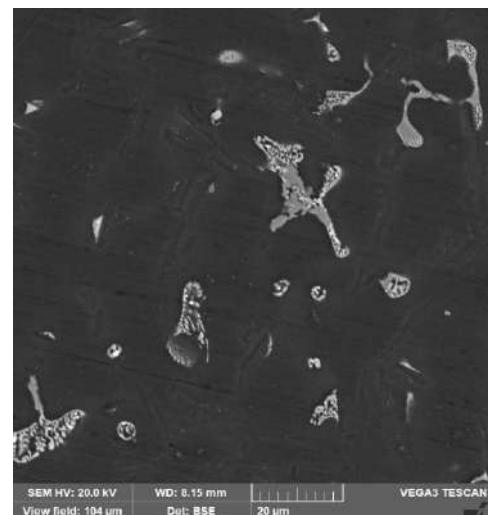
и



к

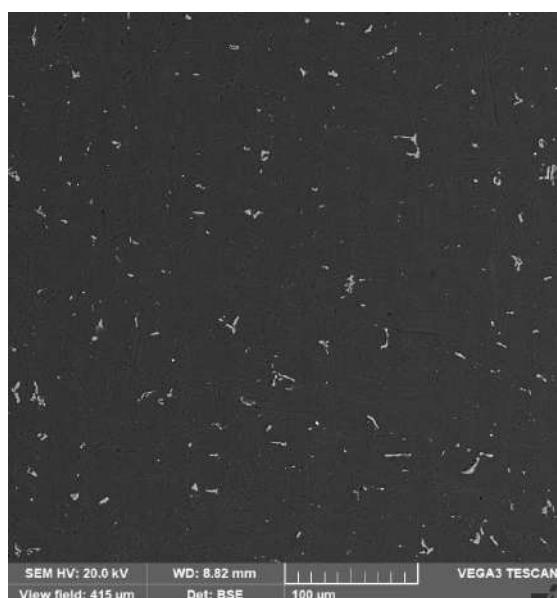


Л

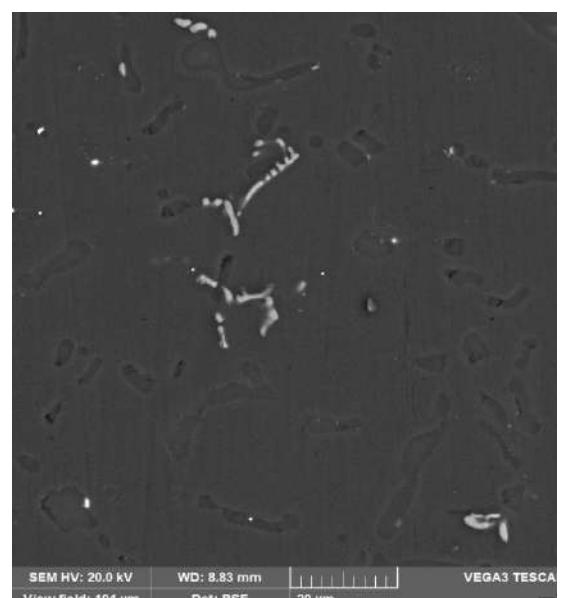


М

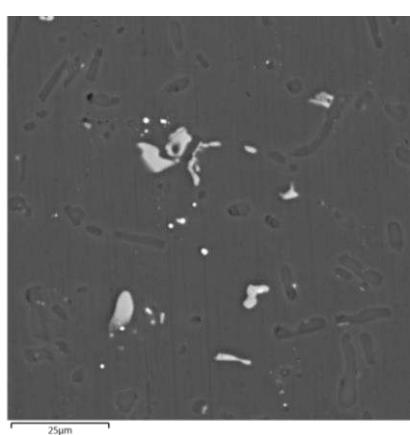
Рисунок 3.18. Литая микроструктура сплавов: (а,б) Al8Si1,5Cu, (в,г) Al8Si1,5Cu0,1In, (д,е) Al8Si2,5Cu, (ж,з) Al8Si2,5Cu0,1In, (и,к) Al8Si3,5Cu, (л, м) Al8Si3,5Cu0,1In



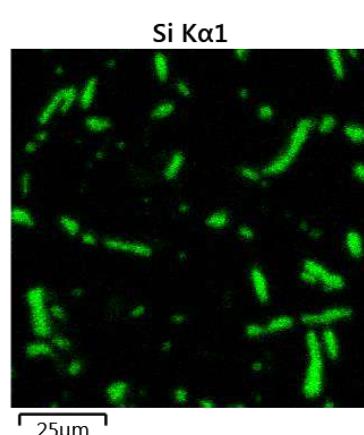
а



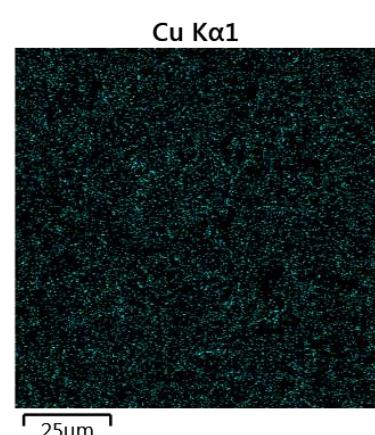
б



в



г



д

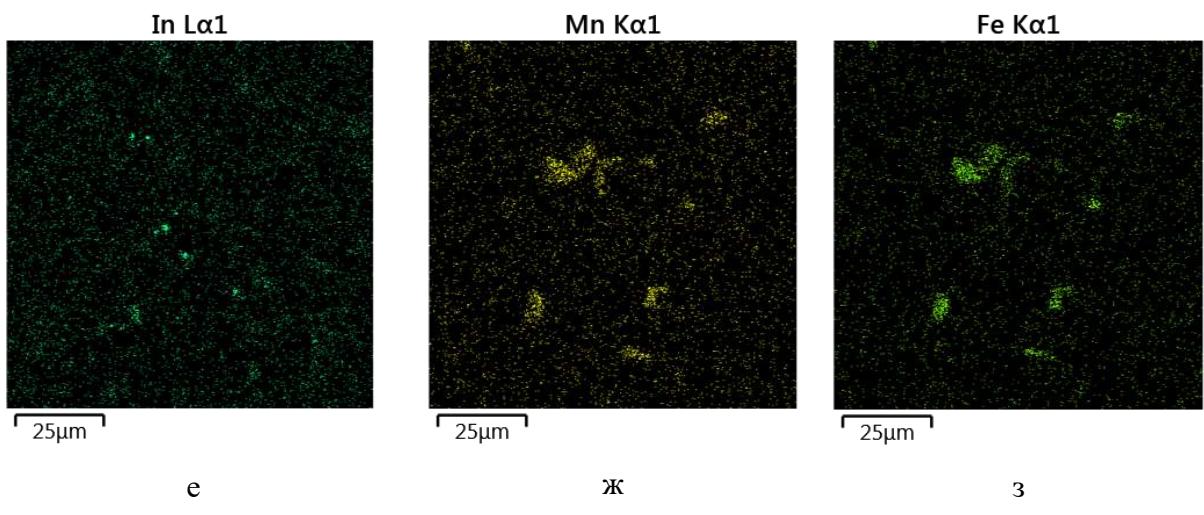


Рисунок 3.19. Микроструктура сплава Al8Si3,5Cu0,1In после гомогенизационного отжига 505 °C/8 ч. (а, б) Общий вид структуры, (в) поле, использованное для получение атомных карт распределения элементов в структуре, (г-з) атомные карты распределения элементов.

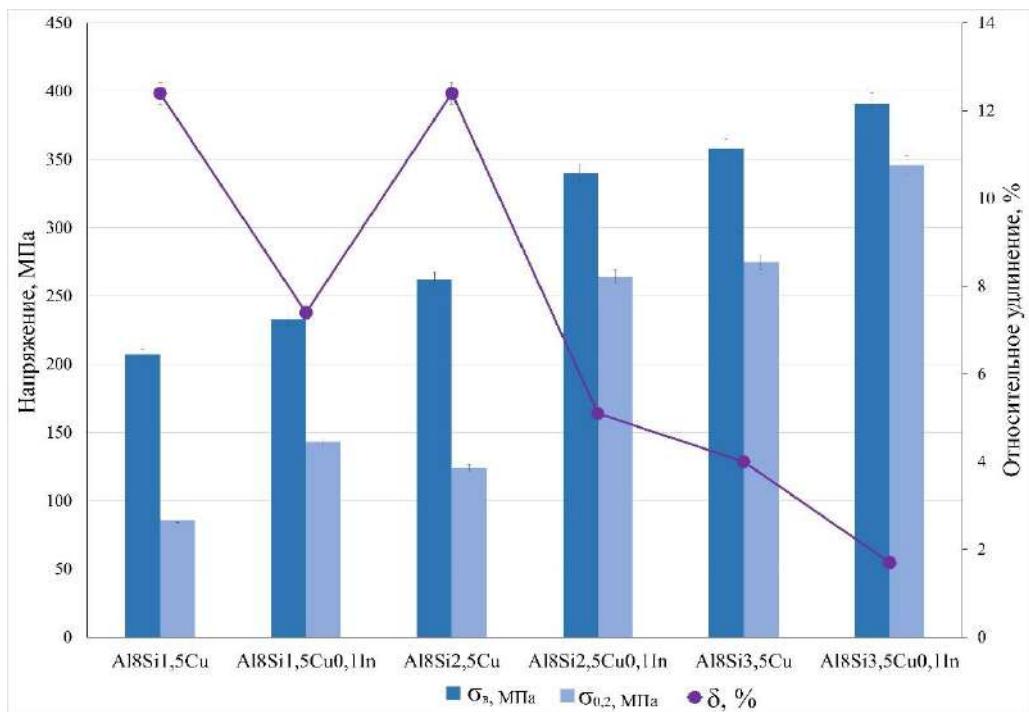


Рисунок 3.20. Значения механических свойств отливок экспериментальных сплавов после упрочняющей термической обработки, определенные по результатам испытаний на одноосное растяжение.

Перед проведением механических испытаний образцы подвергались полному циклу упрочняющей термической обработки, включающей закалку и старение при 175 °C. Полученные сравнительные сводные данные механических свойств по результатам серии

испытаний на одноосное растяжение наглядно проиллюстрированы в виде гистограммы на рис.3.20. Из представленных данных можно видеть эффективность применения малой добавки легкоплавких элементов. Для низколегированного сплава, содержащего всего 1,5 масс.% Cu эффект старения относительно несущественный, а предел текучести достигает 85-90 МПа. Однако добавление всего 0,1 масс.% обеспечивает прирост предела текучести до значения 140-145 МПа, что на 66 % выше, чем для базового сплава без добавки. Интересно отметить, что по данному показателю сплав Al8Si1,5Cu0,1In превосходит более легированный сплав Al8Si2,5Cu, для которого предел текучести составляет 120-125 МПа. Таким образом, добавление всего 0,1 масс.% легкоплавкого элемента позволяет существенно сэкономить в себестоимости материала за счет снижения количества меди в сплаве при получении аналогичного или более высокого уровня прочности. Добавление 0,1 масс.% легкоплавкого элемента в сплав Al8Si2,5Cu позволяет повысить предел текучести до значения 265 МПа, что превосходит аналогичный показатель сплава без добавки на 84 %. При этом уровень достигнутых свойств низколегированного сплава Al8Si2,5Cu0,1In практически не уступает таковому для композиции Al8Si3,5Cu (таблица 3.13), который фактически представляет собой промышленный сплав A319 [156]. Таким образом, добавление всего 0,1 масс.% легкоплавкого элемента может обеспечить снижение количества меди в сплаве до 1 масс.% и соответствующее снижение себестоимости получаемого материала. Введение малой добавки в сплав Al8Si3,5Cu обеспечивает достижение максимального упрочнения со значением предела текучести до 350 МПа, что оказалось на 25 % выше, чем для сплава Al8Si3,5Cu. Однако следует также отметить снижение показателя пластичности сплава, обладающего максимальной прочностью. Последнее обстоятельство связано с высокой чувствительностью перенапряженной матрицы (Al) к морфологии немодифицированных кристаллов эвтектического кремния, а также к относительно высокой пористости отливок, получаемых в лаборатории в условиях отсутствия возможности рафинирования расплава.

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 % (Приложение 1). Следует отметить, что сплав получали как с использованием первичных шихтовых материалов, так и при привлечении не менее 80 масс.% вторичного сырья (Приложение 2).

Заключение по Главе 3.

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 с содержанием меди в пределах максимальной растворимости в тройной системе Al-Si-Cu ~3,5-4,0 % (сплавы типа А319 или АК8М3).
2. По результатам проведенных расчетно-экспериментальных исследований отмечается, что нецелесообразно превышение концентрации Sn и In Al-Si-Cu в сплавах выше 0,1 масс.%. Действительно несмотря на то, что термодинамическое моделирование предсказывает предельную растворимость Sn в (Al) на уровне 0,45 масс.% (0,1 ат.%), а In 0,2 масс.% (0,04 масс.%), реальная растворимость, измеренная экспериментально, оказалась существенно ниже: $\sim 0,02 \pm 0,01$ ат.% ($\sim 0,09$ масс.%) для Sn и $\sim 0,01 \pm 0,01$ ат.% ($\sim 0,04$ масс.%) для In.
3. По результатам термодинамического моделирования установлена сравнительно высокая равновесная растворимость олова в фазе Al₂Cu, которая при 323 °C составляет 0,45 масс.%, что примерно в шесть раз выше, чем для алюминиевой матрицы при той же температуре. Несмотря на резкое падение растворимости олова с понижением температуры, она остается заметной даже при низкой температуре (175 °C) и достигает $\sim 0,07$ масс.% для фазы Al₂Cu, при этом растворимость олова в алюминиевой матрице отсутствует.
4. Анализ влияния малых добавок 0,1 масс.% Sn и In на микроструктуру сплава на базе Al-Si-Cu-Fe-Mn показал, что она мало отличается от таковой для сплава без добавок, при этом микрочастицы олова и индия выявляются в литой структуре в виде дисперсных включений, чаще всего обнаруживаемых в контакте с эвтектическими кристаллами α -Al₁₅(Fe,Mn)₂Si-фазы и Al₂Cu. Гомогенизационный отжиг значительно уменьшает наблюдаемое количество и размер включений индия и олова, что указывает на их частичную растворимость в алюминиевой матрице.
5. Анализ влияния малых добавок на процесс старения сплавов на основе Al-Si-Cu-Fe-Mn выявил существенное повышение эффекта дисперсионного твердения. Так в процессе старения при 175 °C максимальная твердость в сплавах на основе Al-8 масс.% Si-3,5 масс.% Cu-0,1 масс.%(Sn, In) достигает 135-140 HV в течение первых двух 2-4 ч старения, тогда как для сплава на основе Al-8 масс.% Si-3,5 масс.% Cu, не содержащего In или Sn, пиковая твердость составляет около 115 HV и достигается за 10-16 ч старения.
6. В сравнении с базовыми сплавами без легкоплавких добавок, для сплавов с малыми добавками Sn и In наблюдается более высокая скорость повышения удельной

электропроводности при старении, что указывает на более высокую степень распада и формирование менее легированного алюминиевого твердого раствора.

7. Анализ тонкой структуры с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии выявил, что малые добавки Sn и In обеспечивают глубокое модифицирование структуры продуктов старения. В частности, для высоколегированных сплавов на базе Al-8 масс.% Si-3,5 массю% Cu наблюдается формирование гораздо более дисперсных выделений (средняя длина менее 60 нм против 150-200 нм и толщина 2-5 нм против 4-10 нм) с существенно более высокой плотностью распределения. 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.

9. Количественный анализ с использованием методов атомно-зондовой томографии (АЗТ) показал, что в состоянии максимального упрочнения плотность распределения Cu-содержащих выделений θ' -фазы для сплавов на основе Al-8 масс.% Si-3,5 масс.% Cu-0,1 масс.%(Sn, In) по меньшей мере в два раза превышает плотность распределения ($7,6 \cdot 10^4$ против $(2-3) \cdot 10^4$ мкм⁻³) вышеупомянутых наноразмерных сферических частиц, которые насыщены Sn или In. Полученные количественные результаты позволяют заключить, что вначале процесса старения наночастицы In- или Sn-содержащей фазы могут действительно служить эффективными подложками для зародышеобразования θ' -фазы. Однако по крайней мере половина выделений θ' -фазы, обеспечивающих наблюдаемое высокое упрочнение, должно образоваться независимо.

10. Анализ химического состава продуктов старения, проведенный с использованием методов АЗТ, на примере сплава с оловом в состоянии максимального упрочнения выявил высокую растворимость кремния (в среднем 2,2-2,8 ат.% Si) в θ' -фазе. Кроме того, результаты анализы также ясно свидетельствуют о заметном растворении Sn в частицах θ' -фазы. Концентрация Sn колеблется от $0,05 \pm 0,02$ до $0,20 \pm 0,02$ ат.%, при этом большинство выделений имеют концентрации около 0,05-0,10 ат.%. Увеличение времени старения до 8 ч не приводит к заметным изменениям в концентрации кремния в частицах θ' -фазе. Напротив, резкое снижение концентрации Sn до 0,05 ат. % наблюдалось для большинства выделений θ' -фазы.

11. 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 %. Следует отметить, что

сплав получали как с использованием первичных шихтовых материалов, так и при привлечении не менее 80 масс.% вторичного сырья.

ГЛАВА 4. Влияние малых добавок Sn и In на структуру и свойства новых деформируемых алюминиевых сплавов на базе Al-Cu(-Mn).

Сплавы на основе системы Al-Cu являются классическим примером термоупрочняемых материалов на основе алюминия, исследования которых в начале 20 века обосновали возможность упрочнения сплавов путем старения [22]. На протяжение последующих лет интенсивное изучение данного явления позволило Cu-содержащим сплавам закрепиться в качестве основного конструкционного материала для легких ответственных деталей авиакосмической техники и машиностроения [257, 258, 259].

На сегодняшний день исследования Al-Cu сплавов остаются актуальными, о чем свидетельствуют современные публикации по уточнению двойной диаграммы состояния [260, 261], характера кристаллизации [262], механизмов старения [263, 264] и влияния дополнительного легирования [62, 75, 103, 257, 265-268]. К последним относится в том числе микролегирование (до 0,1 масс. %) элементами Ag [62], Sc [265, 267], Y, Er [266], Ge [75], Sn, In [268], которые способствуют повышению плотности распределения выделений и уменьшению линейного размера упрочняющих дискообразных частиц θ' и θ'' фаз [257]. Несмотря на наблюдаемое заметное упрочнение, микролегирование легкоплавкими элементами группы Cd, Sn, In представляется более целесообразным, чем дорогостоящими серебром и редкоземельными металлами [257]. Среди тройки Cd, Sn, In, пары кадмия, образующиеся в литейном производстве крайне токсичны [269], что обуславливает необходимость его замены, в частности оловом или индием. По сравнению с оловом влияние индия на двойные Al-Cu сплавы освещено в гораздо меньшей степени [257].

В работе конца 20 века [269] показано, что добавка 0,05%In в сплав Al-4 масс.% Cu способствует практически двукратному снижению времени достижения пика твердости и повышению упрочнения примерно на 20 % после старения при 130 и 190 °C [257]. Аналогичный эффект был достигнут для силумина марки 357 [245], в результате чего удалось повысить твердость в состоянии T6 на 20 HV [257]. Схожие результаты были достигнуты для сплавов систем Al-Cu-Mg [270] и Al-Mg-Si [271].

Учитывая высокий практический потенциал микролегирования легкоплавкими элементами, результаты, представленные в настоящей главе, преследует цель обогатить знания в области влияния малых добавок Sn и In на процессы старения в сплавах на базе системы Al-Cu(-Mn) [257].

4.1. Влияние микродобавок In и Sn на фазовый состав и структуру Al-Cu сплавов.

На первом этапе в работах [257, 272] устанавливалось и уточнялось влияние малых добавок In и Sn на фазовый состав и структуру Al-Cu сплавов (таблица 4.1) при низком и среднем содержании меди (в сравнении со значением предельной растворимости Cu в (Al) 5,6 масс.% [105]). Первичный анализ фазового состава проводился с использованием программы Thermo-Calc и базы данных TCA14.0 [257, 273]. Экспериментальные образцы изучали в литом и термически-обработанном состоянии после гомогенизации по режиму 505 °C/8 ч, последующей закалки в воду и выдержки при комнатной температуре (естественное старение, режим T4), а также после искусственного изотермического старения при температуре 175 °C и дискретных выдержках. Сплавы Al3,5Cu и Al3,5Cu0,1Sn также подвергались после гомогенизационного отжига холодной или горячей (при 400 °C) прокатке с суммарным относительным обжатием 80 %. Затем полученные образцы листов толщиной 2 мм подвергались термообработке на твердый раствор при 505 °C в течение 1 ч с закалкой в воду и последующим старением при 175 °C.

Таблица 4.1. Химический состав модельных сплавов [257, 272].

Обозначение	Содержание элементов, масс.%				
	Al	Cu	In	Sn	Fe
Al1,5Cu	Основа	1,65	-	-	<0,1
Al1,5Cu0,1In	Основа	1,64	0,1	-	<0,1
Al3,5Cu	Основа	3,71	-	-	<0,1
Al3,5Cu0,1In	Основа	3,74	0,11	-	<0,1
Al3,5Cu0,1Sn	Основа	3,64		0,09	<0,1

Как видно из разреза, представленного на рис. 4.1а, расслоение жидкой фазы наблюдается при концентрациях более ~0,25 масс. % In при 1,5 масс.% Cu [257]. Эта граница снижается на 0,025 масс.% с каждым увеличением концентрации Cu на 1% [257]. Для системы с содержанием индия до предела растворимости в алюминиевом твердом растворе (Al) (который находится в равновесии при монотектическом превращении) следует ожидать при охлаждении повторного появления жидкой фазы, насыщенной индием. Кристаллизация сплавов заканчивается при температуре близкой к температуре плавления In (156 °C, красная линия на рис. 4.1). В целом для системы с оловом (рис.4.1б) наблюдается схожая картина фазовых равновесий [272]. Кристаллизация сплавов также должна происходить в процессе нонвариантной эвтектикой реакции, температура которой

230 °C близка к температуре плавления чистого олова. Следует отметить, что предсказанная расчетом предельная растворимость олова 0,5 масс.% или индия 0,25 масс.% в системах Al-Cu(-Sn, In) с учетом результатов, представленных в Главе 1, является также завышенной.

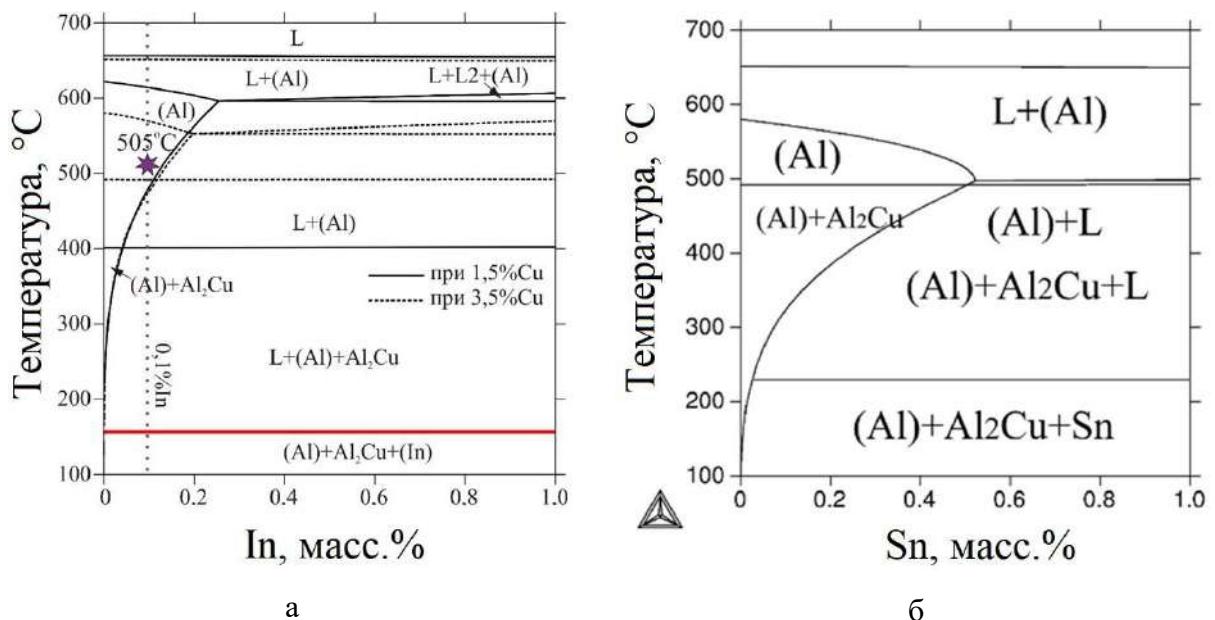


Рис. 4.1. (а) Политермический разрез системы Al-Cu-In при 1,5 % (сплошная линия) и при 3,5 масс.% Cu (пунктирная линия) и (б) Политермический разрез системы Al-Cu-Sn при 3,5 масс.%Cu [257, 272].

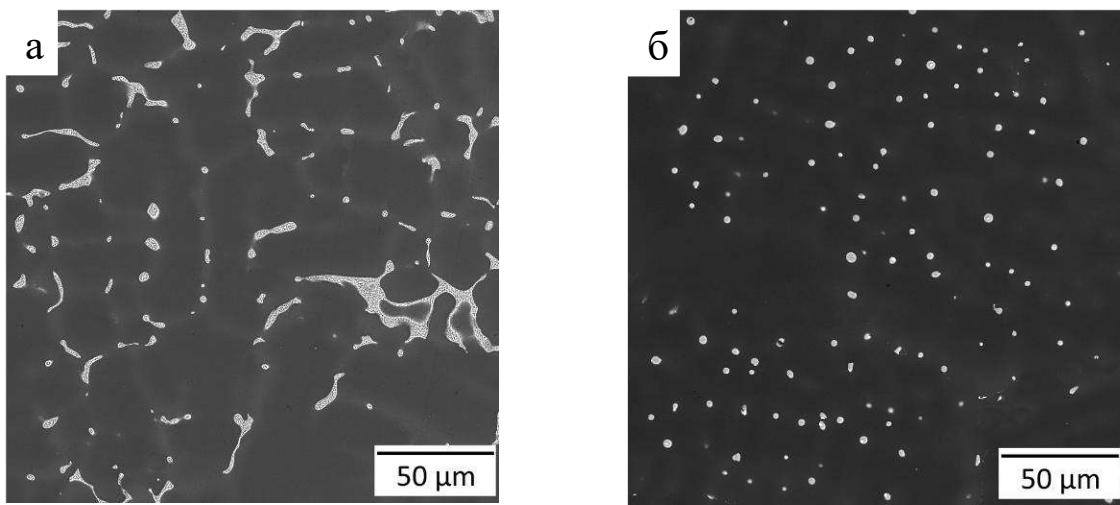
При изучении литой структуры модельных сплавов (рис.4.2а, б), выполненных в работах [257, 272], установлено, что она мало изменяется с добавкой In или Sn за исключением присутствия малых ярких вкраплений легкоплавкой фазы [257]. Однако анализ литой структуры сплава с оловом (рис.4.2б) выявил модифицирующий эффект, заключающийся в том, что неравновесные эвтектические кристаллы Al₂Cu фазы приобретают практически идеальную сферическую морфологию в сравнении со стандартной структурой эвтектических колоний, наблюдаемых для базового бинарного сплава (рис.4.2а).

Согласно расчету (рис. 4.1), проведенному в работе [257], при температуре 505 °C состав твердого раствора соответствует составу сплавов, то есть предполагается полное растворение легирующих элементов в алюминии. Расчет фазового состава продуктов распада при температуре старения 175 °C (таблица 4.2) показывает, что в модельных сплавах на базе Al3,5Cu может образовываться ~6 масс.% метастабильной упрочняющей фазы θ' , а в сплавах на базе Al1,5Cu ~2 масс.% [257]. Микроструктурный анализ закаленных образцов показал, что в сплаве Al1,5Cu наблюдается абсолютно однофазная структура, а в

сплаве Al1,5Cu0,1In на фоне (Al) присутствуют округлые частицы легкоплавкой фазы размером до 1 мкм (рис. 4.2в). Напротив, в структуре Al3,5Cu обнаружилось не полностью растворенные компактные частицы фазы Al₂Cu размером до 3 мкм, а в структуре сплавов Al3,5Cu0,1In и Al3,5Cu0,1Sn (рис. 4.2г, д) на границах θ -фазы присутствуют включения In или Sn соответственно. Тем не менее, согласно представленным в работе [257] результатам МРСА (таблица 4.2) и картам распределения элементов (рис.4.2в-д) в структуре закаленных сплавов с 3,5%Cu [272] большая часть меди содержится в твердом растворе (Al). С другой стороны, следует отметить, что абсолютная ошибка (~0,1 масс.%) при определении концентрации индия или олова в (Al) методом МРСА не позволяет получить достоверных данных относительно содержания этих элементов в алюминиевом твердом растворе [257].

Таблица 4.2. Результаты МРСА твердого раствора (Al) после закалки и расчетная доля вторичных фаз при 175 °C (расчет произведен для измеренного состава твердого раствора (Al)) [257].

Сплав	Состав (Al) при 505 °C, масс. %			Доля фаз при 175 °C, масс. %	
	Al	Cu	In	θ'	In
Al3,5Cu	Основа	3,74±0,22	0,00	6,20	0,00
Al3,5Cu0,1In	Основа	3,64±0,18	0,12±0,10	6,02	0,12
Al1,5Cu	Основа	1,59±0,12	0,00	2,20	0,00
Al1,5Cu0,1In	Основа	1,54±0,12	0,08±0,10	2,11	0,08



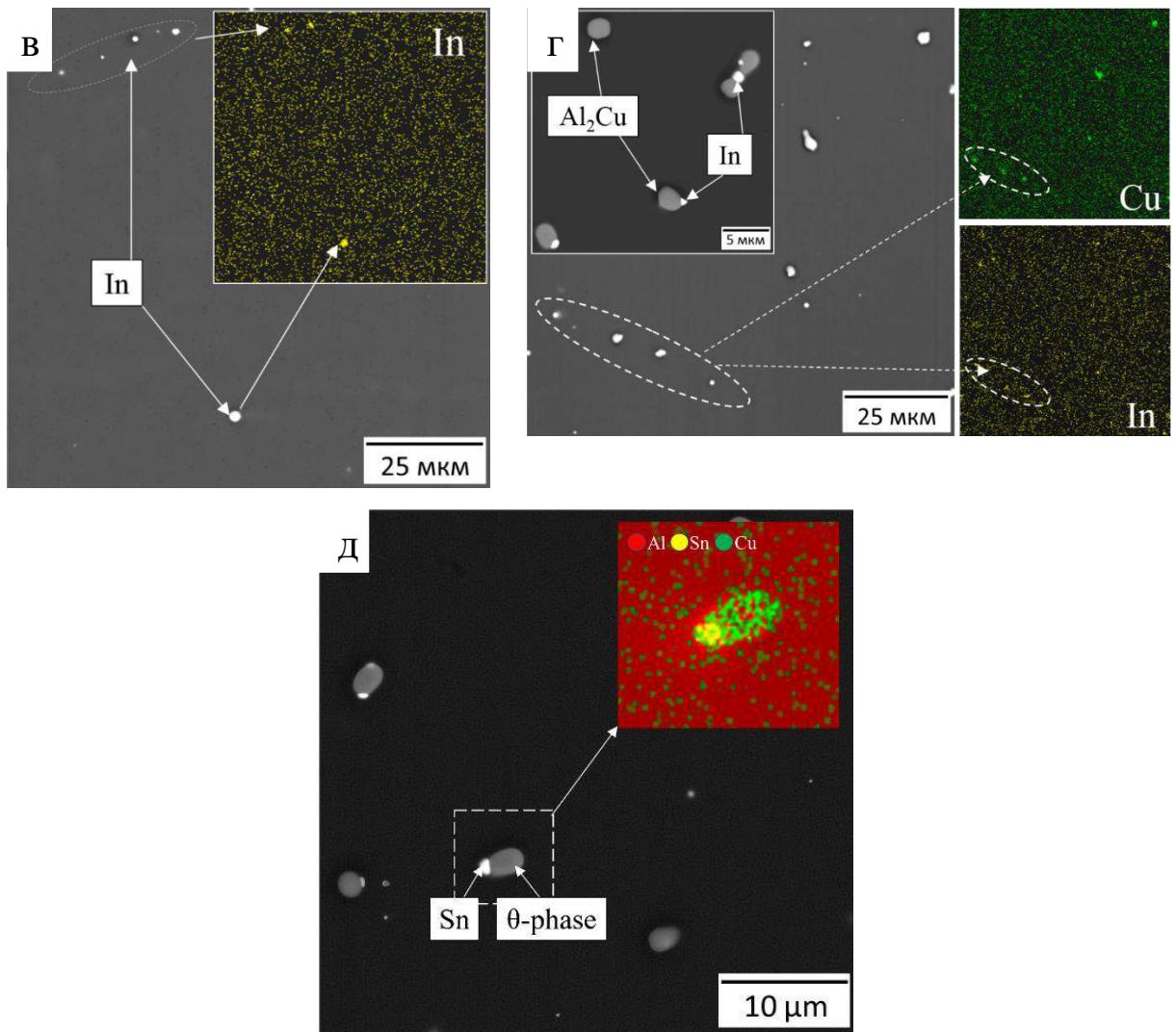


Рис. 4.2. (а) Микроструктура сплава $Al_{3.5}Cu$ и (б) $Al_{3.5}Cu0.1Sn$ в литом состоянии, а также микроструктура и карты распределения элементов в сплавах $Al_{1.5}Cu0.1In$ (в), $Al_{3.5}Cu0.1In$ (г), $Al_{3.5}Cu0.1Sn$ (д) после гомогенизации при $505\text{ }^{\circ}C$ и закалки в воду [257, 272].

4.2. Влияние микродобавок In и Sn на упрочнение при старении Al - Cu сплавов.

Согласно результатам работы [257], представленным на рис.4.3а, по сравнению с литым состоянием, после закалки УЭП сплавов закономерно снижается, что связано с переходом меди в алюминиевый раствор. Для сплавов с 1,5 масс. % Cu этот эффект сопровождается малым снижением твердости с ~ 40 HV до ~ 35 HV. Напротив, для базового сплава $Al_{3.5}Cu$ сразу после закалки наблюдается повышение твердости с 45 HV в литом состоянии до 74 HV, в то время как в сплаве $Al_{3.5}Cu0.1In$ твердость остается на прежнем уровне (52 HV) [257]. Подобное различие в поведении сплавов объяснено в работе [259], и может быть связано с подавлением формирования зон ГП, так как

образование атомно-вакансационных комплексов с индием приводит к снижению концентрации свободных вакансий, необходимых для диффузии атомов меди [257].

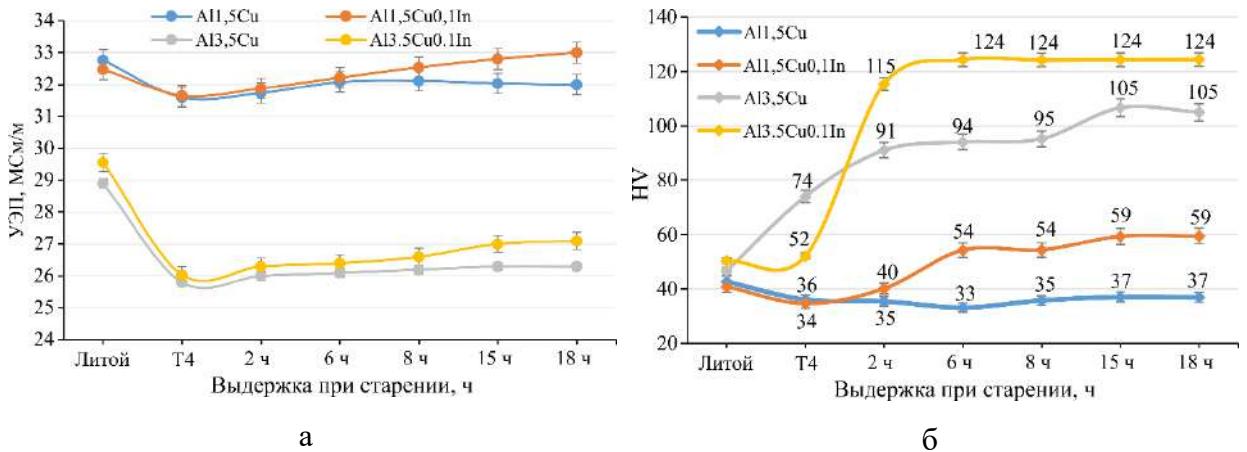


Рис. 4.3. Кривые зависимости удельной электропроводности (УЭП) (а) и твердости (HV) (б) от времени изотермического старения при 175 °C отливок экспериментальных сплавов [257].

С другой стороны, как показано в работе [257], в процессе выдержки при температуре старения происходит освобождение «связанных» атомами легкоплавких элементов вакансий, что способствует последующему ускоренному процессу распада алюминиевого твердого раствора. Действительно, преимущество In-содержащих сплавов выявляется уже после 2 часов выдержки при искусственном старении. При сравнении сплавов Al1,5Cu и Al1,5CuIn это преимущество составляет всего 5 единиц (35 HV против 40 HV), а при сравнении сплавов Al3,5Cu и Al3,5CuIn уже 24 единицы (91 HV против 115 HV) (рис.4.3б) [257]. Максимум твердости сплава Al3,5Cu0,1In достигается после шести часов изотермической выдержки, тогда как для базового Al3,5Cu сплава требуется свыше 8 ч (рис.4.3б). После старения на максимальную твердость сплав Al3,5CuIn обладает более чем в два раза большей твердостью по сравнению с состоянием Т4. Аналогичный прирост для сплава Al3,5Cu составил всего 40 %. Для низколегированного базового сплава Al1,5Cu практически не наблюдается роста твердости в процессе старения. Напротив, твердость сплава Al1,5CuIn за 15 ч старения возросла практически в два раза (до 59 HV) по сравнению с состоянием Т4 [257]. Можно видеть, что твердость сплавов с 3,5 масс.% Cu более чем в два раза выше вследствие более высокой объемной доли выделений. Тем не менее, примечательно, что всего 0,1 масс.% добавки In позволяет в результате старения повысить твердость сплава Al1,5Cu практически вдвое, тогда как без микродобавки сплав не проявлял склонности к упрочнению при старении. Следует также отметить, что, в

сравнении с закаленным состоянием, распад алюминиевого раствора приводит к повышению электропроводности сплавов (рис.4.3а). Однако электропроводность сплавов с малой добавкой в состоянии максимального упрочнения оказывается несколько выше, чем для базовых сплавов [257]. Как уже было отмечено выше для сплавов системы Al-Si-Cu, данное обстоятельство указывает на более полный распад алюминиевого твердого раствора, что, в том числе, является следствием интенсификации процессов старения в сплавах с малой добавкой [257].

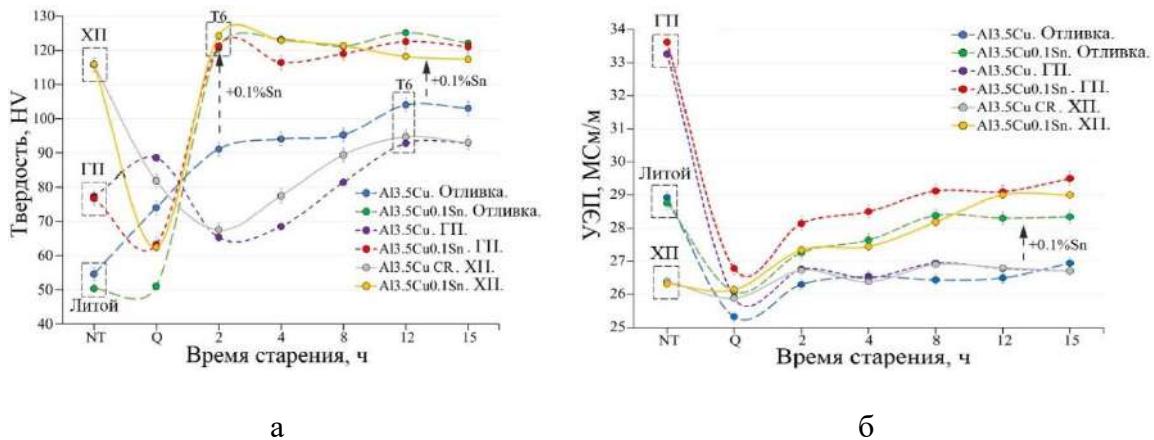


Рис. 4.4. Зависимость твердости (а) и электропроводности (б) от времени старения при 175 °С сплавов Al3,5Cu и Al3,5Cu0,1Sn в различных структурных состояниях [272] с учетом условий NT (различные структурные состояния: литой, после ХП или ГП) и Q (после закалки).

В соответствии с данными, представленными в работе [272], 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 (отливок) 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. На рис. 4.4а и рис. 4.4б представлена эволюция твердости и электропроводности литых и прокатанных экспериментальных сплавов в различных структурных состояниях. Наименьшая твердость ~52 HV наблюдается у сплавов в литом состоянии. Горячая прокатка приводит к некоторому повышению твердости (на ~20 HV) и максимальной УЭП среди всех рассмотренных состояний, что указывает на высокую степень распада (Al). Холодная прокатка сплавов производилась в исходном закаленном состоянии, что обуславливает

минимальную УЭП сплавов в этом структурном состоянии. При этом твердость сплавов существенно возрастает (~ 115 HV), что обусловлено естественным процессом деформационного упрочнения.

Следует отметить, что перед старением образцы во всех структурных состояниях подвергались высокотемпературной обработке на твердый раствор, что ожидаемо должно нивелировать влияние деформационной обработки на формирование продуктов старения. Однако представленные результаты выявляют некоторые различия в изменение твердости и УЭП в зависимости от исходного структурного состояния сплавов. Действительно, как можно видеть из рис.4.4а, твердость в закаленном состоянии сплава с Sn во всех структурных состояниях ниже, чем для бинарного сплава Al3,5Cu. Для последнего уровень твердости после закалки также заметно отличается в зависимости от исходного состояния образца (литой или после деформации (ХП или ГП)). Наименьшую твердость имеет литой образец, тогда как предварительная перед закалкой деформация (ХП или ГП) приводит к некоторому повышению твердости после закалки. Последнее обстоятельство может быть связано с частичным распадом алюминиевого твердого раствора в процессе естественного старения в условиях сохранения некоторого избытка дефектов кристаллической структуры после деформации и высокотемпературного отжига. В пользу последнего предположения говорят последующие результаты изменения твердости при старении. Для деформированных образцов бинарного сплава Al3,5Cu в первые 2 ч старения наблюдается плавное снижение твердости, что может говорить о растворении образовавшихся предвыделений в результате естественного старения. Продолжающееся старение приводит к формированию структуры, обеспечивающей некоторое наблюдаемое упрочнение (максимальная твердость чуть более 90 HV), которое, однако, уступает таковому для литого образца, твердость которого с самого начала старения плавно повышается и достигает несколько более высокого уровня 100-105 HV. Следует также отметить, что представленные рассуждения также хорошо подкрепляются данными изменения УЭП (рис.4.4б). Действительно, УЭП базового бинарного сплава Al3,5Cu в закаленном состоянии, полученном после деформации (как холодной, так и горячей), оказывается выше, чем аналогичный параметр для литого слитка. Последний результат указывает на частичный распада алюминиевого твердого раствора (Al) закаленных после деформации образцов.

Как уже отмечено выше, твердость сплава с оловом после закалки для всех исходных образцов заметно ниже, чем для бинарного сплава. Однако твердость исходно деформированных образцов (по аналогии с бинарным сплавом) выше, чем для литого сплава с оловом. Последующее старение приводит к резкому повышению твердости

образцов тройного сплава $Al_{3,5}Cu_{0,1}Sn$ во всех структурных состояниях с одинаковой скоростью и до одинакового уровня ~ 125 HV, что примерно на 20 % выше, чем пиковая твердость, достигнутая для бинарного сплава. При этом максимальная твердость достигается не более, чем за 2 ч старения, после чего несколько снижается для исходного холоднокатанного образца и практически не меняется для двух оставшихся структурных состояний. УЭП всех сплавов ожидаемо снижается после закалки, что связано с переходом атомов меди в алюминиевый твердый раствор. Последующее старение приводит к повышению УЭП 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 его более эффективным независимо от того, литые или деформированные образцы подвергаются циклу упрочняющей термической обработки.

4.3. Влияние микродобавок In и Sn на тонкую структуру Al-Cu сплавов.

Полученные результаты повышения твердости связаны с модифицирующим эффектом малых добавок и вкладом малого размера и высокой плотности распределения упрочняющих частиц. Для иллюстрации последнего утверждения на примере модельных сплавов $Al_{3,5}Cu$ и $Al_{3,5}CuIn$ в работах [257, 272] была исследована тонкая структура после старения на максимальную прочность. Как видно из рис. 4.5а, в сплаве без In выделения выглядят как пластины, представляющие собой характерные поперечные разрезы относительно редких дискообразных частиц фазы θ' . Их линейный размер в некоторых областях достигает ~ 200 нм при преобладающем размере ~ 100 нм [257]. При сравнении с In-содержащим сплавом, преимущество по твердости последнего очевидно связано с по крайней мере двукратным снижением преобладающего размера выделений (\sim до 50 нм) и заметным увеличением их плотности распределения, что выражается в снижении межчастичного расстояния (рис. 4.5б). При выбранных условиях съемки вторичных выделений In-содержащих частиц обнаружить не удалось. Изображения, полученные при атомном разрешении (рис. 4.5в, г), также наглядно иллюстрируют, что толщина выделений заметно уменьшается с добавкой In [257].

ПЭМ-изображения тонкой структуры горячекатанных и состаренных на максимальную твердость образцов сплава $Al_{3,5}Cu_{0,1}Sn$ с оловом выявили схожую картину тонкой структуры (рис.4.6), описанную выше в случае добавки In [272]. Как для базового

бинарного сплава (рис.4.6а), так и с легкоплавкой микродобавкой (рис.4.6б) наблюдается формирование при старении пластинчатых выделений θ' -фазы (согласно полученным электронограммам, снятым вдоль оси зоны $<001>\text{Al}$). На рис. 4.6в представлено полученное с использованием метода АЗТ распределение атомов Cu и Sn в структуре горячекатаного сплава Al3,5Cu0,1Sn в состоянии максимального упрочнения. Некоторые наноразмерные сегрегации атомов Sn можно наблюдать вблизи массивных выделений, богатых медью, соответствующих выделениям θ' -фазы. Анализ 3D АЗТ-реконструкции (рис. 4.6г) позволяет визуализировать относительное расположение в пространстве выделений θ' -фазы и оловосодержащих наночастиц.

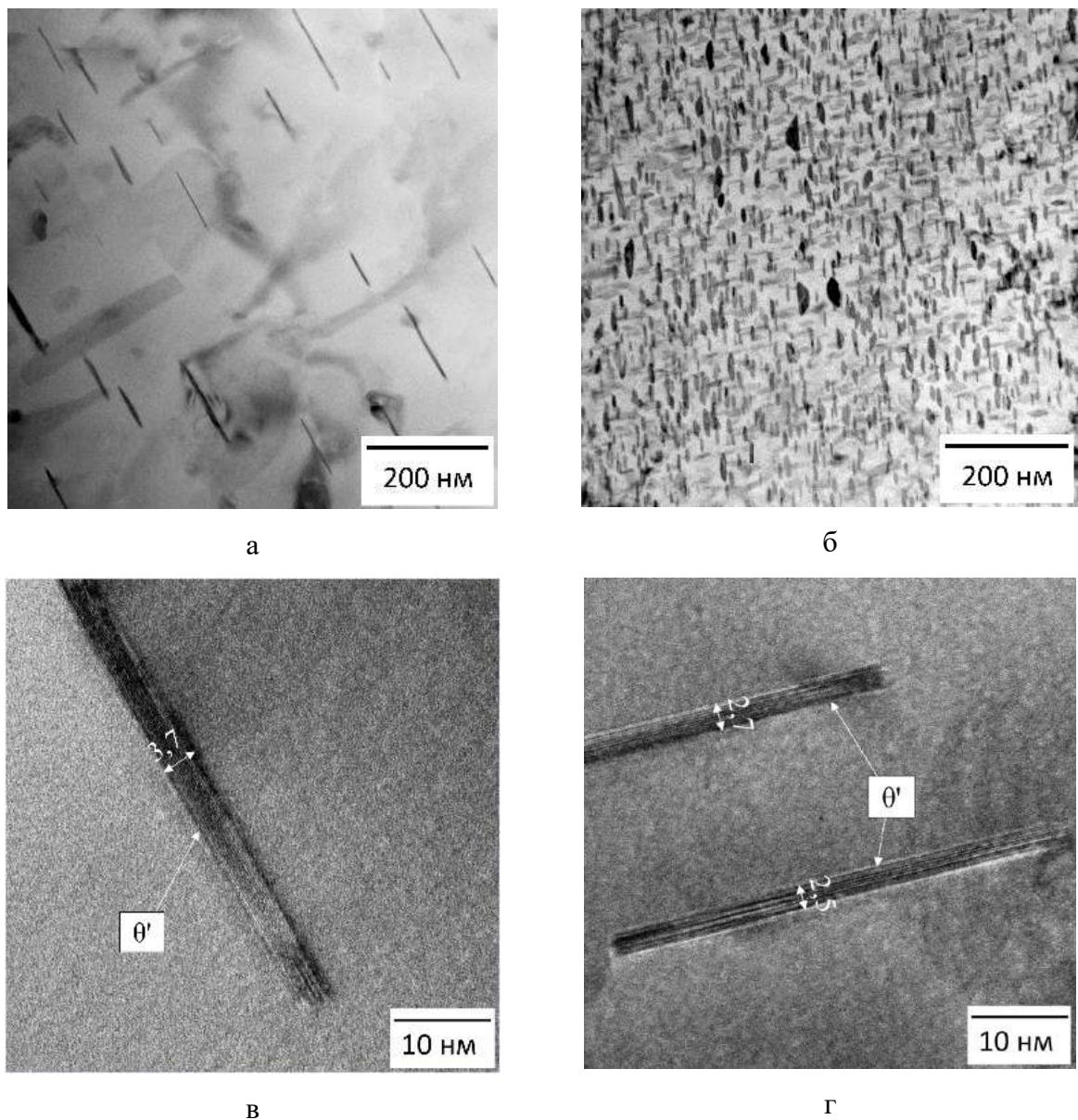


Рис. 4.5. ПЭМ структура и изображения выделений θ' в сплавах Al3,5Cu (а, в) и Al3,5CuIn (б, г). (а, б) Общий вид, (в, г) изображения, полученные при атомном разрешении [257].

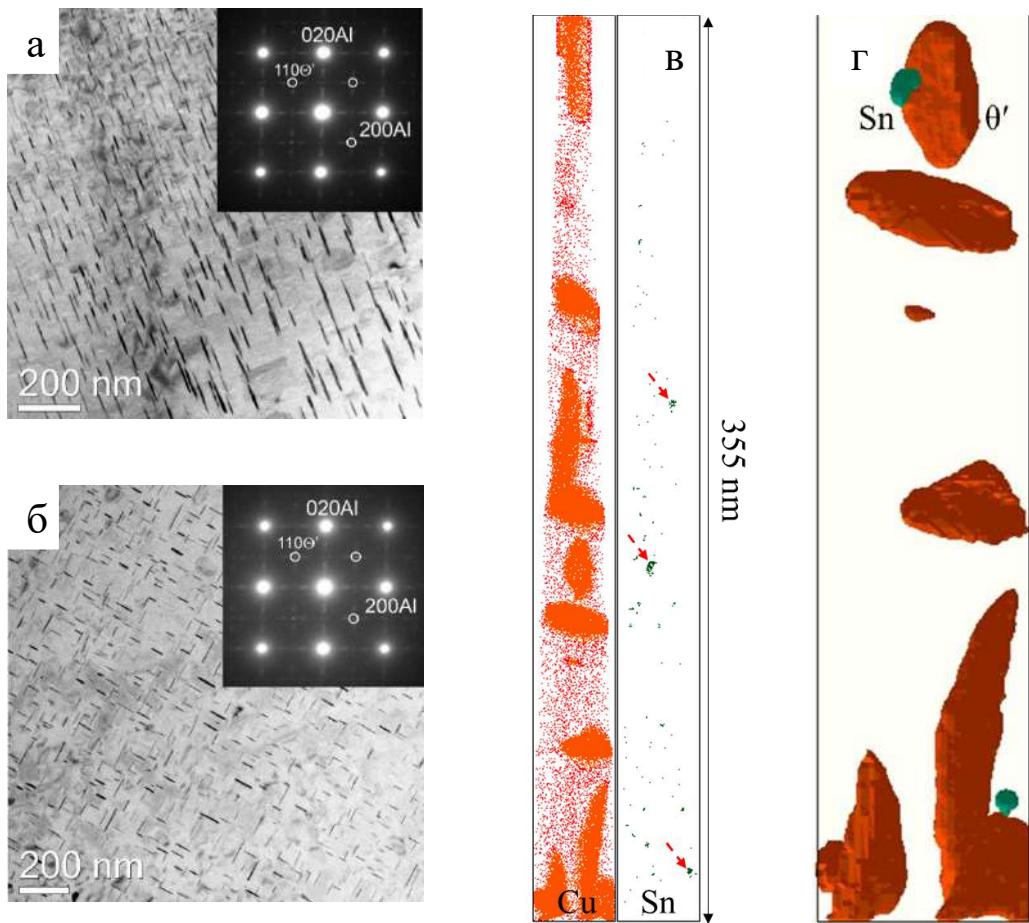


Рис. 4.6. ПЭМ-изображения структуры выделений состаренных на максимальную твёрдость листовых сплавов Al_{3,5}Cu (а) и Al_{3,5}Cu0,1Sn (б), а также атомные карты распределения Cu и Sn, полученные методом АЗТ (в) и трехмерная АЗТ реконструкция тонкой структуры (г) [272].

4.4. Влияние концентрации микродобавки Sn на структуру и физико-механические свойства Al-5Cu сплава.

Для получения 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 о граничных концентрациях легирования малой добавкой легкоплавкого элемента и зависимости эффекта упрочнения от этой концентрации. Для прояснения данных вопросов на примере базового сплава Al-5 масс.% Cu изучено влияние концентрации олова на эффект упрочнения и тонкую структуру. Выбор для изучения именно влияния олова обусловлен более высокой перспективностью данного элемента для промышленного применения. Объектами исследований были 7 сплавов, химический состав которых по данным спектрального анализа (Oxford Instruments)

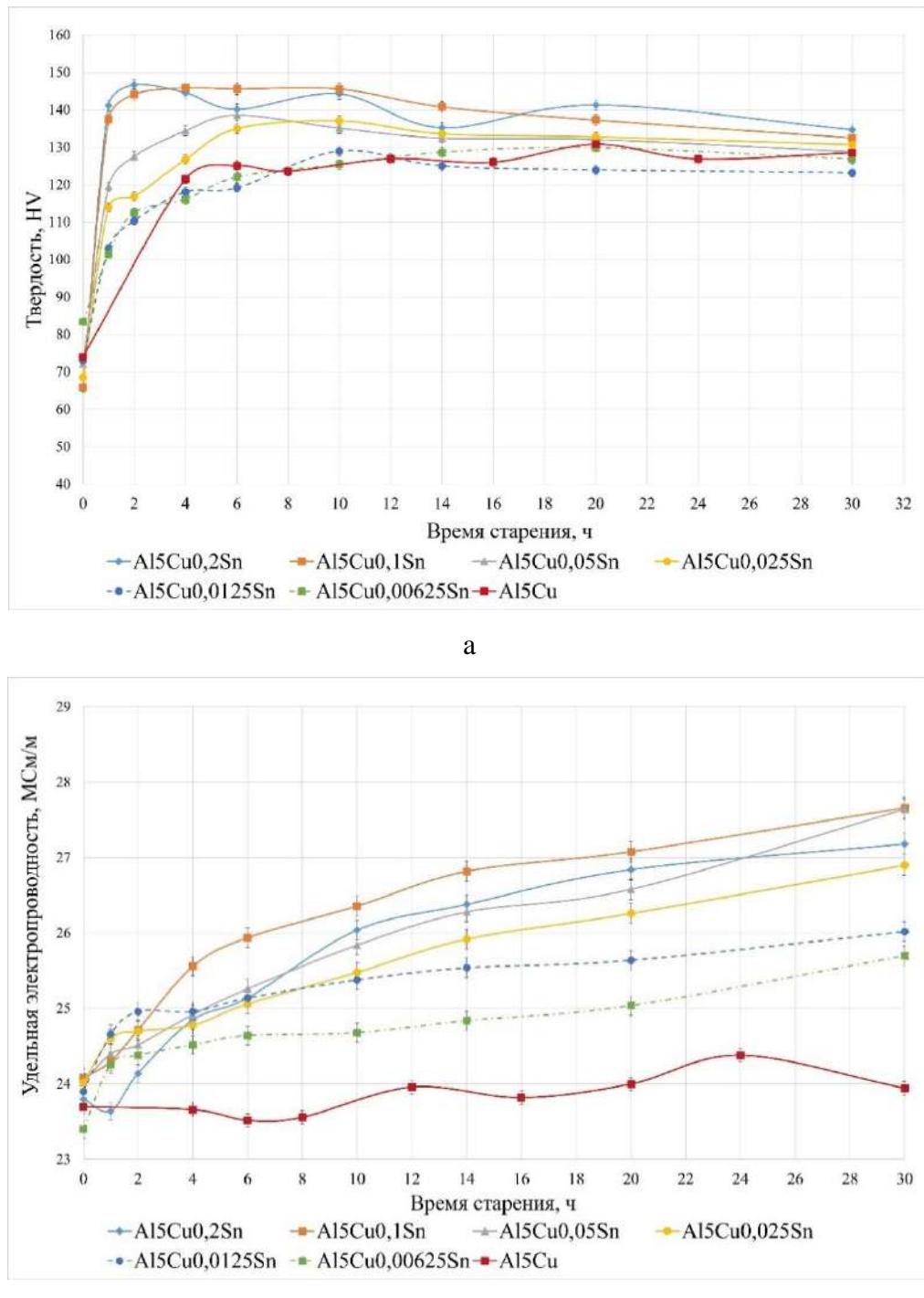
представлен в таблице 4.3. Изучался базовый сплав Al5Cu, а также тройные сплавы с различным содержанием олово. Сплавы с оловом получали путем двукратного разбавления каждого последующего полученного сплава, начиная с того, который содержал максимальное количество малой добавки 0,2 масс.%. Таким образом, получали сплавы с контролируемым содержанием олова вплоть до минимальных концентраций <0,01 %, определение которых экспериментально весьма затруднительно. Сплавы получали в виде плоских слитков, которые подвергались гомогенизационному отжигу при 530 °C/10 ч и последующей горячей прокатке при 400 °C с суммарной степенью обжатия 80 %. Полученные листовые образцы толщиной 2 мм подвергались термообработке на твердый раствор при 530 °C в течение 1 ч с последующей закалкой в воду. Далее полученные образцы подвергались старению при 175 °C в течение различного времени выдержки, для которого производилось измерение твердости и УЭП.

Таблица 4.3. Химический состав экспериментальных сплавов.

№	Обозначение	Фактический химический состав, масс.%		
		Cu	Sn	Fe
1	Al5Cu	4,90	-	<0,01
2	Al5Cu0,2Sn	5,10	0,200	<0,01
3	Al5Cu0,1Sn	4,97	0,100	<0,01
4	Al5Cu0,05Sn	5,18	0,060	<0,01
5	Al5Cu0,025Sn	5,10	0,029	<0,01
6	Al5Cu0,0125Sn	5,20	0,019	<0,01
7	Al5Cu0,00625Sn	5,13	<0,01	<0,01

Из рис. 4.7а можно видеть четкое влияние концентрации малой добавки Sn как на максимальную твердость, так и на кинетику распада (Al). Наибольшая пиковая твердость ~148 HV достигается при старении в течение примерно 2 ч для сплавов Al5Cu0,2Sn и Al5Cu0,1Sn. В последующие 8 ч твердость меняется незначительно и начинает постепенно снижаться после 10-часового старения. После 30 ч отжига твердость падает до 135 HV. Согласно представленным выше результатам растворимость Sn в (Al) в сплавах на основе Al-Si-Cu-Sn составляет около $0,02 \pm 0,01$ ат.% (или $\sim 0,1$ масс.%). Таким образом, по совокупности полученных данных можно заключить, что добавление олова свыше предельной растворимости в (Al) нецелесообразно.

Уменьшение содержания олова до 0,5 и 0,025 масс.% приводит к снижению как максимальной твердости, так и скорости ее достижения. Действительно, как для Al5Cu0,05Sn, так и для Al5Cu0,025Sn пиковая твердость примерно одинаковая (~140 HV) и достигается за 6 ч для сплава Al5Cu0,05Sn и за 10 ч для сплава Al5Cu0,025Sn.



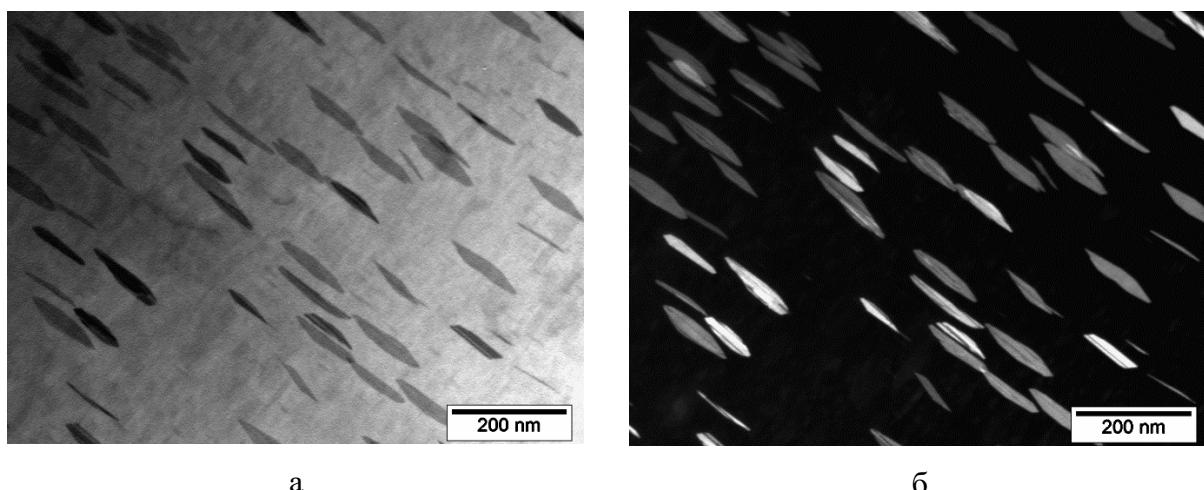
6

Рис.4.7. (а) Кривые твердости по Виккерсу (HV) и (б) удельной электропроводности (УЭП) экспериментальных сплавов, полученных при длительном старении при 175 °C (точка «0» обозначает закаленное состояние).

Сплавы с наименьшим содержанием олова 0,0125 и 0,00625 масс.% не склонны к «сверхупрочнению» в сравнении с базовым бинарным сплавом. Максимальная твердость всех трех сплавов примерно одинаковая и составляет 130 HV. Однако, несмотря на столь незначительное содержание, влияние Sn на кинетику старения все же заметно. Пик твердости достигается через 10 ч для Al5Cu0,0125Sn, через 14 ч для Al5Cu0,00625Sn и через 20 ч для Al5Cu.

Анализ УЭП позволяет оценить как скорость, так и степень распада (Al) (рис. 4.76). Как видно из рис.4.76, скорость увеличения УЭП в начале старения сплавов Al5Cu0,0125Sn и Al5Cu0,00625Sn значительно выше, чем для Al5Cu. При непрерывном отжиге электропроводность обоих сплавов с оловом 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).

ПЭМ-анализ показал (рис.4.8), что структура выделений сплава Al5Cu0,00625Sn практически такая же, как и у базового сплава Al5Cu, не содержащего олова (рис.4.8а, б). Можно наблюдать относительно крупные и редкие выделения со средней длиной 100 нм. Увеличение содержания олова до 0,1 % в сплаве Al5Cu0,1Sn привело к образованию гораздо более дисперсных выделений (длиной до 50-60 нм) с гораздо более высокой плотностью распределения (рис.4.8в,г). Во всех сплавах упрочняющие частицы принадлежат фазе θ' (рис.4.8е). При больших увеличениях (рис.4.8д) можно наблюдать наличие мельчайших округлых частиц (указаны стрелками), образующихся преимущественно по краям некоторых выделений.



а

б

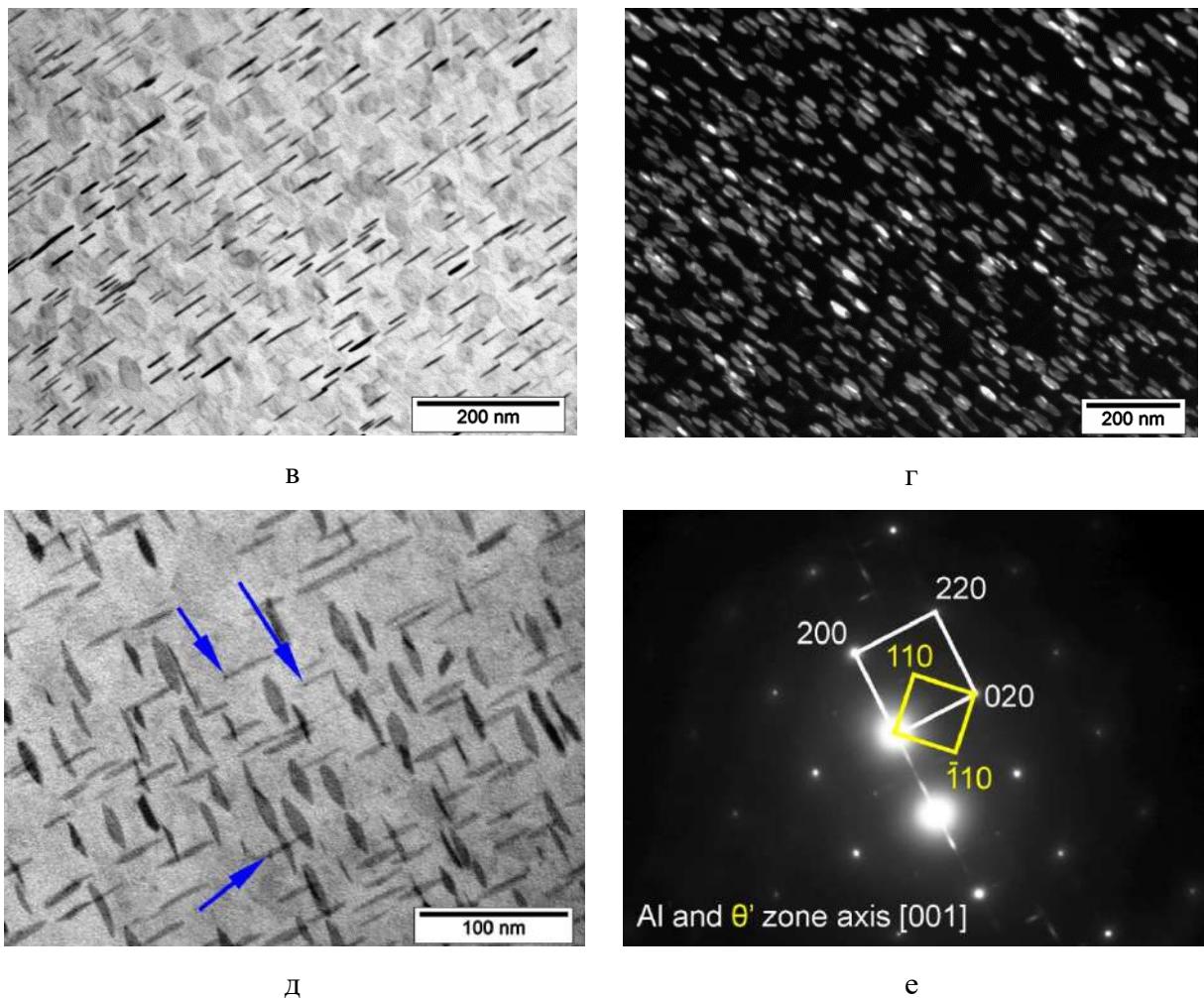


Рис.4.8. ПЭМ-микроструктура экспериментальных сплавов а, б) Al5Cu0,00625Sn и в, г, д, е) Al5Cu0,1Sn в состоянии максимального упрочнения. а, в, д) светлопольные изображения, г) темнопольное изображение, е) дифрактограмма, снятая вдоль оси зоны [001]Al.

Анализ с использованием атомно-зондовой томографии был также использован для количественной оценки структуры выделений (рис.4.9). Аналогично представленным ранее результатам наблюдаются два типа выделений: насыщенные медью (θ' -фаза) и Sn (включения оловосодержащей фазы) (рис.4.9а). Однако плотность распределения выделений θ' -фазы в три раза выше, чем у 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 растворяются в θ' -фазе, демонстрируя растворимость 0,05-0,2 ат.-% при среднем значении 0,1 ат.-% (~0,3 масс.-%) для большинства

выделений (Рис.4.9б). Согласно термодинамическому расчету, произведенному с использованием программы Thermo-Calc, при старении сплава Al5Cu при 175 °C можно ожидать образования около 8 масс.% θ' -фазы. Учитывая, что выявленная средняя растворимость олова в θ' -фазе составляет 0,3 масс.%, а массовая доля самих выделений 0,08, легко рассчитать, что суммарно в выделениях θ' -фазы должно раствориться ~0,024 масс.% Sn. Последний результат показывает, что если растворение атомов олова в частицах упрочняющей фазы действительно оказывает заметное влияние на наблюдаемый эффект упрочнения, то он должен проявляться начиная с содержания олова ~0,024 масс.% в сплаве. Последний вывод находится в хорошем соответствии с полученными экспериментальными данными по изменению твердости в зависимости от состава сплавов (рис. 4.7а).

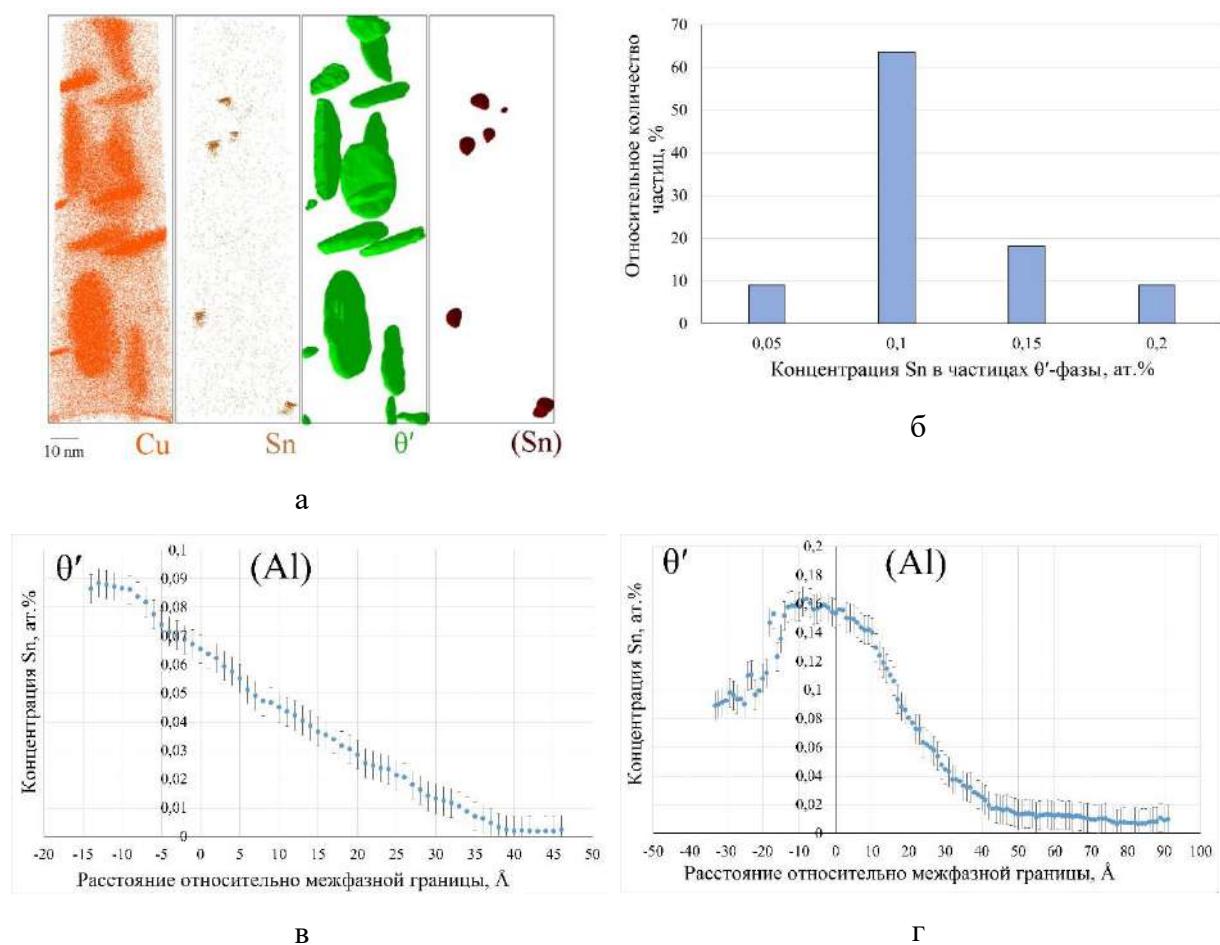


Рис.4.9. Для сплава Al5Cu0,1Sn в состоянии максимального упрочнения после старения при 175 °C (а) атомные карты распределения Cu, Sn и 3D-реконструкция структуры выделений; (б) распределение концентрации Sn в ядре выделений θ' -фазы; (в) концентрация Sn в зависимости от расстояния от когерентной (в) и частично когерентной (г) границ раздела $\theta'/(Al)$.

Анализ возможной сегрегации атомов Sn на когерентной и частично когерентной границе раздела $\theta'/(Al)$ проводился с использованием метода проксиграмм (рис.4.9в,г). Видно отсутствие сегрегации атомов олова на когерентных границах раздела (рис.4.9в) и незначительная сегрегация на частично когерентной границе (рис.4.9г). Согласно результатам, представленным в Главе 1, снижение межфазной энергии, вызванное такой сегрегацией Sn, не обеспечивает наблюдаемой глубокой модификации структуры выделений.

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что явление модификации структуры продуктов старения при введении малой добавки Sn в сплавах Al-Cu возможно как в результате формирования подложек, состоящих из выделений легкоплавкой фазы, так и независимо от них с формированием частиц θ' -фазы, насыщенных оловом.

4.5. Совместное влияние добавок Sn и Mn на структуру и физико-механические свойства Al-Cu сплава.

Содержание Mn в сплаве 2219 ограничено 0,2-0,4 масс. %. Более высокое содержание Mn приводит к образованию большей доли медьсодержащих дисперсионных фаз (Al₂₀Cu₂Mn₃), которые, в свою очередь, снижают концентрацию меди в твердом растворе (Al). Результатом этого уменьшения является меньшее количество выделений θ' -фазы при старении и, следовательно, более низкое упрочнение. Однако из-за эффекта повышения упрочнения при введении малой добавки легкоплавких элементов концентрация Mn в сплавах типа 2219 может быть существенно увеличена, а концентрация меди уменьшена.

Исходя из вышесказанного, основной целью данной части работы был анализ влияния добавки Sn на фазовый состав, структуру выделений и механические свойства нового модельного сплава на основе Al-Cu-Mn с более высоким содержанием Mn и меньшим содержанием Cu по сравнению с таковыми для промышленных сплавов типа 2219. Результаты данной части исследований подробно описаны в работе [274].

Объектами исследований были два сплава, химические составы которых представлены в таблице 4.4. Концентрация марганца выбрана вблизи предельно допустимой для получения пересыщенного твердого раствора при стандартных условиях охлаждения и кристаллизации слитков в промышленном производстве. Содержание меди напротив снижено примерно в полтора раза по сравнению с высокопрочными промышленными сплавами типа 2219.

Таблица 4.4. Номинальный и фактический химический состав экспериментальных сплавов [274].

Сплав	Номинальный/фактический состав, масс.%				
	Al	Cu	Mn	Fe	Sn
Al4Cu1,5Mn	Баланс	4,0/4,11	1,5/1,35	0/0,04	0/-
Al4Cu1,5Mn0,1Sn	Баланс	4,0/4,14	1,5/1,40	0/0,09	0,1/0,12

4.5.1. Теоретический анализ фазовых равновесий.

Результаты расчета фрагмента тройной системы Al4Cu-Mn для анализа равновесного фазового состава, выполненного в работе [274], представлены на рис.4.10а. Видно, что при концентрации марганца 1,5 масс.% модельный сплав Al4Cu1,5Mn попадает на границу областей первичной кристаллизации твердого раствора (Al) и бинарного соединения Al₆Mn, т.е. процесс равновесной кристаллизации сплава должен начинаться с бинарной эвтектической реакции (Al)+Al₆Mn. Равновесная кристаллизация продолжается перитектической реакцией L+Al₆Mn→Al₂₀Cu₂Mn+(Al), приводящей к образованию тройного соединения Al₂₀Cu₂Mn. Затвердевание заканчивается в бинарной фазовой области Al₂₀Cu₂Mn+(Al). Однако хорошо известно [164], что при кристаллизации в (Al) может растворяться до 2 масс.% марганца, поскольку в реальных условиях кристаллизация протекает по метастабильному варианту. В связи с последним фактом в работе [274] равновесный политермический разрез был пересчитан на метастабильные условия, при этом также учитывалось влияние добавки олова (рис. 4.10б). Для достижения метастабильного равновесия в программе было задано полное растворение марганца в алюминии и, следовательно, в изучаемом сплаве Al4Cu1,5Mn исключалось образование в процессе кристаллизации марганецсодержащих фаз. Видно, что в этом случае четверная система Al4Cu1,5Mn-Sn выглядит как тройная Al-Cu-Sn (рис.4.1б). Для сплавов, содержащих до 0,5 масс.% Sn, можно ожидать повторное появления насыщенной оловом жидкой фазы после затвердевания. Полная кристаллизация заканчивается при температуре 230 °C, что немного ниже температуры плавления олова. Следует отметить, что, как уже неоднократно подчеркивалось выше, полученные расчетные данные о предельной растворимости олова в (Al) явно завышены. Действительно, согласно представленным выше результатам растворимость Sn в (Al) в тройной системе Al-Si-Cu составляет около 0,02±0,01 ат.%, что хорошо согласуется с более ранними данными [104], согласно которым предельная растворимость олова в (Al) в бинарной системе Al-Sn составляет 0,026 ат.% или 0,11 масс.%.

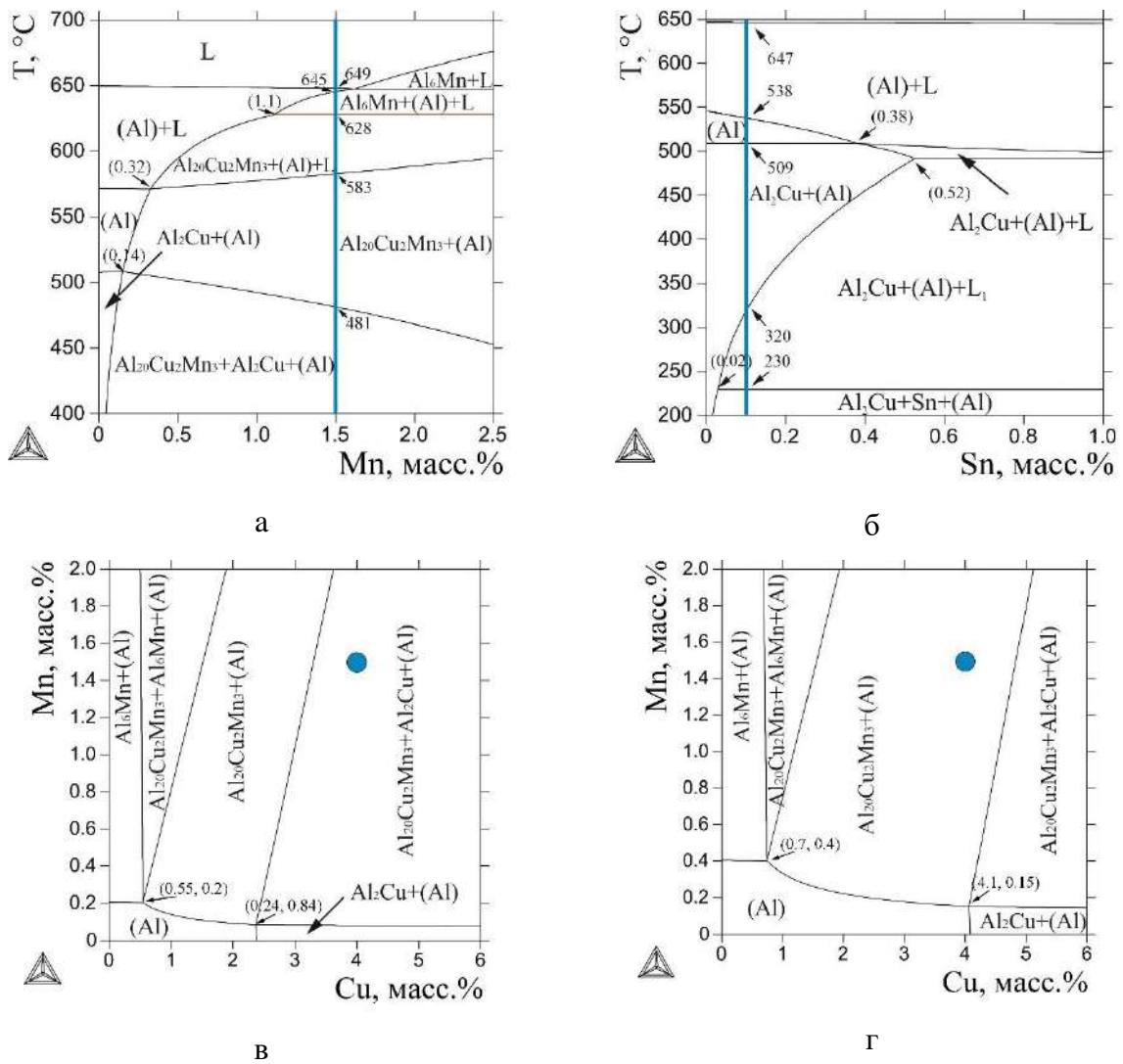


Рис.4.10. (а) Равновесный политеческий размер системы Al-4Cu-Mn; (б) политеческий разрез метастабильной системы Al-4Cu-1,5Mn-Sn. Вертикальные линии соответствуют составу сплавов: а) Al₄Cu1,5Mn и б) Al₄Cu1,5Mn0,1Sn. Основные температуры фазовых превращений сплавов указаны стрелками вдоль вертикальных линий, а составы (масс. %) в некоторых точках на диаграмме указаны в скобках. Равновесные изотермические разрезы системы Al-Cu-Mn рассчитаны при (в) 450 °C и (г) 510 °C. Химический состав сплава Al₄Cu1,5Mn обозначен кружком [274].

После кристаллизации алюминиевый твердый раствор оказывается пересыщен марганцем, и дальнейший высокотемпературный отжиг должен привести к распаду (Al) с образованием Mn-содержащих дисперсоидов. На рис. 4.10в и г показаны два изотермических разреза системы Al-Cu-Mn для 450 и 510 °C [274]. Более низкая температура является максимально рекомендуемой для получения относительно дисперсных Mn-содержащих дисперсоидов, а более высокая температура обеспечивает полное растворение меди в (Al) для изучаемого сплава. Действительно, как видно из

рис.4.10в, сплав Al4Cu1,5Mn (состав обозначен кружком) находится в тройной фазовой области (Al)+T(Al₂₀Cu₂Mn₃)+Al₂Cu при 450 °C. При более высокой температуре (510 °C) можно ожидать полное растворение Al₂Cu в (Al). Фазовая область (Al)+T(Al₂₀Cu₂Mn₃) существенно расширяется, и состав сплава попадает в нее. Хотя более высокая температура обеспечивает полное растворение Cu в алюминиевой матрице, что, в свою очередь, должно привести к более высокому дисперсионному упрочнению при старении, это также должно привести к огрублению Mn-содержащих дисперсоидов.

Другие расчетные данные, полученные с помощью Thermo-Calc (таблица 4.5), позволяют количественно оценить химический состав твердого раствора (Al), а также долю фаз Al₂₀Cu₂Mn₃ и Al₂Cu, находящихся в равновесии, в зависимости от химического состава Al-Cu-Mn сплавов [274]. Анализ проводился для двух разных содержаний Mn: 0,2 и 1,5 масс.%, и Cu: 4 и 6 масс.%, при 450, 510 и 540 °C. Нижняя температура 450 °C соответствует верхнему рекомендуемому пределу температуры отжига для образования относительно дисперсных частиц фазы Al₂₀Cu₂Mn, а более высокие температуры 510 и 540 °C используются для обработки на твердый раствор для полного растворения меди. Видно, что количество фазы Al₂₀Cu₂Mn₃ определяется содержанием марганца в сплаве и слабо зависит от температуры. Действительно, при обоих содержаниях меди доля фазы Al₂₀Cu₂Mn₃ варьируется от 0,6 до 7,2 % при 450 °C и от 0,04 до 6,65 % при 540 °C при содержании Mn в сплаве от 0,2 до 1,5 масс.%. Однако содержание меди в сплавах определяет содержание остаточной доли фазы Al₂Cu и состав твердого раствора (Al). Например, в сплаве, содержащем 6,0 % Cu, при 450 °C остаточная доля фазы Al₂Cu, которая не может быть растворена в (Al), варьируется от 7,0 до 5,3 % при содержании Mn от 0,2 до 1,5 масс.%, а повышение температуры до 540 °C снижает данный показатель до 1,5 масс.% при 0,2 масс.% Mn и до 0,7 масс.% при 1,5 масс.% Mn. Увеличение содержания Mn приводит к уменьшению доли нерастворимой Al₂Cu фазы за счет образования фазы Al₂₀Cu₂Mn. Уменьшение содержания меди в сплаве до 4 % приводит к соответствующему снижению доли остаточной нерастворимой Al₂Cu фазы. Например, остаточная доля составляет 3,1 % при 450 °C при содержании Mn 0,2 % и снижается до 1,4 % при содержании Mn 1,5 %. При температуре выше 510 °C медь полностью растворяется в алюминии независимо от содержания марганца в сплавах на базе Al- 4 % Cu.

Фактический состав алюминиевого твердого раствора существенно меняется в зависимости от температуры и содержания марганца. Следует отметить, что фактический состав (Al) после высокотемпературной обработки на твердый раствор в основном определяет ожидаемый эффект дисперсионного твердения при старении. Для сплавов типа 2219 (на основе Al-6 мас.% Cu-0,2 мас.% Mn) из-за избытка меди реальный состав (Al)

определяется температурой, а увеличение содержания марганца до 1,5 % на него влияет слабо (таблица 4.5). При температуре обработки на твердый раствор (540°C) концентрация Cu в (Al) достигает около 5,3 %, что близко к пределу растворимости меди в алюминии. Уменьшение содержания меди до 4 % делает реальный состав (Al) весьма чувствительным к содержанию марганца. Действительно, как видно из таблицы 4.5, растворимость меди в (Al) при более низкой температуре (450°C) одинакова для всех сплавов, тогда как при повышении температуры до 510°C обнаружаются некоторые различия в зависимости от содержания Mn. При минимальном содержании Mn 0,2 % видно, что почти вся содержащаяся в сплаве медь ($\sim 4\%$) растворяется в (Al), а при 1,5 % Mn растворимость меди снижается до $\sim 3,2\%$.

Таблица 4.5. Расчетный состав алюминиевого твердого раствора (Al), а также массовой доли фаз, находящихся в равновесии с (Al), в зависимости от температуры отжига и состава сплавов Al-Cu-Mn [274].

Содержание элементов в сплавах Al-Cu-Mn, масс.%		Температура отжига, $^{\circ}\text{C}$	Состав (Al), масс.%		Доля фаз, находящихся в равновесии с (Al), масс.%	
Cu	Mn		Cu	Mn	$\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$	Al_2Cu
6	0,2	450	2,4	0,08	0,6	7,0
		510	4,1	0,15	0,28	4,0
		540	5,3	0,19	0,04	1,5
	1,5	450	2,4	0,08	7,2	5,3
		510	4,1	0,15	6,9	2,4
		540	5,3	0,19	6,65	0,7
4	0,2	450	2,4	0,08	0,6	3,1
		510	4,0	0,15	0,24	-
	1,5	450	2,4	0,08	7,2	1,4
		510	3,2	0,17	6,75	-

Наконец, состав (Al) после обработки на твердый раствор определяет количество упрочняющей метастабильной θ' -фазы. Ожидаемую массовую долю упрочняющей θ' -фазы при температуре старения также рассчитывали с помощью программы Thermo-Calc. Для достижения метастабильного равновесия в программе было задано образование θ' -фазы (которая включена в использованную термодинамическую базу данных TCAL4) вместо

стабильной θ -фазы. На рис.4.11 [274] показано ожидаемое содержание стабильной фазы $\text{Al}_2\text{Cu}(\theta)$ и метастабильной θ' при возможной температуре старения 175 °С для различных составов твердого раствора алюминия. Видно, что доля метастабильной фазы всегда меньше при одинаковом содержании меди. Для сплава типа 2219 после высокотемпературной обработки на твердый раствор с последующим старением при 175 °С можно ожидать образования около 9 масс. % метастабильной θ' -фазы. Для модельного сплава $\text{Al}_4\text{Cu}1,5\text{Mn}$ можно ожидать образования от 3,7 до 5,2 % метастабильной фазы (в зависимости от фактического состава (Al)), что значительно ниже, чем для промышленного сплава. Напротив, доля дисперсoidов фазы $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}$ в новом сплаве, содержащем 1,5 масс.% Mn, значительно выше (см. таблица 4.5) по сравнению с промышленным сплавом 2219 (Al-6 мас.% Cu-0,2 мас.% Mn).

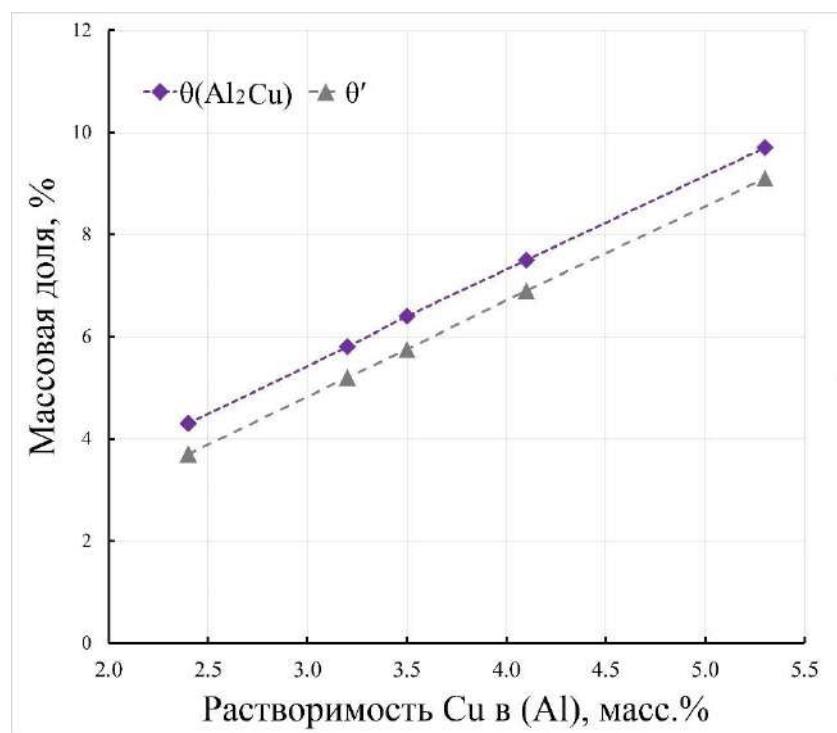


Рис.4.11. Расчетная массовая доля стабильной $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ и метастабильной θ' фазы при 175 °С в зависимости от состава (Al) [274].

4.5.2. Анализ микроструктуры литьих и гомогенизированных сплавов.

Детальные исследования структуры модельных сплавов произведены в [274]. Основной структурной составляющей как для базового сплава $\text{Al}_4\text{Cu}1,5\text{Mn}$, так и с добавкой олова $\text{Al}_4\text{Cu}1,5\text{Mn}0,1\text{Sn}$ являются эвтектические колонии, образованные медьсодержащей фазой рис. 4.12а, б. Большая часть марганца растворена в алюминиевой

матрице. Однако выявляются также участки, соответствующие редким включениям Mn-содержащего соединения (рис. 4.12в). При большем увеличении в структуре сплава Al4Cu1,5Mn0,1Sn явно обнаруживаются отдельные включения Sn в составе эвтектики на базе Al₂Cu фазы (рис. 4.12б и в). Описанная структура, содержащая высокую долю хрупкой неравновесной фазы θ (Al₂Cu), непригодна для деформирования, поэтому экспериментальные сплавы требуют гомогенизационного отжига. Кроме того, в процессе высокотемпературного отжига следует ожидать образование дисперсоидов фазы Al₂₀Cu₂Mn₃. Влияние отжига на структуру было исследовано как для 450 °C, так и 510 °C.

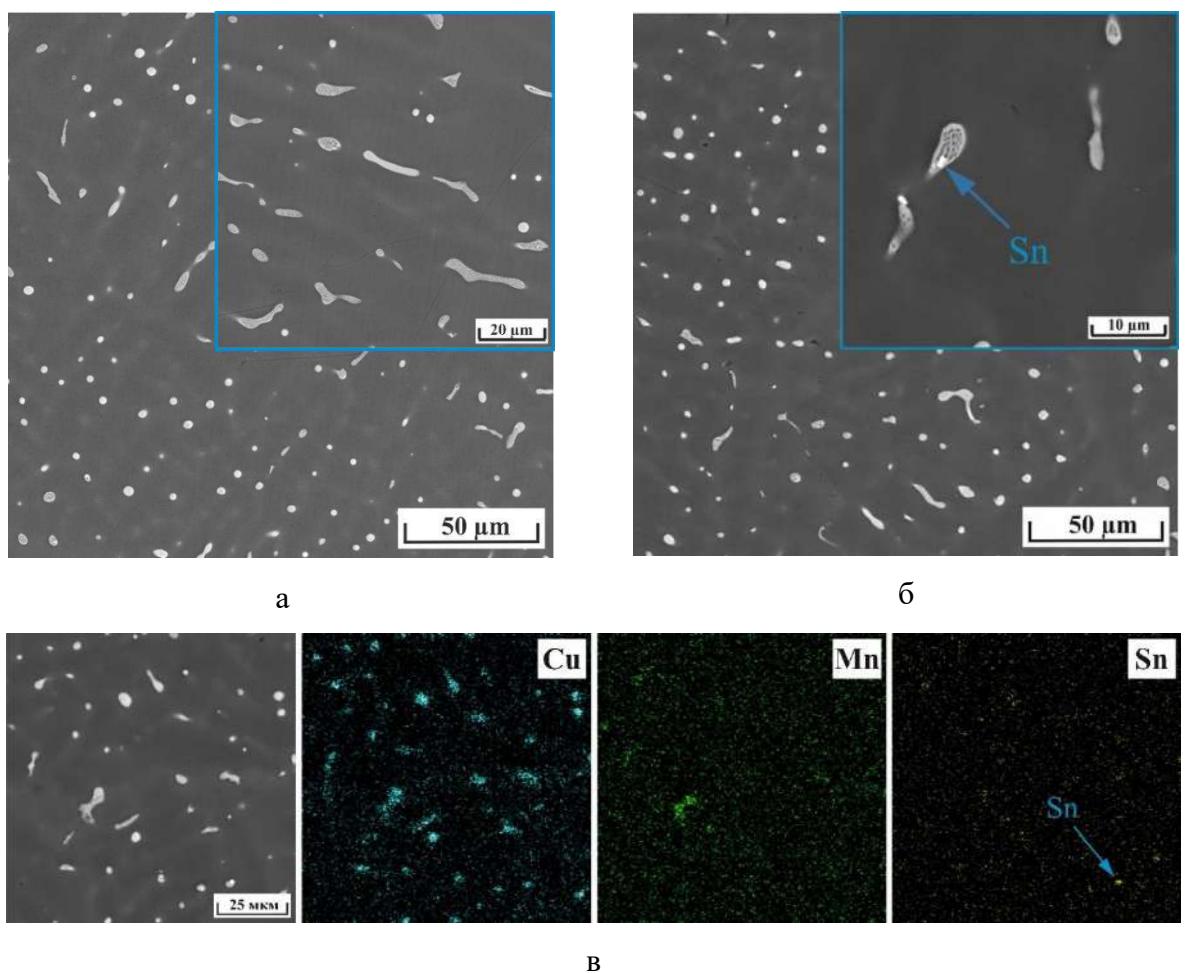


Рис.4.12. Литая структура сплавов Al4Cu1,5Mn (а) и Al4Cu1,5Mn0,1Sn (б) и поатомное картирование (в), полученное для выбранной области (крайний левый рисунок) для сплава Al4Cu1,5Mn0,1Sn [274].

Анализ показал, что нерастворенные включения эвтектической фазы θ (Al₂Cu) с морфологией, в значительной степени унаследованной из литой структуры, все еще могут наблюдаться в большом количестве в обоих сплавах после отжига при 450 °C (рис. 4.13а и в). Кроме того, можно наблюдать интенсивное образование большого количества Mn-

содержащих дисперсионных, фактически покрывающих все тело зерна. Интересно отметить, что в некоторых локальных местах внутри зерен обоих сплавов имеются области прерывистого распада (ПР), где плотность распределения дисперсионных значительно ниже, а их линейный размер значительно больше (до нескольких микрон). Образование таких областей можно объяснить локальным перераспределением атомов Mn. Так, выделение дисперсионных по границам зерен (отмечено стрелками на рис. 4.13б, г) приводит к уменьшению концентрации Mn в приграничной области. В результате в приграничных областях можно наблюдать образование более крупных дисперсионных с меньшей плотностью распределения. Похоже, что именно так обстоит дело со структурой, представленной в качестве примера на рис. 4.13б. Другая причина этого эффекта может быть связана с естественным распределением растворенных атомов Mn в (Al) в процессе кристаллизации сплава.

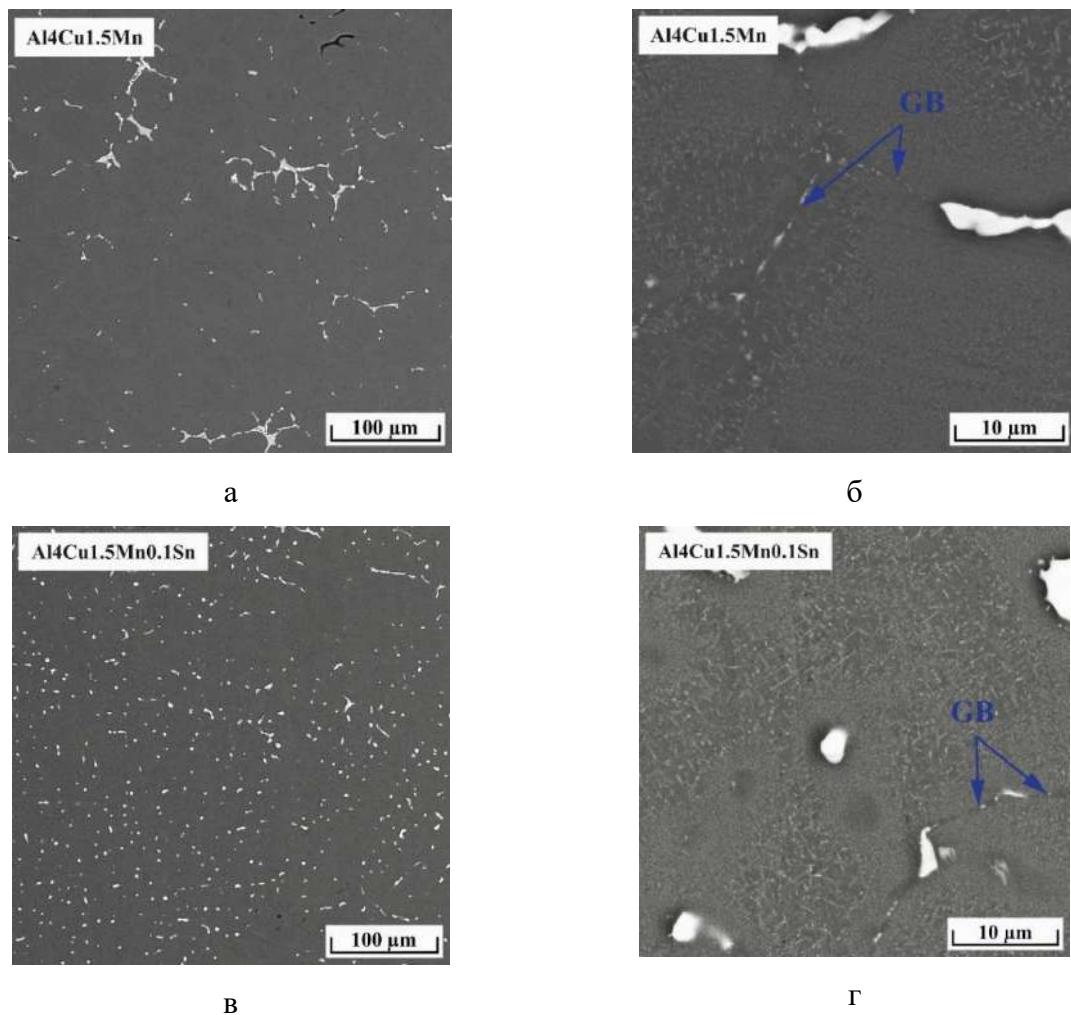


Рис.4.13. Микроструктура сплавов Al4Cu1,5Mn (а, б) и Al4Cu1,5Mn0,1Sn (в, г) после отжига при 450 °C в течение 10 ч. GB обозначает границы зерен [274].

Повышение температуры отжига до 510 °С приводит к значительно более полному растворению неравновесной эвтектической фазы (рис.4.14а и в). Большинство из наблюдаемых после отжига избыточных фаз нерастворимы по своей природе, так как они состоят из Mn и образуются при кристаллизации сплава. Структура дисперсионов становится явно более грубой (рис.4.14б), что особенно хорошо заметно в упомянутых выше областях прерывистого распада. Однако для Sn-содержащего сплава структура дисперсионов, особенно в областях ПР (рис.4.14г), кажется более дисперсной, чем для сплава без Sn.

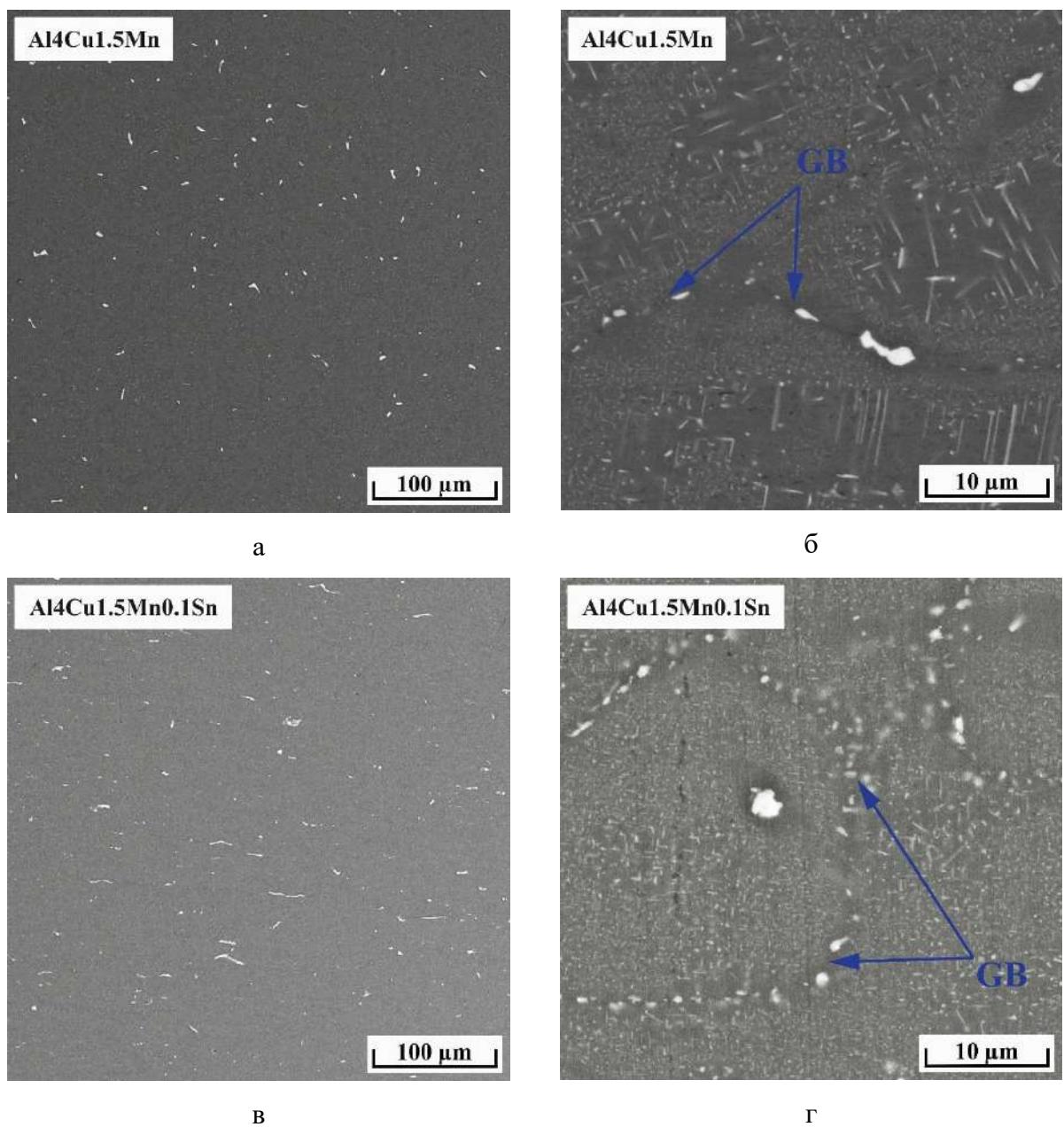
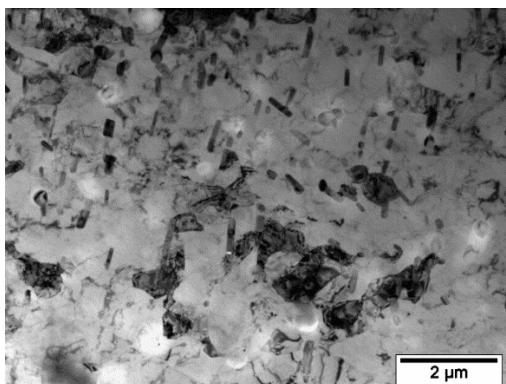


Рис.4.14. Микроструктура сплавов Al4Cu1,5Mn (а, б) и Al4Cu1,5Mn0,1Sn (в, г) после отжига при 510 °С в течение 10 ч. GB обозначает границы зерен [274].

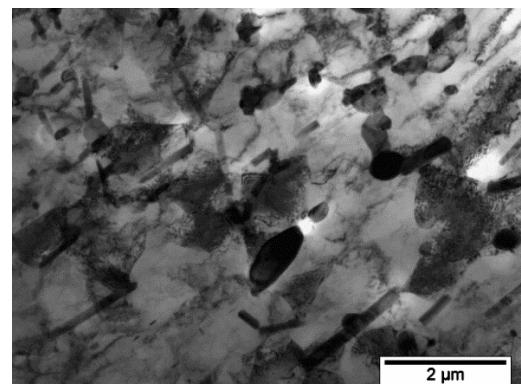
4.5.3. Структура после прокатки и обработки на твердый раствор.

При деформационной обработке экспериментальные сплавы продемонстрировали высокую технологичность, выражющуюся в отсутствии поверхностных дефектов и характерных краевых трещин в полученном листовом прокате. Структура деформированных сплавов существенно не отличается. Следует отметить, что горячая деформация модельных сплавов значительно улучшила морфологию дисперсоидов, средняя длина которых составила 500 нм, при гораздо более равномерном распределении в сравнении с литым состоянием (рис.4.15а и б). Некоторые из дисперсоидов могут быть обнаружены на границах зерен и субзерен, что подтверждает их способность к закреплению границ (пиннинг-эффект) (рис. 4.15в), а полученные дифрактограммы убедительно доказывают принадлежность дисперсоидов к фазе $Al_{20}Cu_2Mn_3$ [275].

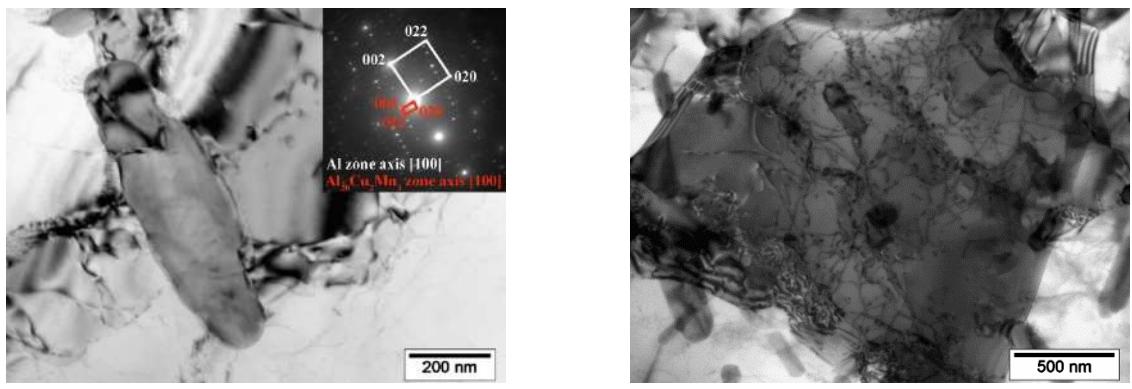
Структура экспериментальных сплавов после закалки также не отличается (рис.4.16). Границы зерен и субзерен больше не наблюдаются, что свидетельствует об интенсивном росте зерен из-за далеко зашедших процессов рекристаллизации. Внутри зерен наблюдаются два типа локального распределения дисперсоидов фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$ (рис.4.16а). Области, где дисперсоиды значительно мельче и их плотность распределения выше чередуются с областями, содержащими гораздо более крупные дисперсоиды с низкой плотностью распределения. Однако областей второго типа гораздо меньше; и они наследуются из литой структуры.



а



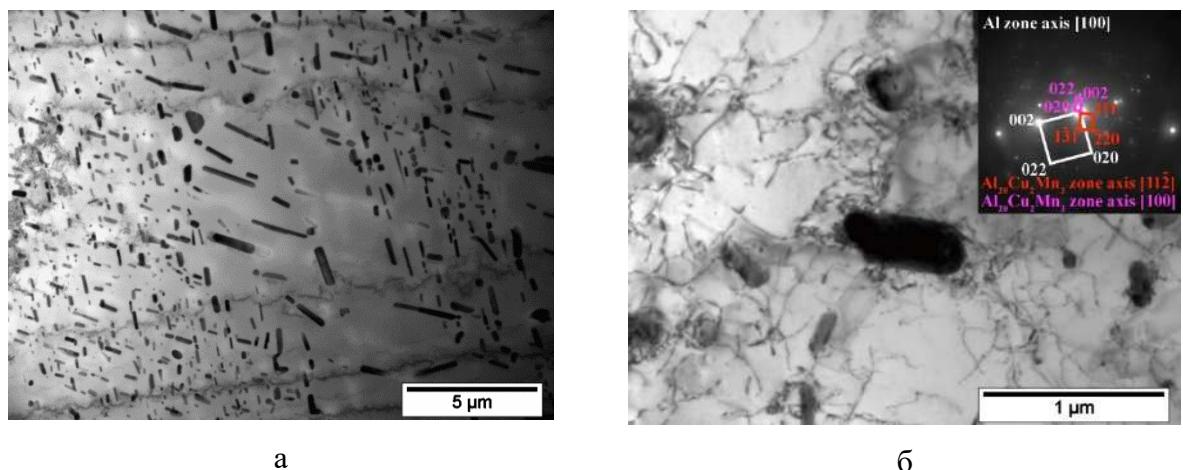
б



В

Г

Рис.4.15. ПЭМ-структура сплава Al4Cu1.5Mn0.1Sn после горячей прокатки с обжатием 80%. (а и б) общий вид; (в и г) изображения с большим увеличением, показывающие границы субзерен, расположение дисперсионных частиц $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ и локальную дислокационную структуру; (в) также содержит электронограмму, снятую вдоль оси зоны [100]Al [274].



а

б

Рис.4.16. ПЭМ-структура сплава Al4Cu1.5Mn0.1Sn (а и б) после горячей прокатки при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующим отжигом при $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч и закалкой в воду при комнатной температуре ($\sim 23\text{ }^{\circ}\text{C}$) [274].

4.5.4. Изменение твердости и удельной электропроводности при старении.

Анализ склонности к упрочнению при старении проводился в работе [274] как для литых, так и деформированных сплавов. Для отливок рассматривались два температурных режима обработки на твердый раствор – 450 и $510\text{ }^{\circ}\text{C}$. Данные по изменению твердости и удельной электропроводности (УЭП) при старении при $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ для отливок, предварительно подвернутых отжигу при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующей закалкой в воду, представлены на рис.4.17. Можно отметить, что отжиг с последующей закалкой приводит к некоторому увеличению

твердости сплавов по сравнению с литым состоянием (~ 66 HV против ~ 77 HV), при этом существенно увеличивается электропроводность (14 против 25 МС/м). Данный результат является следствием распада твердого раствора (Al) с образованием дисперсионных фаз $Al_{20}Cu_2Mn_3$ в обоих сплавах. Таким образом, если влияние высокой доли марганецсодержащих дисперсионных фаз на твердость можно сказать умеренное (упрочнение составило ~ 17 % в сравнении с литым состоянием, при этом необходимо учитывать и влияние растворенных в ходе отжига атомов Cu в (Al)), то влияние растворенных атомов марганца на электропроводность огромно и является одним из наиболее сильнейших в сравнении с другими легирующими добавками в алюминиевых сплавах [252, 275]. Дальнейшее старение при 175 $^{\circ}$ C оказывает очень незначительное влияние на твердость базового сплава без олова в течение всего времени проведенного эксперимента, при этом после 6 ч старения можно наблюдать умеренное повышение твердости для оловосодержащего сплава. Действительно, можно наблюдать увеличение твердости на ~ 13 %, которая достигает ~ 85 HV за 15 ч. Наблюдаемый относительно слабый эффект дисперсионного твердения может быть объяснен недостаточным насыщением алюминиевой матрицы медью из-за недостаточно высокой температуры обработки на твердый раствор. Следует также отметить, что электропроводность сплава (рис.4.17б), содержащего олово, несколько выше, чем у сплава, не содержащего олова, что является прямым результатом более высокой степени распада (Al).

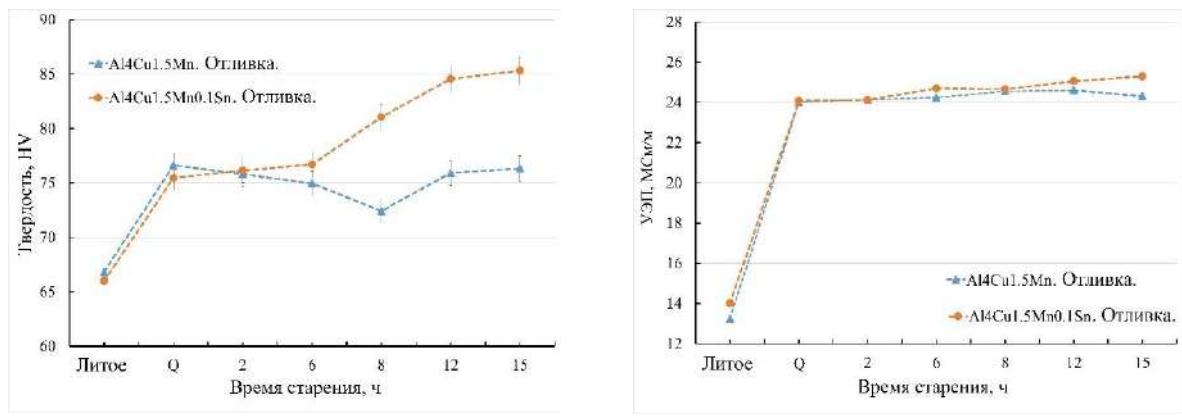


Рис.4.17. Зависимость твердости (а) и удельной электропроводности (б) от времени старения при 175 $^{\circ}$ C отливок, отожженных при 450 $^{\circ}$ C и закаленных в воду (Q- состояние после закалки) [274].

Увеличение температуры обработки на твердый раствор до 510 $^{\circ}$ C существенно увеличивает эффект дисперсионного твердения оловосодержащего сплава как в литом, так

и в деформированном состоянии (рис.4.18а). Напротив, закалка с последующим старением при 175 °C литого сплава, не содержащего олова, незначительно влияет на его твердость. После деформации и закалки твердость сплавов оказывается ниже, чем у отливок. Старение отливок оловосодержащего сплава приводит к ускоренному увеличению твердости, которая быстро достигает максимального значения около 110-115 HV за 6-8 ч и затем практически не изменяется в течение всего остального рассмотренного времени старения. Таким образом, твердость сплава, содержащего олово, оказывается примерно на 43 % выше, чем твердость сплава, не содержащего олово. УЭП оловосодержащего сплава также заметно выше за счет более глубокого и полного распада (Al) (рис.4.18б).

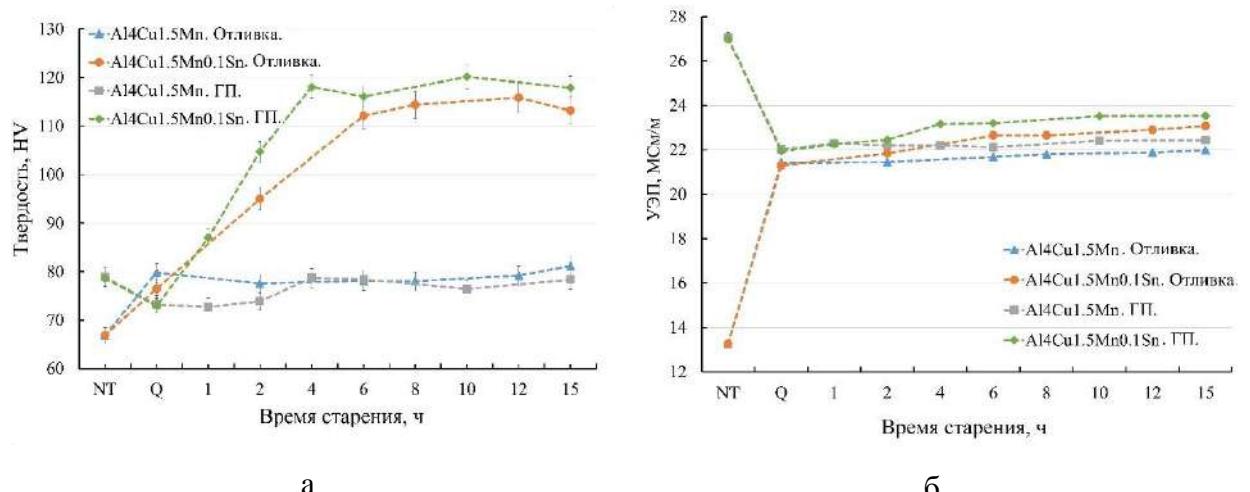


Рис.4.18. Зависимость твердости (а) и удельной электропроводности (б) от времени старения (при 175 °C) экспериментальных сплавов, полученных в виде отливок или деформированных листов (состояние NT), подвергнутых в дальнейшем отжигу при 510 °C в течение 1 ч с последующей закалкой в воду (обозначено Q) [274].

Горячая прокатка несколько повышает твердость сплавов по сравнению с литым состоянием (рис.4.18а) и приближает ее к твердости закаленных отливок. Однако, дальнейшая обработка на твердый раствор приводит к падению твердости обоих деформированных сплавов до значения ниже твердости закаленного недеформированного сплава. Дальнейшее старение деформированного и закаленного оловосодержащего сплава приводит к еще более ускоренному увеличению твердости по сравнению с отливкой. Несколько более высокий пик твердости (120 HV) достигается за 3 ч старения и затем остается практически неизменным. УЭП (рис.4.18б) сплава в этом состоянии выше по сравнению с остальными состояниями, что свидетельствует о более высокой степени распада (Al) с сопутствующим образованием нановыделений.

4.5.5. Испытания на растяжение.

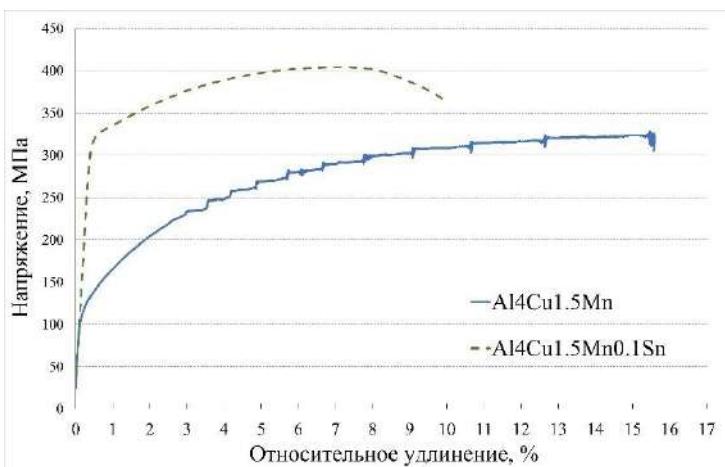


Рис.4.19. Типичные диаграммы растяжения горячекатанных листов толщиной 2 мм сплавов Al4Cu1,5Mn и Al4Cu1,5Mn0,1Sn после упрочняющей термической обработки на максимальную твердость. Образцы старились при 175 °C в течение 3 ч для сплава Al4Cu1,5Mn0,1Sn и 10 ч для сплава без олова [274].

Механические свойства изучаемых сплавов Al4Cu1,5Mn и Al4Cu1,5Mn0,1Sn были также определены в работе [274] при испытаниях на одноосное растяжение. Анализ проведен для горячекатанных листов в состоянии максимального упрочнения после старения. Типичная картина полученных исходных кривых растяжения сплавов представлена на рис.4.19. Полученные по результатам серии испытаний данные по прочности и относительному удлинению представлены в виде гистограммы на рис.4.20 в сравнении с литературными данными для промышленного сплава 2219. Из полученных результатов следует, что хотя предел прочности оловосодержащего сплава выше, чем у сплава без олова примерно на 27 % (402 МПа против 317 МПа), разница в пределе текучести огромна: 323 МПа против 122 МПа, т. е. более чем в 2,5 раза.

Следует отметить, что хотя удлинение сплава, содержащего олово, меньше по сравнению со сплавом, не содержащим олова (17,2 % против 9,7 %), оно все же достаточно велико для того, чтобы считать материал пластичным. Наблюданное уменьшение удлинения связано с естественным снижением пластичности с увеличением прочности и не должно рассматриваться как отрицательный эффект от добавления олова. Действительно, сравнительный анализ поверхностей излома сплавов не выявил принципиальных различий между ними (рис.4.21). Картинны изломов обоих сплавов имеют вязкий, пластичный характер с мелкими ямочками, размер которых составляет около 2-4 мкм. Никаких следов

межзеренного разрушения или образования оксидных пленок вследствие локального оплавления олова не наблюдается.

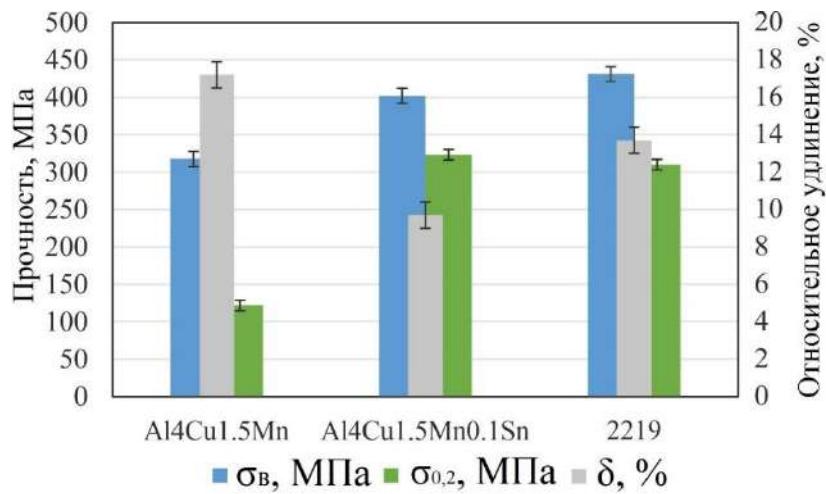


Рис.4.20. Механические свойства горячекатаных листов экспериментальных сплавов в состоянии максимального упрочнения после старения в сравнении с данными для сплава 2219 (T6). Образцы старились при 175 °C в течение 3 ч для сплава Al4Cu1,5Mn0,1Sn и 10 ч для сплава без олова [274].

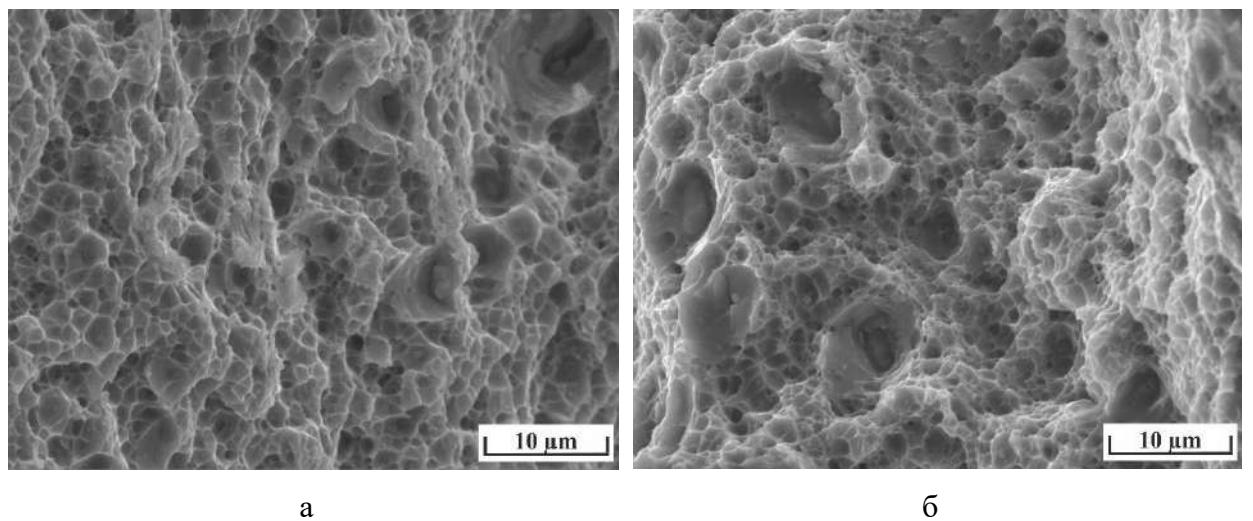


Рис.4.21. Поверхности излома горячекатаных листов экспериментальных сплавов в состоянии максимального упрочнения после испытания на растяжение: (а) Al4Cu1,5Mn; (б) Al4Cu1,5Mn0,1Sn [274].

4.5.6. Анализ тонкой структуры после старения.

ПЭМ-изображения структуры горячекатаных сплавов в состоянии максимального упрочнения после старения (рис. 4.22) убедительно иллюстрируют разницу в твердости

(рис. 4.18а) и прочности (рис. 4.19 и 4.20), наблюдаемую между сплавами Al4Cu1,5Mn и Al4Cu1,5Mn0,1Sn. Для сплава без олова (рис. 4.22а и в) в пространстве между относительно крупными дисперсоидами $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ можно наблюдать образование редких пластинчатых выделений со средней длиной 70-80 нм и толщиной 7-9 нм. Полученные данные подтверждают низкую склонность базового сплава к дисперсионному твердению. Интересно отметить, что если бинарный сплав Al3,5Cu, не содержащий олова, демонстрирует умеренную тенденцию к дисперсионному твердению при старении (тврдость увеличивается до ~ 105 HV) [272], то тройной сплав Al4Cu1,5Mn, не содержащий олова, при этом обладающий примерно равным содержанием меди в (Al), абсолютно не проявляет склонности к дисперсионному твердению. Предположительно, последний факт связан с влиянием протяженной межфазной границы (Al)/ $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, которая служит эффективным местом для стока вакансий. Влияние протяженной границы раздела для оловосодержащего сплава несущественно, поскольку избыточная энергия взаимодействия вакансий с атомами олова препятствует аннигиляции избыточных вакансий, формирующихся в процессе нагрева и закалки сплава.

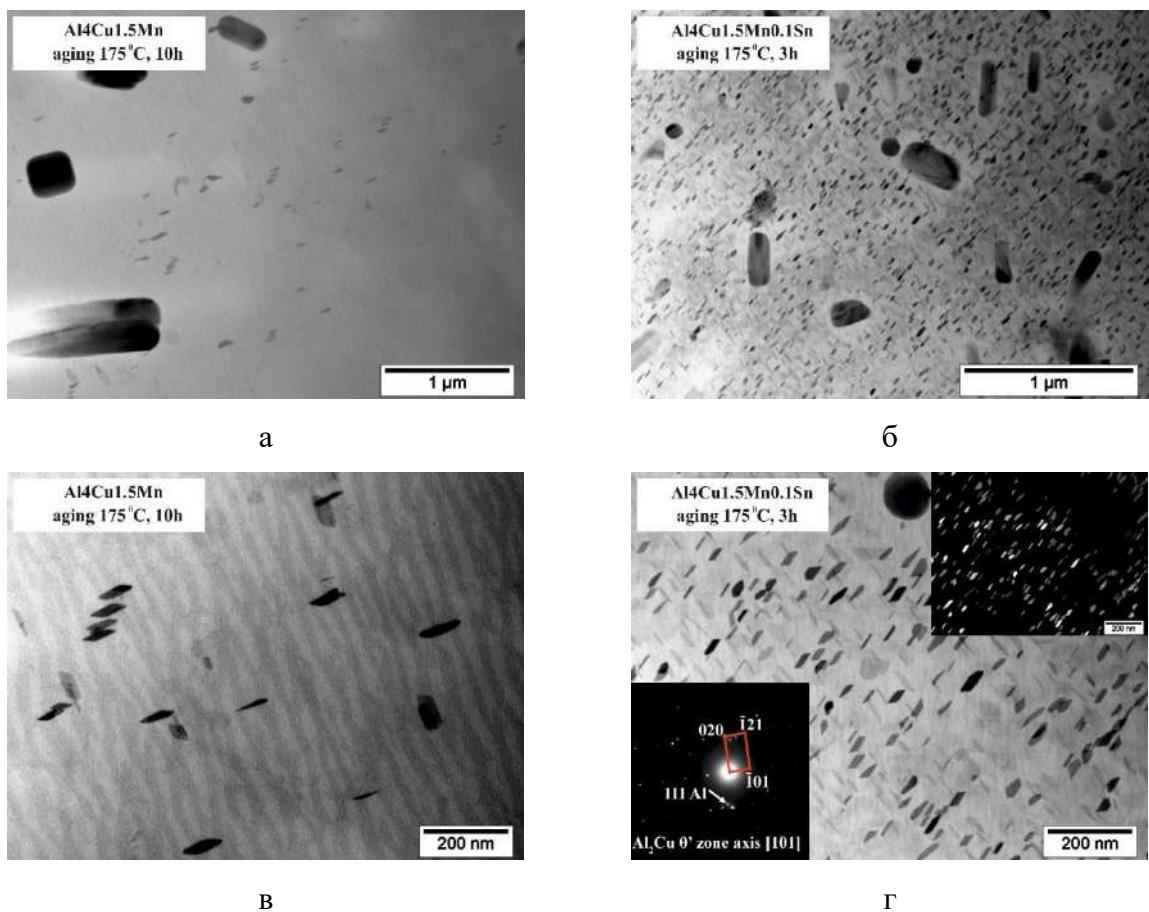


Рис. 4.22. ПЭМ-изображения горячекатанных листовых сплавов Al4Cu1,5Mn (а, в) и Al4Cu1,5Mn0,1Sn (б, г) в состоянии максимального упрочнения [274].

Полученная разница в пределе текучести обоих сплавов (рис.4.20) является прямым следствием различия в структуре выделений после старения (рис.4.22). Действительно, как видно из рис.4.18б, электропроводность как литых, так и деформируемых сплавов, не содержащих олова, практически не изменяется при старении. Последний факт свидетельствует о весьма незначительной склонности (она практически отсутствует) к распаду твердого раствора. Напротив, при старении оловосодержащего сплава УЭП заметно возрастает (рис.4.18б) вследствие распада твердого раствора. Последнее сопровождается формированием (рис.4.22б, г) нановыделений с высокой плотностью распределения, определяющих результирующие прочностные свойства. Таким образом, малая добавка олова существенно улучшает механические свойства сплава, изменяя структуру выделений и катализируя более полный распад (Al). Оба процесса приводят к существенному увеличению плотности распределения выделений.

Следует также отметить, что предел прочности оловосодержащего сплава лишь несколько ниже, чем у промышленного сплава 2219, а предел текучести даже несколько выше при сопоставимом удлинении. Как следует из данных термодинамического расчета (рис. 4.11), доля упрочняющей θ' -фазы в сплаве 2219 должна быть примерно в 2,5 раза выше, чем в новом сплаве $Al_4Cu1,5Mn0,1Sn$ (3,7 против 9,0 масс.%). Учитывая это различие, примерно равные прочностные свойства являются высоким показателем для нового сплава и определяются тем фактом, что добавление олова существенно изменяет структуру выделений. Действительно, среднюю длину выделений в сплаве 2219 можно принять равной 100 нм [47], что примерно в два раза больше, чем у нового оловосодержащего сплава (рис. 4.22г). Таким образом, хотя доля θ' -фазы в новом Sn-содержащем сплаве должна быть примерно в 2,5 раза меньше, чем в 2219, гораздо более тонкая структура продуктов старения компенсирует эту разницу. Кроме того, следует отметить, что в отличие от нового модельного сплава сплав 2219 содержит также микродобавку циркония, которая также влияет на структуру выделений [48, 276]. Влияние этой добавки на структуру и свойства нового оловосодержащего сплава требует дальнейшего детального изучения. Меньшее удлинение оловосодержащего сплава по сравнению со сплавом 2219 при примерно равных прочностных свойствах можно объяснить наличием значительно большей доли дисперсий фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$ (таблица 4.5). Однако последний факт скорее следует рассматривать как преимущество нового сплава, поскольку при повышенных температурах можно ожидать улучшение прочностных свойств при большей доле дисперсий. Еще одним преимуществом нового сплава по сравнению с промышленным 2219 является гораздо меньшая концентрация меди, необходимая для достижения тех же прочностных свойств. Очевидно, что от нового

оловосодержащего сплава можно ожидать гораздо более высоких прочностных свойств, если максимальная концентрация меди будет сопоставима с таковой для промышленного сплава.

Также представляет интерес эффект динамического деформационного старения (ДДС), наблюдаемый в виде прерывистого течения (повышение напряжения течения с последующим падением до или даже ниже общего уровня напряжения) на диаграмме деформации базового сплава Al4Cu1,5Mn (рис. 4.19). Такая неустойчивая пластическая деформация наблюдается для различных систем алюминиевых сплавов Al-Mg [277-282], Al-Zn-Mg [283], Al-Cu [283-286]. Основная теория ДДС утверждает, что появление прерывистого течения объясняется механизмом конкуренции между эффектами закрепления и освобождения дислокаций из-за взаимодействия между ними и атомами растворенного вещества [277, 282, 286]. При ДДС диффузия атомов растворенного вещества к подвижным дислокациям вызывает их закрепление, они скапливаются на этих препятствиях и образуют суперскопления [286]. Действительно, как обсуждалось выше, алюминиевый твердый раствор при старении сплава, не содержащего олова, все еще должен быть в значительной степени насыщен растворенными атомами меди. За счет взаимодействия последних с дислокациями можно ожидать упомянутого выше эффекта закрепления (пиннинга). Поля напряжений от большого количества суперскоплений приводят к общему повышению уровня напряжений, что в свою очередь инициирует лавинное движение дислокаций [286]. Как только они высвобождаются, происходит быстрое падение напряжения до тех пор, пока дислокации снова не будут заблокированы [285]. Таким образом, этот механизм хорошо объясняет появление зубцов при испытаниях на растяжение базовых алюминиевых сплавов Al4Cu1,5Mn. Однако в оловосодержащем сплаве указанный эффект отсутствует. Одной из причин является образование при старении обедненного твердого раствора алюминия, а другой – наличие дисперсных выделений θ' -фазы с высокой плотностью распределения, что приводит к многократному увеличению напряжения течения, которое становится значительно выше, чем напряжение, вызванное взаимодействием растворенных атомов и дислокаций.

По результатам проведенных работ был предложен новый 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 %.

Заключение по Главе 4.

1. Расчетными и экспериментальными методами изучено влияние малых добавок In и Sn на фазовый состав и физико-механические свойства сплавов Al-(1,5-5,0) масс.% Cu в литом состоянии и 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 T6.
2. Методами измерения твердости, электронной микроскопии и атомно-зондовой томографии исследовано влияние содержания олова в диапазоне 0,0065-0,1 масс.% на упрочнение и структуру выделений в сплавах на основе Al-5 масс.% Cu, полученных в виде горячекатанного листового проката, подвергнутых в последующем упрочняющей термической обработке. Показано, что при содержании олова менее 0,025 масс.% в сплаве на основе Al-5 масс.% Cu не наблюдается повышенного эффекта дисперсионного твердения при старении.
3. АЗТ анализ сплава Al-5 масс.% Cu-0,1 масс.% Sn после горячей прокатки и старения показал, что продукты старения представлены двумя типами выделений: насыщенными медью (частицы θ' -фазы) и насыщенными Sn. Однако плотность распределения выделений θ' -фазы в три раза выше, чем у частиц Sn ($3 \cdot 10^4 \text{ мкм}^{-3}$ против $1 \cdot 10^4 \text{ мкм}^{-3}$). Последний факт позволяет предположить, что предварительное образование оловосодержащих выделений не может быть достаточно для формирования всего количества наблюдаемых выделений θ' -фазы. Более того, полученные данные убедительно свидетельствуют о том, что атомы Sn растворяются в θ' -фазе, демонстрируя растворимость 0,05-0,2 ат.% при среднем значении 0,1 ат.% ($\sim 0,3$ масс.%) для большинства выделений.
4. Анализ возможной сегрегации атомов Sn на когерентной и частично когерентной границе раздела $\theta'/(Al)$, показал отсутствие сегрегации олова на когерентной границе раздела и незначительную сегрегацию на частично когерентной границе.
6. Расчетно-экспериментальными методами исследовано влияние 0,1 % добавки Sn на микроструктуру, фазовый состав, эффект упрочнения при старении и механические свойства сплава на базе системы Al-Cu-Mn, являющейся основой для промышленных сплавов типа 2219 (1201).

7. Анализ микротвердости и удельной электропроводности как литых, так и горячекатанных модельных сплавов на основе Al-4 масс.%Cu-1,5 масс.% Mn показал, что малая добавка Sn (в концентрации 0,1 масс.%) приводит к сильному усилению эффекта дисперсионного твердения. Пиковая твердость, достигаемая после старения при 175 °C деформированного модельного сплава Al-4 масс.%Cu-1,5 масс.% Mn-0,1 масс.%, составляет ~120 HV, что примерно на 43 % выше, чем у безоловянного сплава Al-4 масс.%Cu-1,5 масс.% Mn.

8. ПЭМ-анализ горячекатанных листовых сплавов в состоянии максимального упрочнения после старения выявил, что в сплаве, не содержащем олова, образуются редкие пластинчатые выделения θ' -фазы со средней длиной 70-80 нм. Однако добавка 0,1 масс.% Sn резко изменяет структуру выделений. Наблюдаются гораздо более дисперсные выделения θ' -фазы (со средней длиной 55-60 нм), имеющие несравненно более высокую плотность распределения.

9. Анализ механических свойств при испытаниях на растяжение состаренных горячекатанных листовых сплавов Al-4 масс.%Cu-1,5 масс.% Mn и Al-4 масс.%Cu-1,5 масс.% Mn -0,1 масс.%Sn показал, что малая добавка олова позволяет увеличить предел прочности сплава примерно на 27 % (402 МПа против 317 МПа), при этом разница в пределе текучести огромна: 323 МПа против 122 МПа, т. е. более чем в 2,5 раза. В то же время сплав с оловом сохраняет высокую пластичность (~10 %).

10. Полученные механические свойства модельного сплава Al-4 масс.%Cu-1,5 масс.% Mn - 0,1 масс.%Sn очень близки к характеристикам промышленного сплава типа 2219, содержащего в полтора раза больше меди. Однако новый сплав содержит повышенное количество дисперсоидов фазы $Al_{20}Cu_2Mn_3$, влияние которых на механические свойства требует дальнейшего детального изучения.

ГЛАВА 5. Высокотехнологичные термически неупрочняемые кальцийсодержащие эвтектические сплавы.

Рост количества новых автомобилей с альтернативным источником энергии становится одним из подходов к снижению зависимости автомобильной промышленности от нефти и газа с целью сокращения выбросов загрязняющих веществ. Алюминиевые сплавы играют решающую роль в повышении эффективности использования топлива из-за их низкой плотности и хорошей коррозионной стойкостью по сравнению со сталью. Однако по мере развития транспортных средств требования к алюминиевым сплавам возрастают. Во-первых, технология обработки давлением требует поточного производства. Например, обычная термическая обработка, включающая закалку и старение, существенно удлиняет технологический цикл и приводит к дополнительным энергетическим затратам. Во-вторых, необходимо улучшить механические свойства, чтобы уменьшить толщину получаемых изделий для дальнейшего снижения массы конструкций. Эти проблемы подчеркивают необходимость разработки легких, прочных и высокотехнологичных алюминиевых сплавов для транспортных средств, работающих на новых источниках энергии. С другой стороны, роль вторичного сырья в металлургическом машиностроении также важна, и может оказаться решающее влияние на потребление энергии, экологическую среду и жизнь человека. Это связано с возможностью сокращения производства первичных металлов, которое обычно сопровождается выбросами парниковых газов [287]. Однако несмотря на то, что рециклинг шагнул вперед, потребление первичного алюминия сохраняется на высоком уровне (70 % первичного, 30 % вторичного), чему в большей степени способствует спрос на высококлассные деформируемые сплавы, которые, однако, имеют строгие ограничения по содержанию примесей [287-289]. Благодаря своей высокой распространенности и доступности баночный лом является одним из наиболее привлекательных видов вторичного сырья для вторичной переработки алюминия. Однако широкое использование баночного лома для получения высококачественных алюминиевых сплавов пока ограничено из-за относительно высокого содержания примесей железа и кремния. Действительно, большинство алюминиевых сплавов демонстрируют заметную потерю механических свойств (особенно пластичности) при наличии примесей Fe и Si из-за образования интерметаллидов Al_3Fe , Al_5FeSi , Al_7Cu_2Fe и т. д., которые имеют пластинчатую морфологию и достигают размеров до нескольких сот микрометров [152, 290, 291]. Следует отметить, что несмотря на то, что в настоящее время проводится множество исследований по разработке вторичных алюминиевых сплавов [164, 287, 289], все еще остается множество нерешенных проблем, так как попытки разработки таких

материалов производится на базе существующих марочных алюминиевых сплавов в пределах их химического состава. Другим подходом для решения обозначенных выше проблем может быть переход к принципиально новым системам легирования, одним из которых является Al-Ca эвтектическая система. Действительно, проведенные за последние 10 лет исследования показали, что эвтектическая система на основе Al-Ca являются перспективной для разработки литейных и деформируемых алюминиевых сплавов нового поколения [189, 190, 197, 198] с высокой устойчивостью к содержанию примесей железа и кремния. Кальций, как и кремний, образует с алюминием диаграмму эвтектического типа. Концентрация кальция в бинарной эвтектике составляет 7,4–7,6 масс.%, при температуре 613–617°C [105, 192]. 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, являющейся основой марочных литейных алюминиевых сплавов. Это позволяет добиться особого сочетания различных физико-механических и технологических свойств в сплавах на основе Al-Ca (евтектических композитах). Показано, что несмотря на высокую долю эвтектической фазы Al_4Ca , сплавы обладают достаточно высокой деформационной способностью, позволяющей получать листовой прокат и проволоку [189, 292-294]. Согласно представленным результатам, особенности структуры сплавов данной группы позволяют объединить в одном материале такие свойства как прочность, технологичность (при литье и обработке давлением), коррозионная стойкость, термостойкость, которые трудно сочетаются в одном изделии, полученном на основе марочных сплавов. При этом большинство традиционных алюминиевых сплавов (3xx, 2xxx, 6xxx, 7xxx), обладающие высокими механическими свойствами, должны подвергаться полному циклу упрочняющей термической обработки, включающей гомогенизацию, обработку на твердый раствор с последующим старением полученных деформированных изделий. Последнее обстоятельство, как уже было отмечено выше, значительно увеличивает энергозатраты при производстве готовой продукции. Напротив, за счет увеличения доли мелкодисперсной эвтектики сплавы на основе Al-Ca не требуют упрочняющей термической обработки для достижения повышенных прочностных свойств. Последнее обстоятельство является еще одним преимуществом сплавов на основе Al-Ca.

Как уже отмечалось в Главе 1, по имеющимся сведениям, [214], в сплавах системы Al-Ca-Fe-Si в равновесии с Al могут находиться следующие фазы: Al_4Ca , Al_3Fe , Si , Al_5FeSi , Al_8Fe_2Si и Al_2CaSi_2 . Помимо этих известных фаз железо и кальций образуют с алюминием тройное соединение, состав которого соответствует формуле $Al_{10}CaFe_2$. В четверной системе Al-Ca-Fe-Si кристаллизация сплавов может осуществляться по нонвариантной эвтектической реакции $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_2CaSi_2 + Al_{10}CaFe_2$. Эта четверичная эвтектика

имеет более тонкую микроструктуру, чем бинарная эвтектика $(\text{Al})+\text{Al}_4\text{Ca}$, и может послужить основой для конструирования новой группы сплавов, обладающих естественной композитной структурой.

5.1. Анализ структуры слитка высокотехнологичного сплава $\text{Al}_4\text{Ca}1\text{Fe}0,6\text{Si}0,2\text{Zr}0,1\text{Sc}$, полученного на промышленном комплексе литья.

Согласно результатам [214], нонвариантная эвтектическая реакция $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_4\text{Ca} + \text{Al}_{10}\text{CaFe}_2 + \text{Al}_2\text{CaSi}_2$ имеет следующие параметры: 6,92 % Ca, 0,68% Fe, 0,50% Si и при 613 °C. Благодаря тонкой структуры этой эвтектики железо и кремний, которые являются основными примесями технического алюминия и многих его сплавов, можно рассматривать как легирующие элементы. Для дальнейшего упрочнения алюминиевой матрицы целесообразно использовать добавки циркония и скандия, которые обеспечивают формирование дисперсионных фаз $\text{Al}_3(\text{Zr,Sc})-\text{L}_1_2$ размером < 10 нм [125, 129, 223-225]. Эти наночастицы образуются во время отжига (или циклов технологического нагрева), что позволяет избежать необходимости операций гомогенизации и закалки.

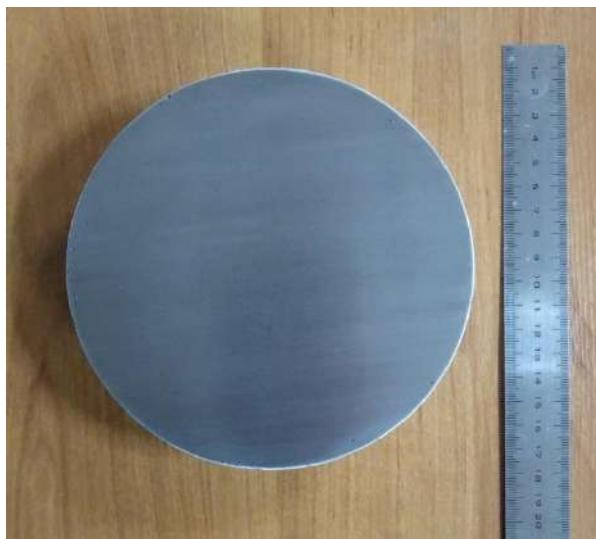
На полупромышленном комплексе непрерывного литья алюминиевых и медных сплавов производства фирмы Roland Singer GmbH (Германия) была проведена отработка технологии получения цилиндрических слитков из доэвтектического алюминиево-кальциевого сплава данной системы $\text{Al}_4\text{Ca}1\text{Fe}0,6\text{Si}0,2\text{Zr}0,1\text{Sc}$, который далее был подвергнут всесторонним исследованиям структуры и свойств, результаты которых представлены в [189]. В результате был получен цилиндрический слиток диаметром 150 мм, химический состав которого представлен в таблице 5.1. Внешний вид слитка, а также микроструктура в литом состоянии представлена на рис.5.1а. Визуальный анализ слитка выявил некоторые незначительные поверхностные дефекты, которые не оказали влияние на последующий процесс деформационной обработки. Из верхней части слитка был отобран образец для изготовления полированного темплета с целью выявления возможной макропористости (рис.5.1б, в). Анализ полированной поверхности в поперечном сечении слитка выявил практически свободную от газовых и усадочных пор поверхность. Обнаруженные единичные сферические поры вблизи поверхности слитка не имели значительного влияния на технологичность сплавов в процессе последующей деформационной обработки.

Литая структура сплава содержит два основных компонента: первичные кристаллы (Al) и эвтектику (рис. 5.1г, д). Эвтектика имеет довольно однородное строение со слабо различимыми отдельными кристаллами эвтектических фаз [189]. Результаты анализа

химического состава структурных составляющих сведены в таблица 5.1. Согласно результатам спектрального анализа кальций, железо и кремний практически полностью входят в состав эвтектического композита. Видно, что первичные кристаллы (Al) содержат только цирконий и скандий, концентрации которых несколько выше, чем в сплаве. Это обусловлено большим количеством Ca-содержащих фаз, в которых Zr и Sc практически нерастворимы. Концентрация кальция, железа и кремния в эвтектике составляет ~ 8 , ~ 2 и $\sim 1\%$ соответственно, а их содержание в (Al) незначительно (концентрации железо и кальция в (Al) ниже предела чувствительности прибора). Следует особо отметить, что литая структура не содержит игольчатых включений, например железосодержащих фаз, несмотря на высокую концентрацию Fe в сплаве [137].



а



б



в

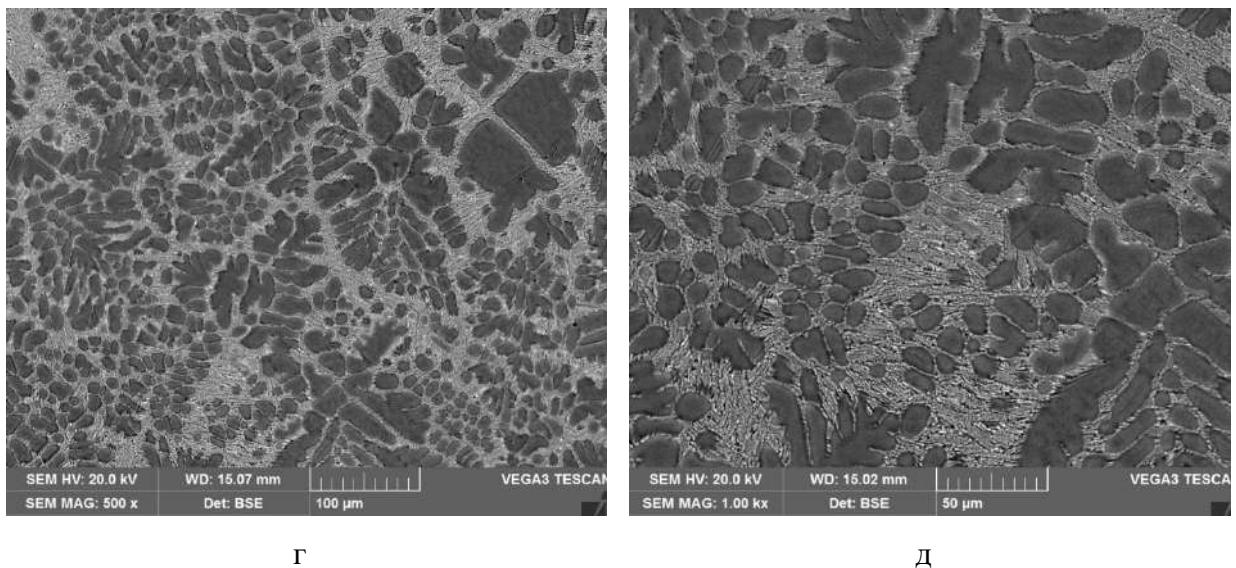


Рис.5.1. (а) Внешний вид слитка из сплава $Al_4Ca_1Fe_0.6Si_0.2Zr_0.1Sc$, полученного на промышленном оборудовании, (б, в) темплет из слитка и (г, д) микроструктура слитка [189].

Таблица 5.1. Химический состав экспериментального сплава и его микроструктурных составляющих [189].

Предмет анализа	Концентрация, масс. % (ат.%)					
	Ca	Fe	Si	Zr	Sc	Al
Сплав	3,96 (2,72)	0,90 (0,44)	0,69 (0,68)	0,16 (0,05)	0,09 (0,06)	Баланс
(Al)	0,04 (0,03)	0,01 (<0,01)	0,04 (0,04)	0,25 (0,07)	0,12 (0,07)	Баланс
Эвтектика	7,59 (5,30)	1,94 (0,97)	1,57 (1,57)	0,15 (0,05)	0,07 (0,04)	Баланс

5.2. Идентификация кристаллической структуры соединения $Al_{10}CaFe_2$.

Согласно ранее полученным результатам [214] фазовый состав рассматриваемого модельного сплава должен содержать следующие соединения: Al_4Ca , $Al_{10}CaFe_2$, Al_2CaSi_2 , формирующиеся по эвтектическим реакциям. Однако подтвердить данное утверждение с использованием специальных методов анализа, как, например, рентгенофазовый (РФА), является затруднительным, так как структура кристаллической решетки соединения $Al_{10}CaFe_2$ не описана. Для идентификации кристаллической структуры соединения $Al_{10}CaFe_2$ в работе [295] были проведены дополнительные расчетно-экспериментальные

исследования тройного сплава Al-10Ca-3Fe (таблица 5.2), содержащего значительное количество данного соединения $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$.

Таблица 5.2. Химический состав экспериментального сплава Al-Ca-Fe [295].

Обозначение	Химический состав, масс.%		
Al-10Ca-3Fe	Al	Ca	Fe
	Номинальный		
	Основа	10	3
	Фактический (МРСА)		
	Основа	7,44	1,51

СЭМ анализ структуры литого сплава (рис.5.2), полученного в процессе кристаллизации при скоростях охлаждения 10 (рис.5.2а) или 0,02 °C/c (рис.5.2б), выявил заэвтектический характер структуры, содержащий два типа первичных кристаллов: более светлые игольчатые и серые пластинчатые. Согласно результатам спектрального анализа, проведенного для сплава после ускоренного охлаждения, наблюдаемые крупные светлые кристаллы относятся к железосодержащей фазе Al_3Fe , тогда как серые кристаллы относятся к кальцийсодержащей фазе Al_4Ca [295].

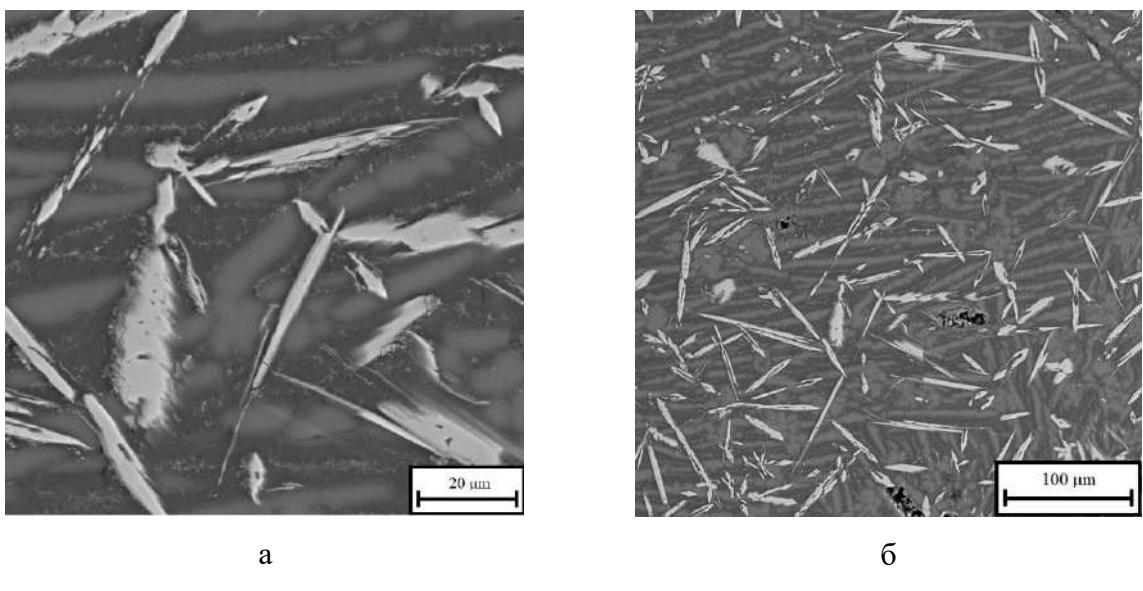


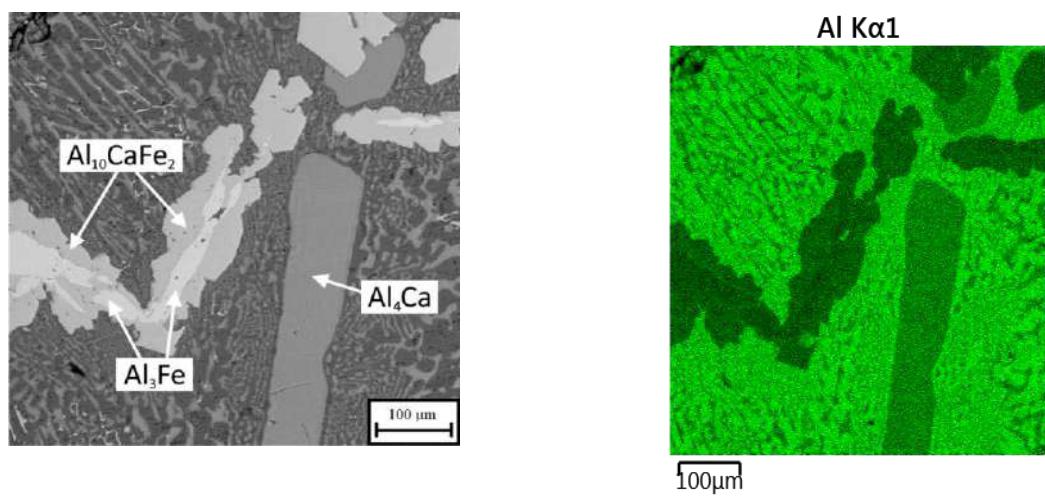
Рис.5.2. Литая микроструктура сплава Al-10Ca-3Fe при различных скоростях охлаждения в интервале кристаллизации: а) 10 °C/c, б) 0,02 °C/c [295].

В процессе медленного охлаждения сплава с печью ожидается, что структура, формирующаяся на начальных этапах кристаллизации, достаточно близка к равновесной.

Для получения медленно закристаллизованного сплава навеску из исходного слитка нагревали до температуры выше ликвидуса ($+50^{\circ}\text{C}$) и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч, а затем охлаждали в печи. Полученная микроструктура сплава представлена на рис.5.2б. Результаты анализа с использованием МРСА выявили, что некоторые светлые включения игольчатой морфологии являются двухфазными конгломератами, состоящими из более светлого ядра и серых ободков. По данным спектрального анализа (таблица 5.3) внутренняя часть кристаллов соответствует фазе Al_3Fe , тогда как ободок – соединению $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$ [295]. Таким образом, следует предположить наличие перетектического превращения $\text{L} + \text{Al}_3\text{Fe} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$, которое подавляется в начальные моменты кристаллизации. Последнее хорошо проиллюстрировано на рис.5.3. На рис.5.3а показан типичный наблюдаемый двухфазный конгломерат, состоящими из светлой внутренней части и серого ободка. Внутренняя часть не содержит кальций (рис.5.3в) и представляют собой фазу Al_3Fe , а кальцийсодержащий ободок может быть интерпретирован как соединение $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$ (рис.5.3в-г).

Таблица 5.3. Химический состав первичных кристаллов медленно закристаллизованного сплава Al-Ca-Fe (МРСА) [295].

Фаза	Концентрация, масс. %			Концентрация, масс. %		
	Ca	Fe	Al	Ca	Fe	Al
Al_3Fe	$0,03 \pm 0,01$	$23,33 \pm 0,23$	76,64	0,04	38,52	61,44
$\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$	$7,74 \pm 0,10$	$14,58 \pm 0,29$	77,68	9,64	25,19	65,17
Al_4Ca	$19,85 \pm 0,08$	$0,04 \pm 0,02$	80,11	26,88	0,08	73,04



а

б

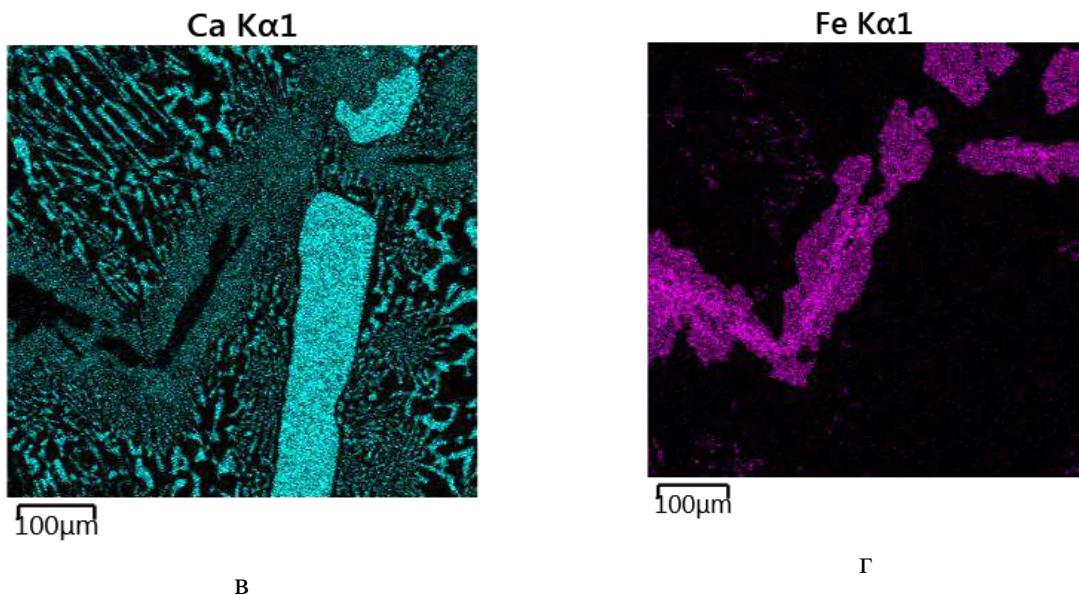


Рис.5.3. (а) Структура СЭМ и (б-в) потомное картирование структуры заэвтектического сплава Al-10Ca-3Fe после медленного затвердевания ($\sim 0,02$ $^{\circ}\text{C}/\text{с}$): (б) Al, (в) Ca, (г) Fe [295].

5.2.1. Теоретическое моделирование кристаллической структуры соединения $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$.

Анализ литературы показал [296-302], что в тройных системах Al–Ce–Fe, Al–La–Fe и Al–Nd–Fe присутствуют соединения, структура которых может быть использована в качестве основы для описания нового тройного соединения $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$, обнаруженного в системе Al–Ca–Fe. Как видно из таблицы 5.4, в этих системах в равновесии с алюминием могут находиться два типа соединений. В большинстве публикаций сообщается о соединениях с обобщенной формулой Al_8ReFe_4 (Re – редкоземельный металл) с тетрагональной пространственной группой (I4/mmm) и структурным типом ThMn₁₂. Однако имеются публикации и о соединениях типа $\text{Al}_{10}\text{ReFe}_2$ с орторомбической пространственной группой (Cmcm) и структурным типом YbFe₂Al₁₀. Поскольку химический состав последнего соединения лучше всего соответствует новому соединению $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$, его структура в работе [295] была взята за основу для расчета на основе теории функционала плотности (ТФП) с использованием программы Quantum espresso, основанной на компьютерных кодах с открытым исходным кодом для расчетов электронной структуры и моделирования материалов в наномасштабе [303, 304]. Атомы церия были заменены атомами кальция в соответствующем CIF (файл кристаллографической информации), который впоследствии использовался для расчетов. Дальнейшие расчеты методом ТФП были направлены на определение геометрии основного состояния полученной структуры. Обменно-корреляционный функционал Пердью-Берка-Эрнцергофа (PBE Perdew–Burke–Ernzerhof) вместе с соответствующими файлами псевдопотенциалов для атомов Al, Fe и Ca

взяты из работы [305]. Трехмерная сетка в обратном пространстве (k-сетка) и размер базисного набора были выбраны на основе серии испытаний, обеспечивающих сходимость гидростатического давления на данную элементарную ячейку примерно до 100 МПа или выше. Полученные теоретические данные кристаллической решетки далее сравнивались с экспериментальными данными РФА. На основе расчетов были получены данные о положении атомов, геометрии элементарной ячейки (рис. 5.4) и параметрах решетки ($a=8,964 \text{ \AA}$, $b=10,174 \text{ \AA}$, $c=8,911 \text{ \AA}$) нового кристалла. Видно, что полученные параметры решетки близки к таковым для всех соединений типа $\text{Al}_{10}\text{ReFe}_2$ (таблица 5.4) [295].

Таблица 5.4. Кристаллическая решетка некоторых тройных соединений в системах $\text{Al}-\text{Fe}-\text{X}$ [295].

Система	Фаза	Состав, масс. %	Группа	Символ Пирсона	Атомный объем, (нм) ³	Плотность, г/см ³	Источ.
Al-Fe-Ce	Al_8CeFe_4	24,2 Ce, 38,5 Fe	I4/mmm $a=(8,82-8,86) \text{ \AA}$ $c=(5,06-5,08) \text{ \AA}$	tI26	15,16-15,34	4,90	[296-298]
	$\text{Al}_{10}\text{CeFe}_2$	26,8 Ce, 21,4 Fe	Cmcm $a = 9,002 \text{ \AA}$ $b = 10,222 \text{ \AA}$ $c = 9,073 \text{ \AA}$	oC52	16,05	4,20	[299]
Al-Fe-La	Al_8LaFe_4	24La, 38,5Fe	I4/mmm $a=8,85-8,94 \text{ \AA}$ $c=5,05-5,08 \text{ \AA}$	tI26	15,24-15,60	4,85	[300, 301]
	$\text{Al}_{10}\text{LaFe}_2$	27 La, 21,5 Fe	Cmcm $a = 9,051 \text{ \AA}$ $b = 10,249 \text{ \AA}$ $c = 9,122 \text{ \AA}$	oC52	16,27	4,08	[299]

Al–Fe–Nd	Al ₈ NdFe ₄	24,7 Nd, 38,2 Fe	I4/mmm a = 8,81 Å b = 8,81 Å c = 5,08 Å	tI26	15,17	4,93	[302]
	Al ₁₀ NdFe ₂	27,4 Nd, 21,2 Fe	Cmcm a = 9,006 b = 10,206 c = 9,069	oC52	16,03	4,20	[299]

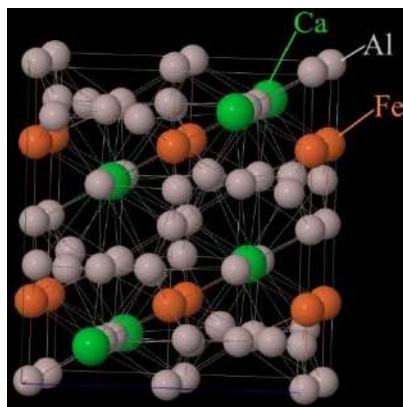


Рис.5.4. Визуализация кристаллической решетки соединения Al₁₀CaFe₂, рассчитанной методом ТФП (Визуализация выполнена в программе Jmol) [295].

5.2.2. Рентгенофазовый анализ.

Для экспериментального подтверждения данных о кристаллической решетке нового соединения Al₁₀CaFe₂, полученных методом ТФП, был проведен рентгеноструктурный анализ специального образца, приготовленного из сплава Al-10Ca-3Fe. Для увеличения доли тройного соединения в структуре сплав нагревали до 620 °C (т.е. чуть выше солидуса) и после 3-часовой выдержки охлаждали в воде [295]. Можно предположить, что в процессе выдержки происходит формирование фазового состава, близкого к равновесному (т.е. L + Al₄Ca + Al₁₀CaFe₂), а на дно тигля могут оседать кристаллы, имеющие более высокую плотность по сравнению с жидким алюминием. Как видно из рис.5.5, в структуре полученного таким образом образца присутствуют игольчатые кристаллы двух фаз (рис.5.5а), состав которых, как и ожидалось, соответствует Al₄Ca и Al₁₀CaFe₂ (т.е. железо полностью включено в тройное соединение) (рис.5.5б, в).

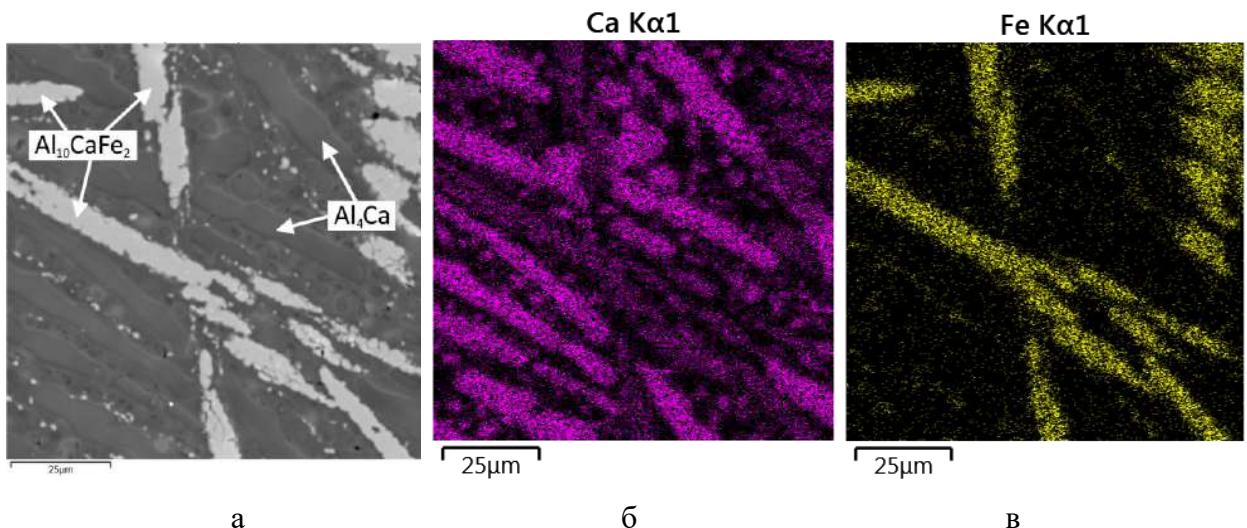


Рис.5.5. (а) Структура СЭМ и поатомное картирование (б, в) сплава Al-10Ca-3Fe после 3-часовой выдержки при 620 °C (выше солидуса): (б) Ca, (в) Fe [295].

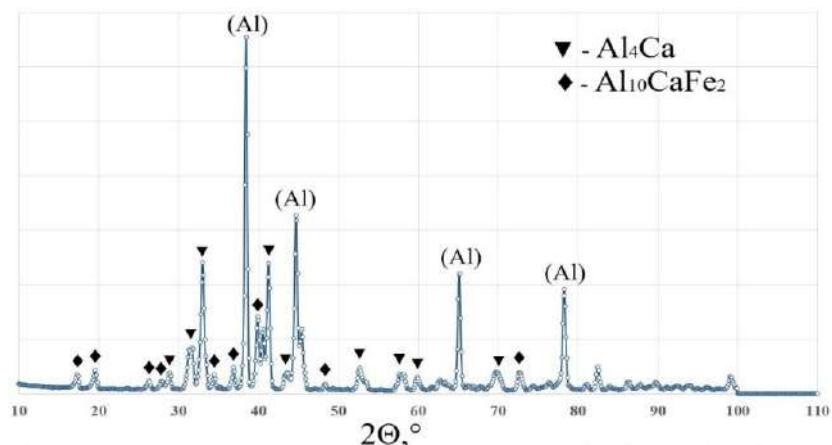


Рис.5.6. Рентгенофазовый анализ сплава Al-10Ca-3Fe [295].

Рентгеноструктурный анализ хорошо подтверждает существование обоих соединений (рис.5.6) и позволяет идентифицировать структуру решетки нового соединения $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$ (таблица 5.5). Следует отметить, что теоретическое определение параметров решетки, проведенное описанным выше способом, позволяет в первом приближении оценить кристаллическую структуру неизвестного соединения.

Таблица 5.5. Количественные данные о фазовом составе (Q_v - объемная доля, %, параметры решетки фаз) сплава Al-10,5Ca-3Fe, полученные методом РФА [295].

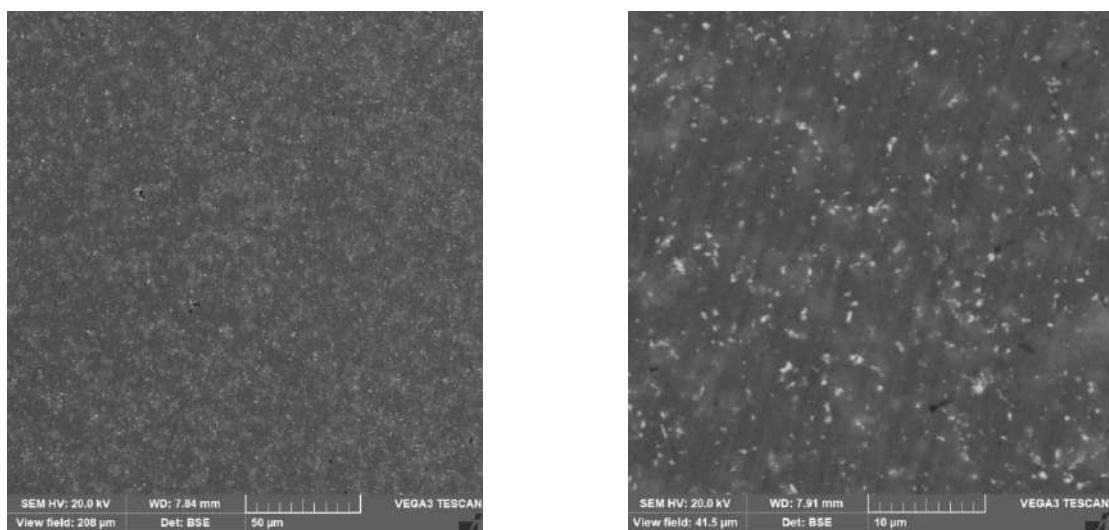
Фаза	Символ Пирсона	Q_v , об. %	Параметры решетки, Å
(Al)	cF4/1	$51,8 \pm 0,1$	$a = 4,048$
Al_4Ca	tI10/1	$26,6 \pm 0,1$	$a = 4,370$ $c = 11,247$

Al ₁₀ CaFe ₂	oC52/14	21,6 ± 0,1	a=9,024 b=10,200 c= 9,062
------------------------------------	---------	------------	---------------------------------

5.3. Получение деформированных полуфабрикатов из сплава Al₄Ca₁Fe_{0,6}Si_{0,2}Zr_{0,1}Sc.

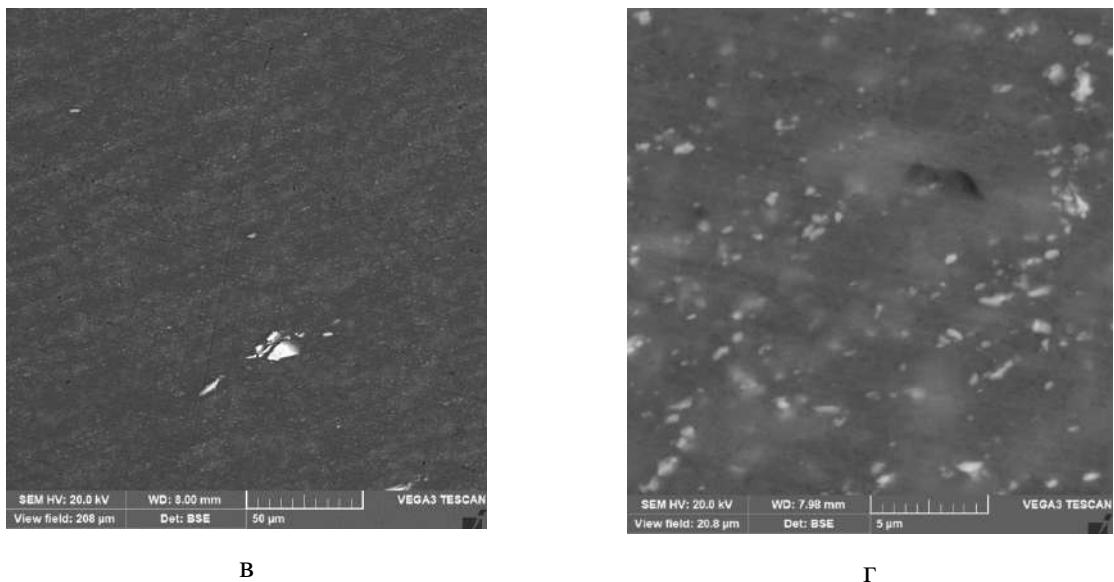
Далее полученный на промышленном оборудовании слиток сплава Al₄Ca₁Fe_{0,6}Si_{0,2}Zr_{0,1}Sc был использован для изготовления деформированных полуфабрикатов в виде прокатанных прутков (методом РСП), проволоки и горячекатанных листов.

Радиально-сдвиговая прокатка велась при температуре 400 °C, предварительно подвергнутого отжигу в течение 3 ч слитка диаметром 140 мм (после удаления литейной корки) и длинной 400 мм. В результате по режиму обжатия диаметра (мм) 140-120-100-80-60-40-30-20-14 за восемь проходов был получен пруток диаметром 14 мм (суммарной степенью деформации 99 %). Микроструктура полученного прутка представлена на рис. 5.7. Можно видеть, что РСП приводит к более равномерному распределению эвтектических частиц по сечению материала (рис.5.7а, б). Исходные, хорошо различимые в литом состоянии первичные дендриты алюминиевого твердого раствора не выявляются после деформации. В продольном направлении (рис.5.7в) хорошо различима волокнистая структура, с равномерно распределенными включениями эвтектических частиц, имеющих субмикронный размер. Также видны отдельные крупные включения первичных кристаллов интерметаллидной фазы Al₃(Zr,Sc) (рис.5.7в), которые частично раздробляется в процессе деформации. Механические свойства при испытаниях на одноосное растяжение полученных прутков представлены в таблице 5.6.



а

б



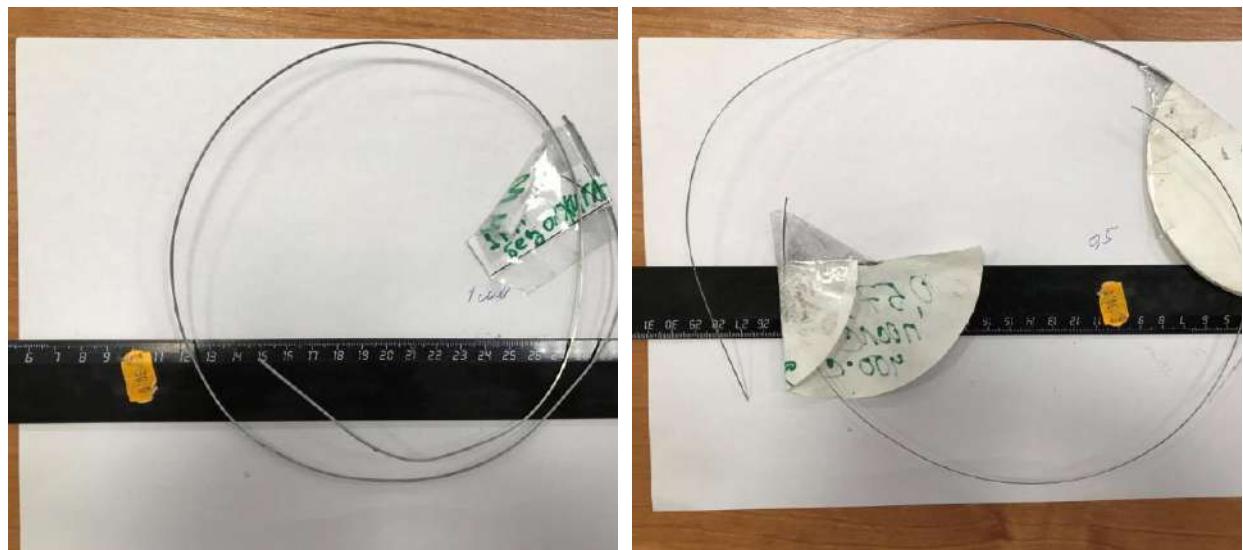
Б

Г

Рис. 5.7. Микроструктура прутка сплава Al4Ca1Fe0,6Si0,2Zr0,1Sc диаметром 14 мм после РСП. (а, б) в поперечном направлении; (в, г) в продольном направлении [189].

Таблица 5.6. Механические свойства прутка из сплава Al4Ca1Fe0,6Si0,2Zr0,1Sc диаметром 14 мм, полученного методом РСП.

Состав сплава	№ образца	σ_b , Мпа	$\sigma_{0,2}$, Мпа	δ , %
Al4Ca1Fe0,6Si0,2Zr0,1Sc	1	195	125	16,9
	2	196	130	18,4
	3	194	126	17,3
	4	195	129	18,1
	5	197	130	17,9
Среднее		195	128	17,5



Б

Г

Рис. 5.8. а) Проволока диаметром 1 мм и г) проволока диаметром 0,5 мм.

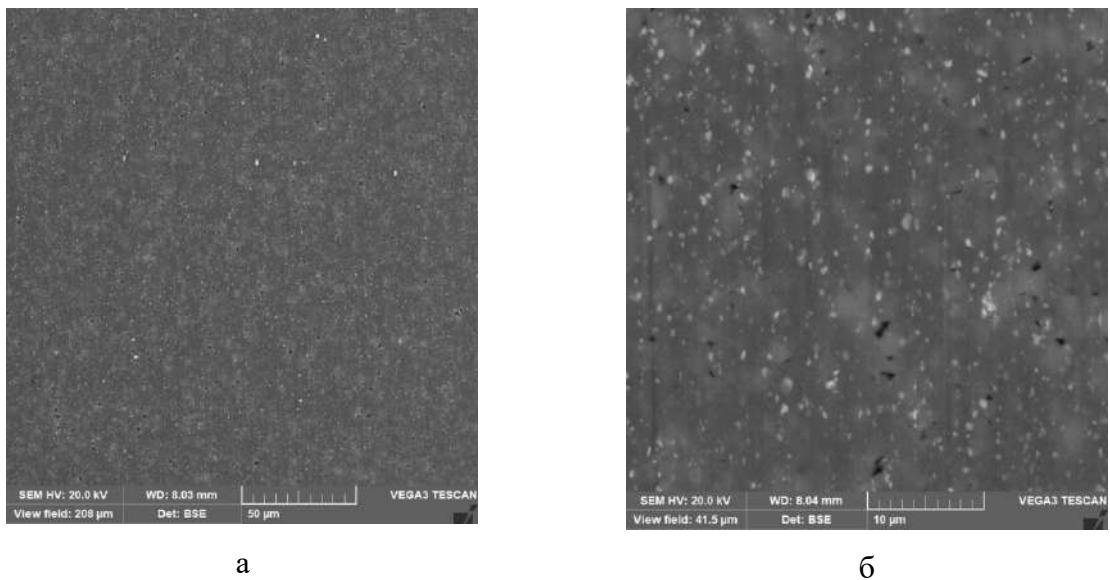


Рис. 5.9. Микроструктура проволоки диаметром 1 мм, полученной прокаткой и волочением прутка диаметром 9мм после РСП [189].

Полученные результаты, представленные в таблице 5.6, позволили установить, что деформационная обработка по выбранному режиму приводит к повышению предела текучести сплава в два раза, предела прочности на 40 % и относительного удлинения в 5 раз по сравнению с литым состоянием. Таким образом, после винтовой прокатки сплав обладает высоким удлинением, что позволяет в дальнейшем получать из него деформированные полуфабрикаты, требующие экстремально высоких деформаций. В частности, была получена проволока толщиной 1 мм (степень деформации 98,7 %) и 0,5 мм (степень деформации 99,7 %) (рис.5.8) из исходного прутка диаметром 9 мм после РСП. Микроструктура полученной проволоки представлена на рис.5.9. Можно видеть, что деформационная обработка при получении проволоки приводит к дополнительному измельчение микроструктурных составляющих и их более равномерному распределению по сечению.

Из того же слитка был вырезан темплет толщиной 40 мм, который далее при температуре 400 °С подвергался продольной прокатке до листа толщиной 4, 2 и 1 мм (степень деформации 90, 95 и 97,5 %, соответственно). Микроструктура полученного листового проката представлена на рис. 5.10. Можно видеть, что в процессе прокатки происходит формирование волокнистой структуры, причем повышение степени деформации с 90 % (рис.5.10а, б) до 97,5 % (рис.5.10в, г) обеспечивает более интенсивное перемешивание и, соответственно, равномерное распределение эвтектической структурной составляющей. Если в первом случае можно все еще различить структуры эвтектических колоний (рис.5.10а), то в последующем наблюдается практически равномерное

распределение эвтектических интерметаллидов в структуре (рис.5.10в). Механические свойства после испытаний на одноосное растяжение полученного листового проката представлены в таблице 5.7. Можно видеть, что для полученного материала удается достичь высоких механических свойств и хорошего баланса между ними после продольной прокатки с более высокой степенью деформации, соответствующей листовому прокату толщиной 1 мм. В частности, по сравнению с литым состоянием прочность сплава повышается практически в два раза, при сохранении относительно высокого удлинения ~5,0 %. Удлинение листов ниже, чем после РСП, однако прочность сплава существенно выше. Достигнутые механические свойства есть результат сочетания дисперсий и деформационного упрочнения и дополнительного измельчения структурных составляющих эвтектики в процессе деформационной обработки материала.

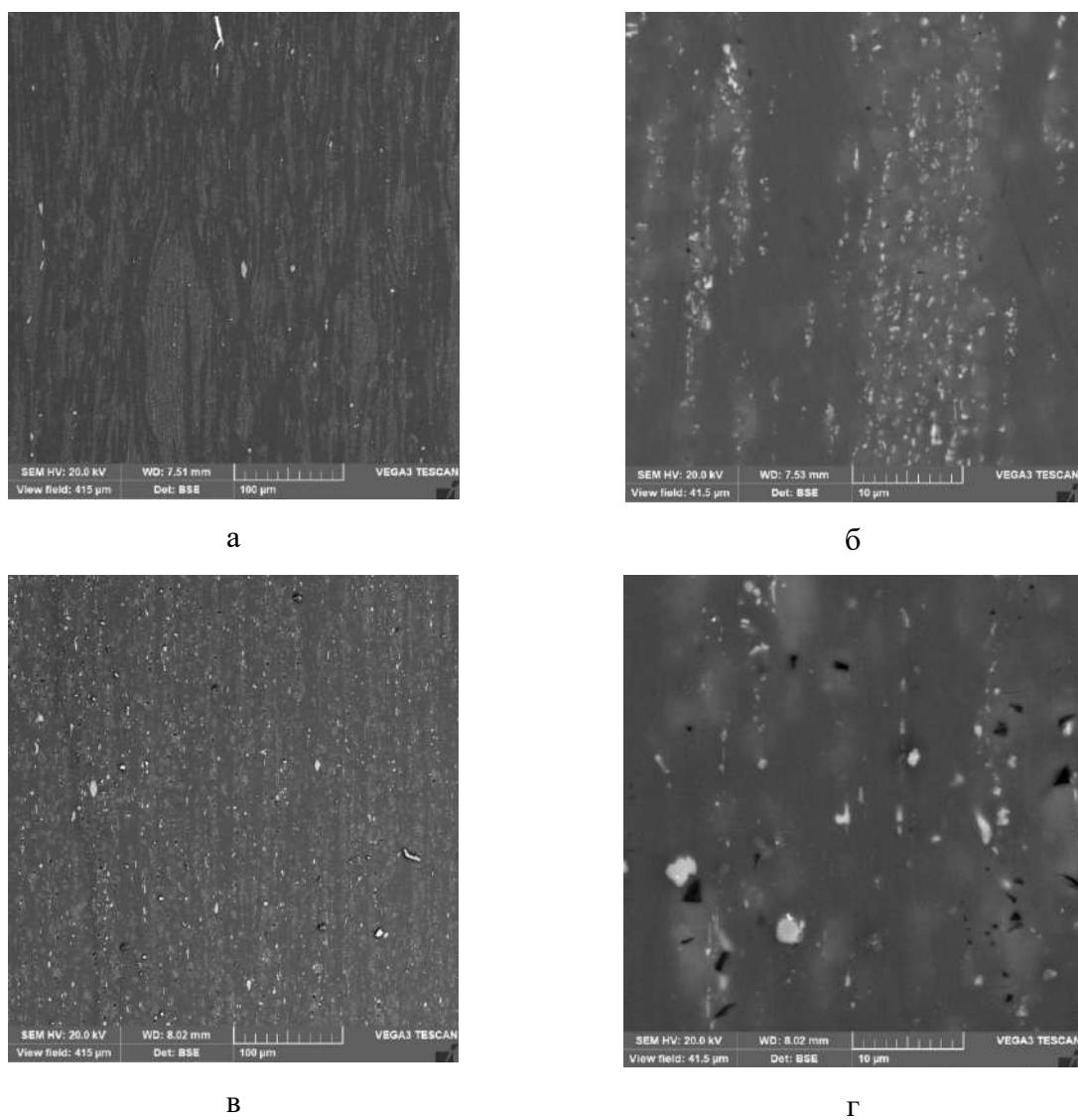


Рис.5.10. Микроструктура листового проката из сплава Al4Ca1Fe0,6Si0,2Zr0,1Sc в продольном направлении. Толщина листа: а, б) 4мм, в, г) 1мм.

Таблица 5.7. Механические свойства листов толщиной 4, 2 и 1 мм, полученные при прокатке при 400 °C.

Состав сплава	№ образца	Толщина, мм	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Al4Ca1Fe0,6Si0,2Zr0,1Sc	1	4	274	216	3,6
	2		274	209	3,6
	3		281	214	3,5
	4		275	210	3,8
	5		280	212	3,1
Среднее			277	212	3,5
Al4Ca1Fe0,6Si0,2Zr0,1Sc	1	2	271	221	1,9
	2		256	212	5,7
	3		259	212	2,2
	4		265	215	3,1
	5		270	211	6,1
Среднее			264	214	3,8
Al4Ca1Fe0,6Si0,2Zr0,1Sc	1	1	274	241	2,6
	2		266	225	5,0
	3		286	249	8,1
	4		285	243	5,6
	5		279	248	4,3
Среднее			278	241	5,1

Таким образом, по результатам проведенных исследований на промышленном комплексе непрерывного литья получен слиток диаметром 150 мм из сплава Al4Ca1Fe0,6Si0,2Zr0,1Sc (масс.%), для которого показано, что, несмотря на высокую долю интерметаллидных частиц эвтектического происхождения (более 15 масс.%), данный сплав, имеющий структуру композита, обладает высокой технологичностью в процессе горячей и холодной деформации (суммарная степень деформации до 99,7 %). При этом для термически не упрочняемого сплава он также обладает сбалансированным сочетанием механических свойств. По результатам проведенных исследований разработан способ получения слитков из алюроматричного композиционного сплава (патент RU 2697683 С1 от 16.08.2019) (Приложение 3), а также способ получения деформированных полуфабрикатов из алюминиево-кальциевого композиционного сплава (патента: RU 2716566 С1 от 12.03.2020) (Приложение 4). Кроме того, разработана технологическая инструкция №ТИ 11.2072.2017-Т1 на плавку и литье алюминиево-кальциевых сплавов, упрочняемых наночастицами фазы L1₂, включая рекомендации по применению шихтовых материалов (Приложение 5), а также регламент № 11.2072.2017-Р1 на изготовление экспериментальных партий образцов в виде слитков из перспективных алюминиево-кальциевых сплавов на промышленном оборудовании (Приложение 6).

5.4. Сплавы на базе систем Al -(Ca , La , Ni).

Помимо рассмотренных выше кальция, железа и кремния можно выделить еще добавки РЗМ (редкоземельные металлы) и никеля, которые также активно изучаются в качестве эвтектикообразующих элементов. Из-за их чрезвычайно низкой равновесной растворимости в твердом состоянии в алюминии <0,005 масс. % для Ce (La) [167-169] и Ni любое легирование этими элементами приводит к появлению нескольких соединений. РЗМ широко используются в различных областях промышленности для производства конструкционных материалов с высокой коррозионной стойкостью, сверхпроводников, высокоэффективных магнитов и т. д. [174, 306]. Однако в материаловедении алюминия активно исследуются технологии получения новых сплавов на основе системы Al -РЗМ [307-312]. Кроме того, небольшие добавки редкоземельных металлов используются для модификации эвтектики обычных литьевых алюминиевых сплавов [313-317]. Чрезвычайно низкая растворимость и низкий коэффициент диффузии La (Ce) в Al обусловливают относительно высокую жаростойкость сплавов Al - La (Ce) при повышенных температурах [309]. Описанные выше преимущества при легировании РЗМ также в значительной степени можно применить и к добавке никеля Ni . Композиции, состоящие из алюминиевой матрицы с равномерно распределенными в ней волокнистыми эвтектическими кристаллами фазы Al_3Ni , широко изучаются как модельные системы для деформируемых и литьевых сплавов [162, 318]. Эвтектическая микроструктура в этом случае обладает высокой термической стабильностью до 450 °C, поскольку твердость волокон Al_3Ni существенно не снижается в этом температурном диапазоне [163]. Однако сплавы с высоким содержанием никеля и РЗМ обладают рядом существенных недостатков. Одним из них является высокая стоимость сплавов, что связано с высокой стоимостью Ni и La . Другим недостатком является высокая плотность сплавов из-за относительно высокой плотности интерметаллидов Al_3Ni и Al_4La ($Al_{11}P3M_3$), находящихся в равновесии с Al . Однако частичная или полная замена никеля и РЗМ кальцием в соответствующих эвтектических системах может способствовать решению обозначенных выше проблем. Таким образом, представляется целесообразным рассмотреть новые металломатричные композиты на основе эвтектики Al - Ca , дополнительно содержащие Ni и редкоземельные металлы, такие как La или Ce . Однако разработка таких материалов на основе системы Al - Ca - Ni - La существенно ограничена отсутствием информации как о базовой четверной системе, так и некоторых тройных системах, таких как Al - Ni - La , Al - Ca - La , составляющих ее. Несмотря на то, что некоторые данные можно почерпнуть из работ, посвященных двойным и тройным системам [139, 141, 162, 184, 309, 311, 319], более сложные системы в литературе вовсе не рассматривались. Исходя из

вышеизложенного, решалась задача анализа структуры четверной и тройных систем вблизи алюминиевого угла, а также оценка возможности создания новых алюминиево-матричных композиционных материалов на основе данных систем.

5.4.1. Алюминиевый угол системы *Al-Ni-La*.

В работе [319] для исследования системы Al-Ni-La были выбраны десять модельных сплавов, составы которых представлены в таблице 5.8.

Таблица 5.8. Фактический химический состав (масс. %, (ат. %)) сплавов, твердость по HV и расчетная суммарная доля интерметаллидов (Q, об. %) в структуре [319].

№	Обозначение сплава	Химический состав, масс.% (ат.%)			Q, об. %	HV, МПа
		Al	Ni	La		
1	Al5La3Ni	92,07 (97,45)	3,29 (1,60)	4,64 (0,95)	11,6	620
2	Al7La2Ni	90,92 (97,54)	2,05 (1,00)	7,03 (1,46)	12,7	530
3	Al6La4Ni	90,45 (96,91)	3,89 (1,91)	5,66 (1,18)	14,1	610
4	Al7La4Ni	88,98 (96,55)	3,95 (1,96)	7,07 (1,49)	16,2	700
5	Al7La5,5Ni	87,67 (95,86)	5,31 (2,65)	7,02 (1,49)	18,7	690
6	Al2La2Ni	96,11 (98,73)	1,83 (0,86)	2,06 (0,41)	5,6	420
7	Al2La5Ni	93,14 (97,26)	4,92 (2,35)	1,94 (0,39)	3,2	480
8	Al12La1,5Ni	86,89 (96,74)	1,48 (0,75)	11,63 (2,51)	18,1	570
9	Al9La1Ni	89,90 (97,60)	0,95 (0,47)	9,15 (1,93)	13,6	600
10	Al9,5La5,5Ni	85,06 (95,2)	5,41 (2,77)	9,53 (2,07)	22,7	770

На начальном этапе в работе [319] для определения влияния Ni и La на фазовые равновесия строили проекцию поверхности ликвидус в алюминиевом углу изучаемой тройной системы Al-Ni-La с помощью термодинамических расчетов в программе Thermo-Calc (база данных TTAL5). В соответствии с полученными данными (рис.5.11а) в равновесии с (Al) находятся две интерметаллидные фазы Al_3Ni и Al_4La ($Al_{11}La_3$). В зависимости от конкретного состава сплавов возможны три бинарных эвтектических превращения $L \rightarrow (Al) + Al_3Ni$, $L \rightarrow (Al) + Al_4La$ и $L \rightarrow Al_3Ni + Al_4La$. Затвердевание всех сплавов должно заканчиваться тройной нонвариантной эвтектической реакцией $L \rightarrow (Al) + Al_3Ni + Al_4La$.

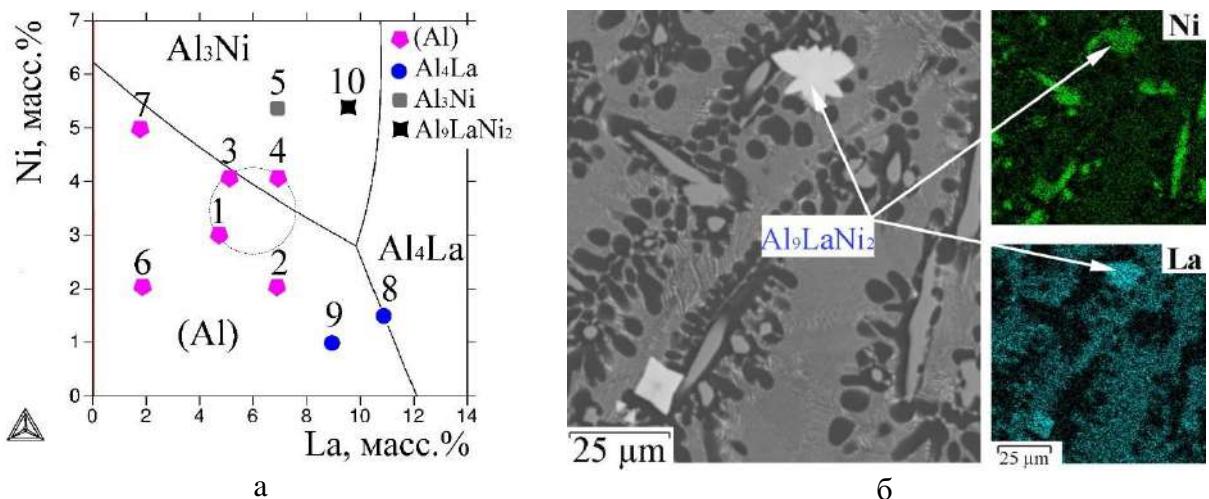


Рис. 5.11. Расчетная проекция поверхности ликвидус системы Al-Ni-La с нанесенными составами экспериментальных сплавов (таблица 5.8) (а) и СЭМ-структура литого сплава № 10 (б) [319].

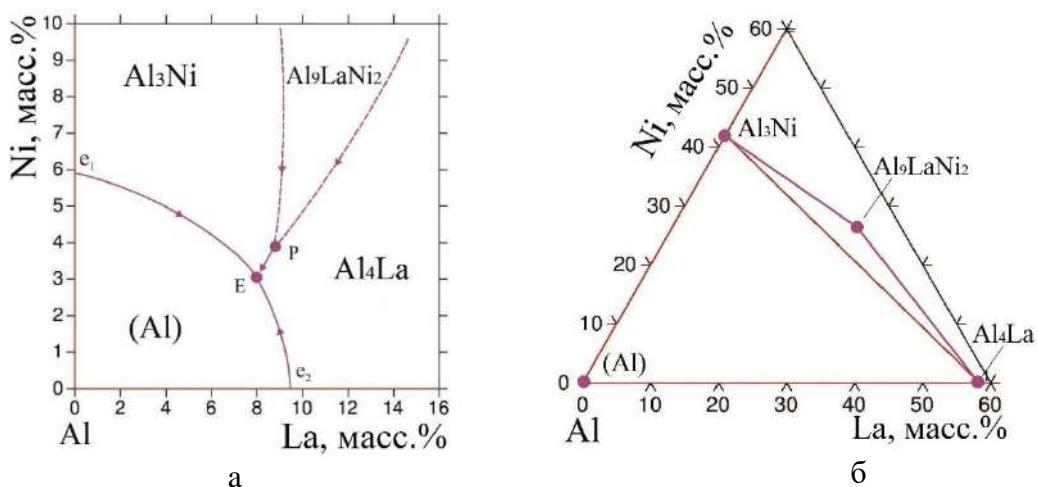


Рис.5.12. Проекция поверхности ликвидус (а) и распределение фазовых областей в твердом состоянии (б) в алюминиевом углу системы Al-Ni-La (б) [319].

Конкретный тип первичных кристаллов, обнаруженный в сплавах экспериментально, отмечен на расчетной диаграмме (рис. 5.11а). Из полученных данных можно видеть относительно плохую сходимость расчетных и экспериментальных данных. Кроме того, в сплаве 10 наряду с кристаллами фазы Al_3Ni были обнаружены первичные кристаллы ранее неизвестного тройного соединения (рис. 5.11б). По данным МРСА новое соединение имеет формулу, близкую к Al_9NiLa_2 . На основании экспериментальных данных предложена проекция поверхности ликвидуса (рис.5.12а) и распределение фазовых областей в системе Al-Ni-La в твердом состоянии (рис.5.12б). Если предположить равновесие между тройным соединением Al_4La ($\text{Al}_{11}\text{La}_3$) и Al_3Ni (рис.5.12б), то следует ожидать нонвариантной перитектической реакции $\text{L}+\text{Al}_9\text{NiLa}_2\rightarrow\text{Al}_4\text{La}+\text{Al}_3\text{Ni}$ (точка Р на

рис.5.12а). Равновесие между (Al) и бинарными соединениями предполагает предсказанную нонвариантную эвтектическую реакцию (точка Е на рис. 5.11а и 5.12а) [319].

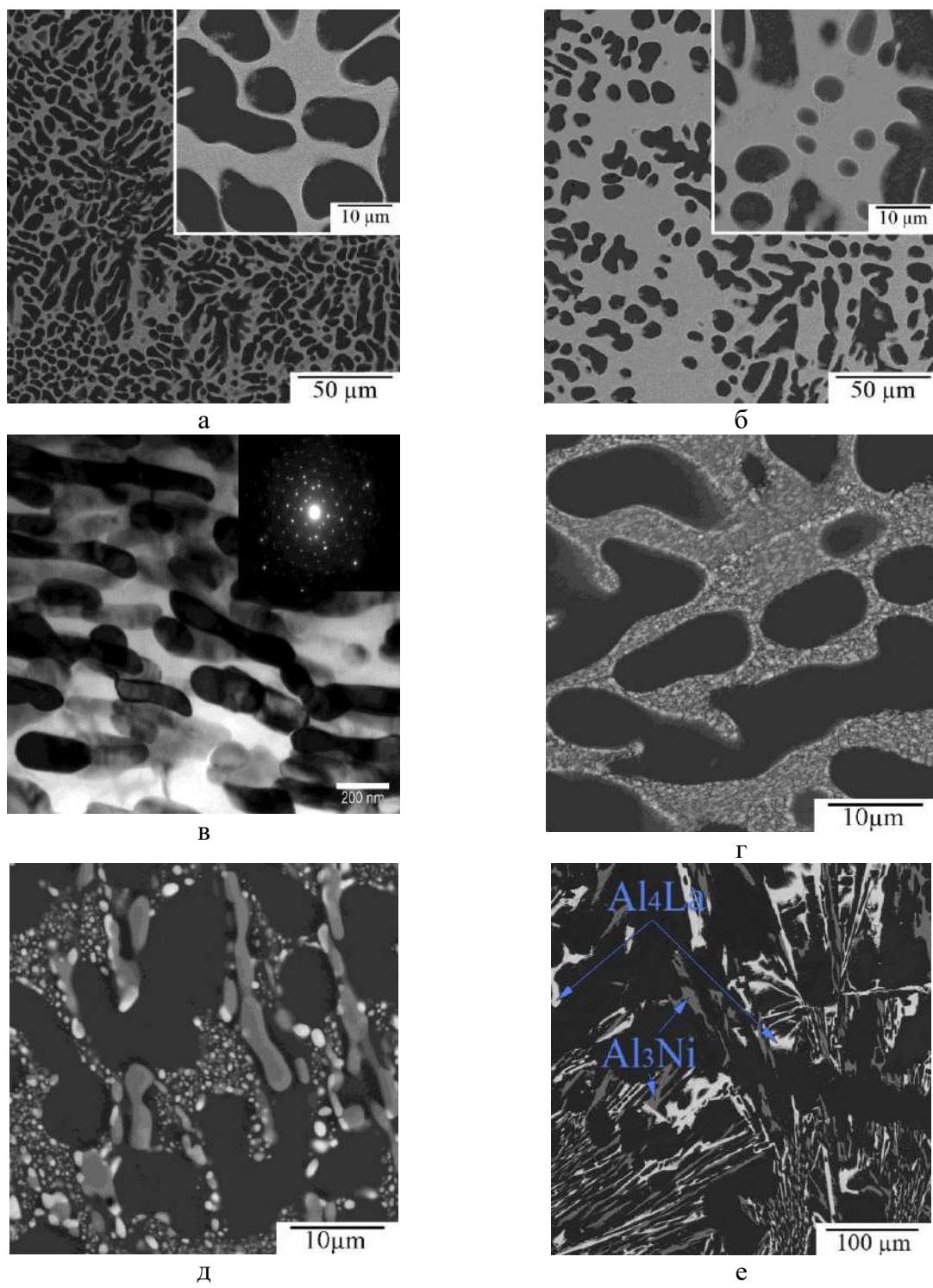


Рис.5.13. (а) Литая структура сплава 3 и (б, в) 4; (а, б) СЭМ и (в) ПЭМ (темное поле); (г) СЭМ-структура сплава 4 после отжига при 450 °С и (д) 550 °С в течение 12 ч и (е) структура сплава 4, полученная в результате медленного охлаждения в камере печи (скорость охлаждения $\sim 0,02$ °С/с) [319].

Структурный анализ, проведенный в работе [319], показал, что сплавы (№№ 1, 3 и 4) с избытком лантана в сравнению с Ni примерно до 1,7 раза и при общем содержании Ni и La около 10-12 масс.% (соответствующая площадь отмечена окружностью на рис. 5.12а) имеют наиболее перспективную микроструктуру, состоящую из ультратонкой эвтектики и практически нелегированных дендритов (Al) (рис.5.13а, б). ПЭМ-анализ структуры сплава 4 (рис.5.13в) с наибольшей долей эвтектики (таблица 5.8) показал, что эвтектические частицы слегка удлинены (в направлении отвода тепла при затвердевании сплава) и имеют размер около 30-70 нм в поперечном направлении и около 100-150 нм в продольном направлении. МРСА анализ хорошо подтверждает состав эвтектических частиц, соответствующих соединениям Al_3Ni и Al_4La ($Al_{11}La_3$). Для анализа термостабильности структуры сплав подвергли длительному отжигу при 450 и 550 °С в течение 12 ч. Согласно рис.5.13г, после отжига при 450 °С структура эвтектики становится более грубой по сравнению с литым состоянием, однако размер отдельных частиц все еще не превышает 1 мкм. В течение первых двух часов отжига твердость по Виккерсу снижается с 70 до 60 HV, а затем остается неизменной. Отжиг при 550 °С приводит к существенной деградации тонкой эвтектической структуры, внутри которой обнаруживаются крупные отдельные включения фазы Al_3Ni длиной до 5-7 мкм (рис.5.13д). Частицы фазы Al_4La (светлые кристаллы) остаются относительно дисперсными и имеют сферическую морфологию. Твердость по Виккерсу снижается до 55 HV в течение первых двух часов отжига, а затем остается неизменной. Структура сплава 4 (рис.5.13е), полученного медленным затвердеванием при охлаждении в печи (скорость охлаждения около 1 °С/мин), подтверждает наличие эвтектических кристаллов Al_3Ni и Al_4La ($Al_{11}La_3$) в равновесной структуре сплава.

Литой сплав 4 подвергался испытаниям на одноосное растяжение, которые показали, что его предел прочности составляет около 250 ± 10 МПа, предел текучести - 200 ± 10 МПа и относительное удлинение $3,0\pm0,2$ %. Следует подчеркнуть, что для промышленных сплавов на основе системы Al-Si для получения сопоставимой прочности необходимо использовать полный цикл термообработки, включающий закалку и старение. Хорошие механические свойства нового сплава связаны, прежде всего, с тонкой эвтектической структурой. Высокотемпературный отжиг при 450 °С в течение 12 ч снижает предел прочности до 180 МПа и повышает удлинение до 10 % [319].

5.4.2. Алюминиевый угол системы *Al-Ca-La*.

В работе [320] для исследования системы Al-Ca-La были приготовлены восемь модельных сплавов, химический состав которых, определенный методом спектрального анализа, представлен в таблице 5.9. Сплавы №№ 1–5 были приготовлены смешением бинарных сплавов Al14Ca и Al14La в различных массовых соотношениях: 1, 0,75, 0,7, 0,25 и 0, где 1 и 0 соответствуют бинарным сплавам Al14Ca и Al14La. Скорость охлаждения в интервале кристаллизации сплавов, получаемых в процессе заливки в графитовую форму, составляла около 10 К/с. Для получения структуры, близкой к равновесной в начальные моменты кристаллизации, сплавы также получали в процессе медленного охлаждения в интервале кристаллизации в камере печи со скоростью охлаждения около 0,02 К/с [137].

Таблица 5.9. Химический состав экспериментальных сплавов [320].

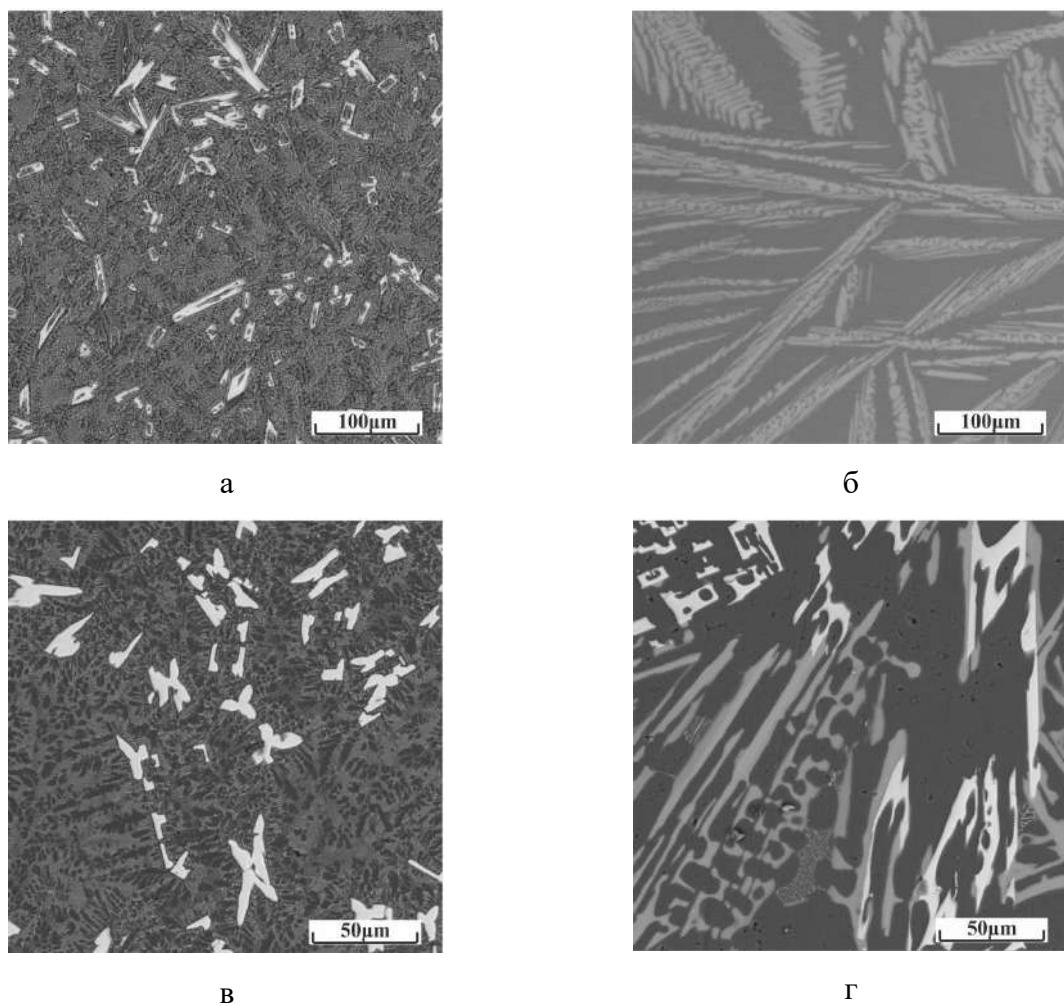
№	Обозначение	Химический состав, масс. %				Соотношение ¹	ПГ ² , мм
		Al	Ca	La	Mn		
1	Al14La	86,5	-	13,5	-	0	-
2	Al14Ca	86,7	13,3	-	-	1	-
3	Al10,5La3,5Ca	86,3	3,9	9,8	-	0,25	-
4	Al4,2La9,8Ca	86,7	9,1	4,2	-	0,70	-
5	Al3,5La10,5Ca	86,3	9,7	4,0	-	0,75	-
6	Al9La1Ca	90,6	1,0	8,4	-	-	-
7	Al7La2Ca	90,5	2,3	7,2	-	-	-
8	Al5La5Ca	90,3	4,9	4,8	-	-	-
9	Al4Ca1,5Mn	94,6	3,9	-	1,5	-	4-6
10	Al3Ca1La1,5Mn	94,1	3,1	1,2	1,6	-	4
11	Al2Ca2La1,5Mn	94,55	2,0	1,95	1,5	-	4-6
12	Al1Ca1La1,5Mn	96,7	1,1	0,85	1,35	-	12
13	Al1Ca3La1,5Mn	94,4	0,95	3,2	1,45	-	10
14	Al4La1,5Mn	94,7	-	3,85	1,45	-	4
15	Al1,5Mn	98,6	-	-	1,4	-	>16
16	Al4La	95,9	-	4,1	-	-	3
17	Al4Ca	96,2	3,8	-	-	-	3

¹Тройные сплавы (№3-5) получают смешением бинарных сплавов Al14Ca и Al14La в различных соотношениях: 1, 0,75, 0,7, 0,25, 0.

²Показатель горячеломкости определен по карандашной пробе [164].

5.4.2.1. Анализ фазовой диаграммы Al-Ca-La.

По данным термодинамических расчетов, опубликованным ранее в [321], алюминиевый угол тройной системы Al-Ca-La имеет простую эвтектическую структуру. Однако поверхность ликвидус, предсказанная термодинамическим расчетом, существенно отличается от экспериментальных данных. Для уточнения строения диаграммы была подробно проанализирована микроструктура восьми тройных сплавов. В работе [320] сплавы были получены путем относительно быстрого (скорость охлаждения ~ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{с}$) и медленного (скорость охлаждения около $\sim 0,02$ $^{\circ}\text{C}/\text{с}$) охлаждения при кристаллизации. Первый режим охлаждения соответствует условиям, близким к условиям промышленного производства, а второй обеспечивает формирование в начальные моменты кристаллизации фазового состава, близкого к равновесному. Типичные микроструктуры сплавов представлены на рис. 5.14 [320].



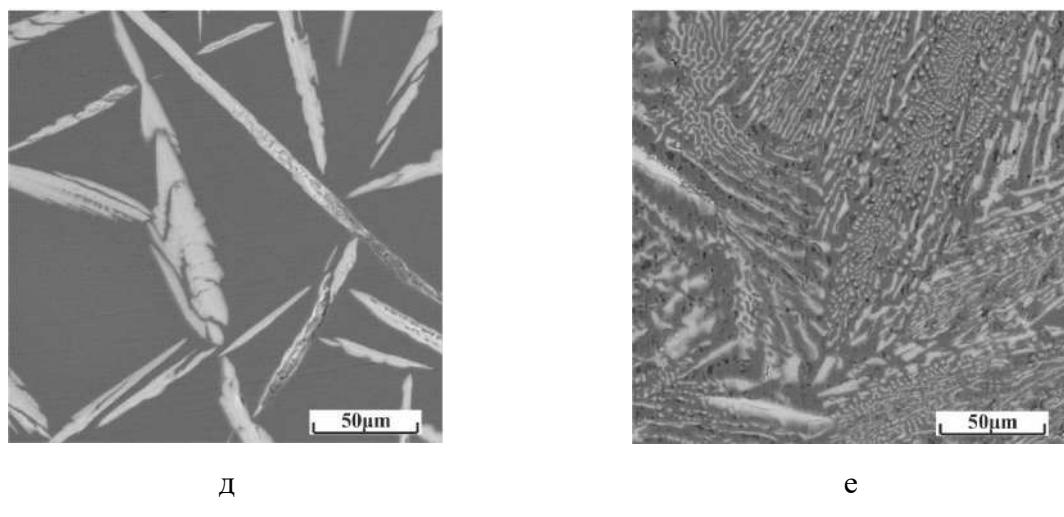


Рис. 5.14. СЭМ-микроструктура сплавов № 1 (а), 2 (б), 3 (в, г) и 5 (д, е), полученных (а, б, в, д) при скорости охлаждения 10 град/с и (г, е) в процессе медленного затвердевания при скорости охлаждения $\sim 0,02$ $^{\circ}\text{C}/\text{с}$ [320].

Фазовый состав сплавов был проанализирован с использованием методов РФА и МРСА, основные результаты которых представлены в таблице 5.10 [320]. Согласно расчетным данным две фазы (Al_4Ca и $\text{Al}_3\text{La}_{11}$) должны находиться в равновесии с алюминиевым твердым раствором (Al). Однако результаты экспериментальных исследований, приведенные в [320], свидетельствуют о наличии значительной взаимной растворимости между соединениями $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ и Al_4Ca . Установлено, что концентрация La в соединении Al_4Ca достигает 3,7 ат.-% (см. таблица 5.10). По данным РФА увеличение концентрации La в Al_4Ca приводит к заметным изменениям параметра решетки c и плотности соединения. Действительно, замена 16 % атомов кальция на атомы лантана приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки c на 0,8 % и увеличению плотности на 13 %. Несмотря на такое увеличение плотности, она все равно остается ниже, чем у алюминия. Следует также отметить, что растворение лантана приводит к заметному снижению микротвердости соединения Al_4Ca с 178 до 150 HV (таблица 5.10). Значительная растворимость наблюдается также для атомов кальция в фазе $\text{Al}_{11}\text{La}_3$. Для тройного сплава № 3 (таблица 5.9) растворимость кальция в фазе $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ достигает 6,45 ат.-%, что означает, что около 32 % атомов лантана замещены атомами кальция. Дальнейшее увеличение концентрации кальция в сплаве позволило выявить более широкую область гомогенности соединения $\text{Al}_{11}\text{La}_3$. Например, как видно из таблицы 5.10, концентрация кальция в фазе $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ становится даже выше, чем лантана. Однако по данным РФА и металлографического анализа (рис. 5.14в, г) тип кристаллической решетки и морфология первичных кристаллов соединения по-прежнему соответствуют интерметаллиду $\text{Al}_{11}\text{La}_3$.

(рис.5.14а). Кальций оказывает сложное влияние на параметры решетки соединения $Al_{11}La_3$, но это влияние весьма существенно, особенно при более высокой концентрации кальция (таблица 5.10). Аналогично увеличение растворимости кальция приводит к заметному снижению микротвердости соединения $Al_{11}La_3$ (таблица 5.10). Следует отметить, что влияние растворимости на механические свойства интерметаллидов связаны со сложными процессами перегруппировки и взаимодействия между атомами, которые требуют более детального анализа для интерпретации полученных результатов.

Таблица 5.10. Данные РФА и МРСА о химическом составе, структуре и свойствах соединений $Al_4(Ca,La)$ и $Al_{11}(La,Ca)_3$ [320].

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

Таким образом, согласно экспериментальным данным, в тройной системе Al-Ca-La в равновесии с (Al) находятся две фазы $Al_4(Ca,La)$ и $Al_{11}(La,Ca)_3$. Проекция поверхности ликвидуса тройной системы (рис.5.15а) предложена с учетом строения бинарных систем Al-Ca и Al-La. В представленном варианте утверждается, что в алюминиевом углу рассматриваемой тройной системы можно ожидать одну нонвариантную эвтектическую реакцию $L \rightarrow [Al + Al_4(Ca,La) + Al_{11}(La,Ca)_3]$. Следует отметить, что, согласно полученным данным, эвтектическая точка в бинарной системе Al-La составляет около 9 масс.%(см. рис. 5.15а), что существенно ниже, чем сообщалось ранее [174].

Соответственно, ожидаемое распределение фазовых областей в твердом состоянии приведено на рис. 5.15б. Как видно, основная часть диаграммы состоит из двух двухфазных областей $Al + Al_4(Ca,La)$ и $Al + Al_{11}(La,Ca)_3$ и одной трехфазной области $Al + Al_4(Ca,La) + Al_{11}(La,Ca)_3$. Из-за значительной взаимной растворимости между соединениями

$\text{Al}_{11}(\text{La},\text{Ca})_3$ и $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})$ трехфазная область достаточно узкая, поэтому затвердевание подавляющего большинства сплавов происходит не доходя до нонвариантной эвтектики.

Далее для характерных сплавов данной системы проведен анализ технологичности при получении изделий стандартными методами металлургических переделов, включающих литье и деформационную обработку.

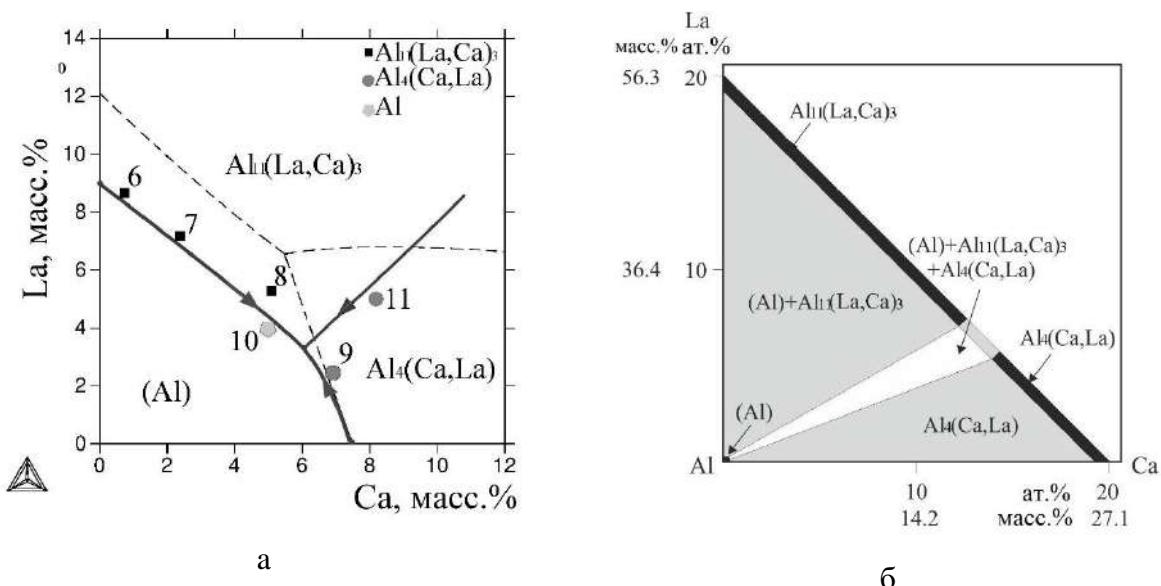


Рис. 5.15. Предлагаемое строение фазовой диаграммы Al-Ca-La в области алюминиевого угла: (а) проекция поверхности ликвидус и (б) распределение фазовых областей в твердом состоянии. Пунктирная линия на рисунке 5.15а показывает рассчитанную в программе Thermo-Calc проекцию поверхности ликвидус. На схеме отмечен тип первичных кристаллов, обнаруженный в сплавах из таблицы 5.9 [320].

5.4.2.2. Склонность $\text{Al}-\text{Ca}-\text{La}-\text{Mn}$ сплавов к горячеломкости.

Для исследований технологических свойств изучался четверной сплав с марганцем, поскольку базовые тройные сплавы Al-Ca-La обладают недостаточной прочностью [321]. Известно, что введение марганца до ~ 2 масс. % дополнительно упрочняет алюминиевые сплавы [111].

Результаты анализа показателя горячеломкости для некоторых экспериментальных сплавов представлены в таблице 5.9. Можно видеть, что базовые бинарные сплавы Al_4La и Al_4Ca с высоким содержанием эвтектики имеют крайне низкую склонность к горячеломкости. Напротив, для твердорастворного сплава $\text{Al}_{11.5}\text{Mn}$ данная склонность крайне высокая (находится за пределами возможностей измерений использованной пробы). Однако добавление марганца в эвтектические сплавы $\text{Al}_4\text{La}_{1.5}\text{Mn}$ и $\text{Al}_4\text{Ca}_{1.5}\text{Mn}$ приводит

к несущественному повышению их склонности к горячеломкости. При этом сплавы обеих систем демонстрируют примерно равный ПГ, что также является дополнительным фактором в пользу более дешевой и легкой добавки кальция. Для промежуточных сплавов Al-(1-3) масс.%Ca-(1-3) масс.% La-1,5 масс.% Mn химический состав неоднозначно влияет на ПГ. Для сплавов с превалирующим содержанием лантана наблюдается заметное повышение ПГ, тогда как для сплавов с превалирующим содержанием кальция, например, для сплава Al₃Ca₁La_{1,5}Mn ПГ практически не отличается от двойного или тройного сплава. Таким образом, в сложнолегированных сплавах на основе Al-Ca-La-Mn предпочтительными с точки зрения ПГ также являются композиции с избытком кальция, в частности, для создания высокотехнологичных материалов представляется перспективной композиция на базе Al₃Ca₁La_{1,5}Mn.

5.4.2.3. Деформационная обработка Al-Ca-La-Mn сплавов.

Для оценки деформируемости сплавов данной системы в работе [294] была использована композиция Al-3масс.%Ca-2масс.%La-1,5масс.%Mn (Al₃Ca₂La_{1,5}Mn), которую получали в виде плоских слитков 10x40x180 мм, и далее подвергали при 400 °C горячей прокатке до толщины 2 мм (суммарная степень деформации 80 %) без предварительного отжига. Также были получены листы толщиной 1 мм по различным режимам, включающим как горячую прокатку (ГП) с промежуточными отжигами (обозначение Т/О), так и холодную прокатку (ХП) в соответствии с данными таблица 5.11.

Из данного сплава также получали проволоку [294]. Получение проволоки производилось из цилиндрического слитка диаметром 40 мм, первичную деформационную обработку которого проводили на трехвалковом стане винтовой прокатки МИСиС 100Т при температуре, не превышающей 450 °C. Полученный пруток диаметром 14 мм докатывали на министане винтовой прокатки МИСиС 40Т до 9 мм. Далее прокаткой в вальцах получали проволоку с квадратным сечением 1x1 мм, которую после промежуточного отжига подвергали волочению в фильере до диаметра 0,5 мм [294].

Таблица 5.11. Режимы термомеханической обработки [294].

№	Режим
1	ГП 2 мм
2	ГП 2 мм + ХП 1мм
3	ГП 2 мм + Т/О 400 °C, 1ч + ГП 1мм

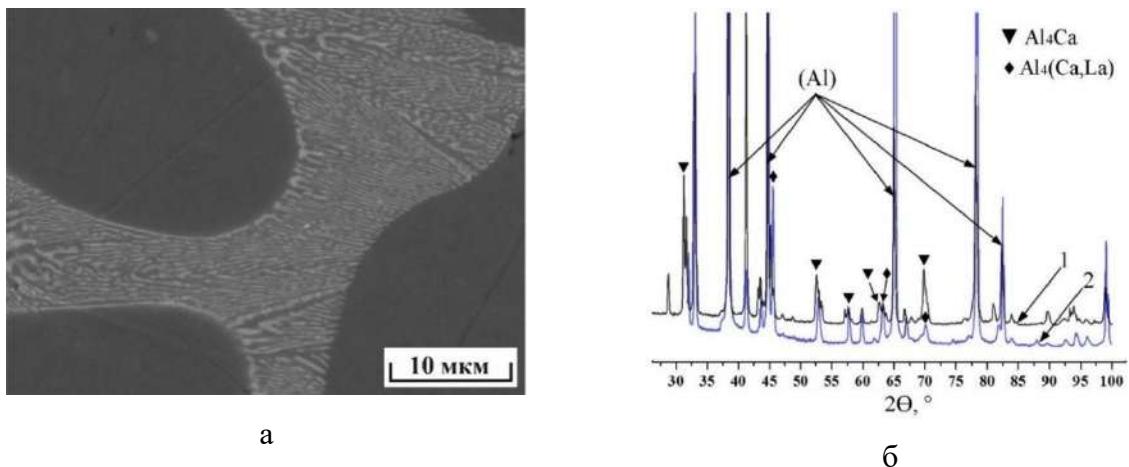


Рис.5.12. (а) Структура сплава в литом состоянии и (б) рентгено-дифракционная картина экспериментального $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}_{1,5}\text{Mn}$ (1) сплава в сравнении с двойным сплавом Al -масс.% 14Ca (2) [294].

Термостойкость деформированных полуфабрикатов изучалась путем продолжительного отжига образцов в диапазоне температур 150-350 °С и измерением изменения твердости через определенные промежутки времени.

Таблица 5.12. Состав структурных составляющих в слитке сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}_{1,5}\text{Mn}$ [294].

Структурная составляющая	Концентрация, масс.%			
	Ca	La	Mn	Al
(Al)	0,04 ($\pm 0,06$)	0,01 ($\pm 0,17$)	1,37 ($\pm 0,11$)	ост.
Эвтектика	6,78 ($\pm 0,12$)	4,22 ($\pm 0,22$)	1,02 ($\pm 0,11$)	ост.

Рисунок 5.12а показывает, что литая микроструктура сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}_{1,5}\text{Mn}$ состоит из алюминиевого твердого раствора (Al) и дисперсной эвтектики, внутри которой толщина отдельных пластин эвтектических частиц, образованных при скоростях охлаждения расплава ~ 10 К/с, составляет менее 1 мкм [294]. Согласно результатам спектрального анализа (таблица 5.12) кальций и лантан полностью входят в состав эвтектики. Распределение марганца более однородно. Содержание марганца обнаруживается как в эвтектике, так и в алюминиевом твердом растворе, причем концентрация в последнем примерная такая же, как и в сплаве – 1,5 масс.%. Рентгенофазовый анализ (рис.5.12б) сплава в литом состоянии выявляет наличие двух фаз – алюминиевого твердого раствора (Al) и эвтектической фазы $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})$, объемная доля которой, согласно результатам

количественного анализа, составляет $\sim 15\%$ [294]. Таким образом, лантан не образует отдельной фазы и полностью растворяется в кальциевом интерметаллиде. Как можно видеть из рисунка 5.12б дифракционная картина нового сплава качественно слабо отличается от таковой для бинарного двухфазного $\text{Al}+\text{Al}_4\text{Ca}$ сплава. Разница заключается в соответствующем смещении пиков интерметаллидного соединения, что вызвано образованием твердого раствора на его основе [294].

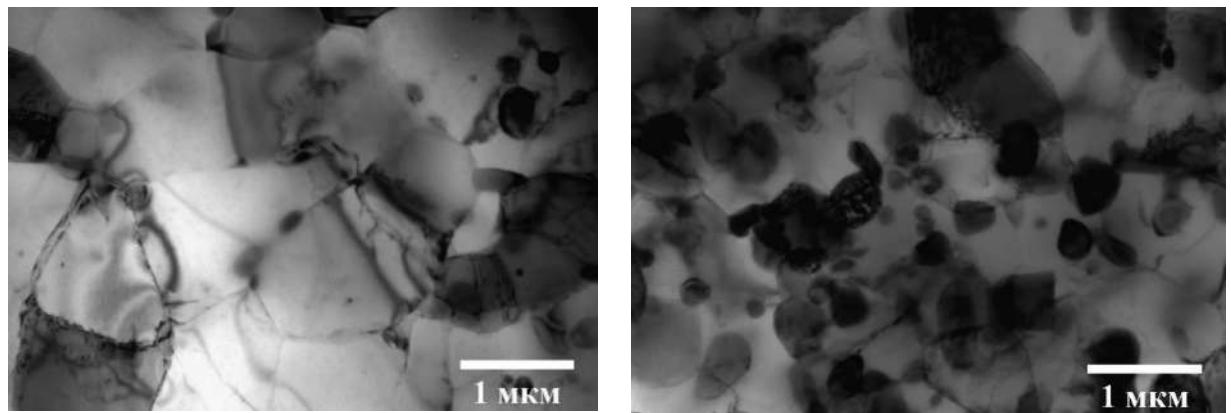


Рис.5.13. Структура листового проката (ПЭМ) по режиму 3 (а, б) в соответствии с табл. 5.11 [294].

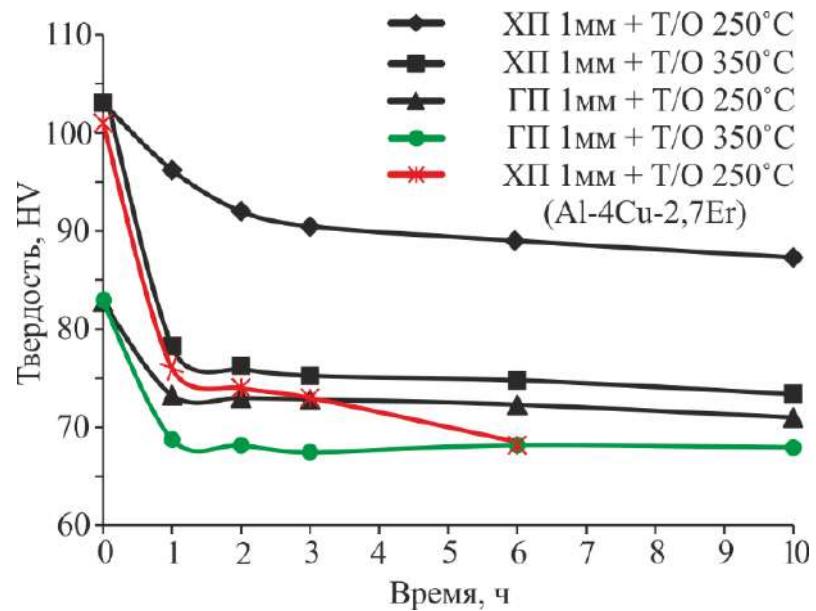


Рис.5.14. Сравнительная оценка твердости экспериментальных сплавов $\text{Al}-3\text{Ca}-2\text{La}-1,5\text{Mn}$ и $\text{Al}-3\text{Cu}-2,7\text{Er}$ [322] в виде листового проката толщиной 1 мм в отожженном состоянии [294].

Как показано в работе [294], в процессе ГП экспериментальный сплав продемонстрировал высокую технологичность (степень деформации составила $\sim 80\%$), что

позволило получить 2 мм листы без дефектов и обеспечить их докат в процессе ГП и ХП до толщины 1 мм. При этом анализ структуры ПЭМ (рис. 5.13) показал, что эвтектические частицы приобретают сферическую форму, и обладают средним характерным размером ~300-500 нм. Отдельные включения обнаруживаются по границам зерен и субзерен, что свидетельствует об их эффективности в качестве стабилизаторов структуры при рекристаллизации. В результате этого средний поперечный размер зерна даже после высокотемпературного отжига 350 °C в течение 0,5 ч составляет не более 1 мкм [294].

Относительно высокая термическая стабильность структуры, изученная в работе [294], также подтверждается анализом микротвердости (рис. 5.14). Можно видеть, что отжиг при 250 °C холоднодеформированного листа толщиной 1 мм (степень деформации 50 %) приводит к плавному снижению микротвердости в течение первых трех часов с 103 HV до 89 HV (то есть на ~14 %), после чего наблюдается переход на установившуюся стадию, характеризующуюся практически постоянным значением микротвердости вплоть до 10 ч выдержки. Для описанного ранее сплава эвтектического типа Al4Cu2,7Y [322], полученного в виде холоднокатанных листов толщиной 1 мм, аналогичный отжиг приводит к резкому снижению микротвердости на ~25 % (с 100 HV до 75 HV) уже после первого часа изотермической выдержки [294]. Шестичасовая выдержка (максимально приведенная авторами статьи) приводит к дополнительному снижению микротвердости до ~68 HV. Для столь резкого снижения микротвердости нового алюмо-кальциевого сплава требуется существенно более высокая температура отжига. В частности, как можно видеть из рис. 5.14, отжиг нового сплава при 350 °C приводит к аналогичному со сплавом Al4Cu2,7Y, отожженным при температуре на сто градусов ниже, падению твердости [294]. Однако, в отличие от последнего, после снижения микротвердости в первые часы отжига, последующая выдержка вплоть до 10 ч слабо влияет на микротвердость алюмо-кальциевого сплава.

Механические испытания на одноосное растяжение деформированных полуфабрикатов, проведенные в работе [294], показали, что горячекатаные листы толщиной 2 и 1 мм обладают более сбалансированным сочетанием механических свойств, характеризующихся относительно высоким пределом прочности 260-290 МПа, пределом текучести 220-235, при высоком относительном удлинении 5,5-8,5 %. Отжиг горячекатанных образцов при 250 °C – 1 ч (таблица 5.13) слабо влияет на механические свойства листов, тогда как отжиг при 350 °C – 0,5 ч приводит к снижению прочностных свойств на 7-9 %, при повышении показателя пластичности на ~80 %, достигая более 15 %. Холодная прокатка до 1 мм приводит к интенсивному развитию деформационного упрочнения, что обеспечивает повышение предела прочности сплава до 340 МПа при

относительно невысоком удлинении 2,8 %. Последующий отжиг для снятия напряжений при 250 °C – 1 ч слабо влияет на прочностные свойства, тогда как показатель пластичности повышается еще на пару процентов [294]. Отжиг 350 °C – 0,5 ч приводит к достижению приемлемого сочетания механических свойств, характеризующихся высоким пределом прочности ~290 МПа, пределом текучести ~250 МПа и относительным удлинением ~6,5 %. Следует отметить, что отжиг при относительно невысокой температуре 250 °C и выдержке 0,5 ч холоднодеформированного сплава Al4Cu2,7Y [322] приводит к снижению прочности на 25 % (σ_b ~240 МПа) при незначительном повышении пластичности (δ ~ 6 %) [294].

Таблица 5.13. Механические свойства сплава Al3Ca2La1,5Mn в деформированном и отожженном состояниях [294].

Режим	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
ГП 2 мм	292±3	236±2	5,5±0,2
ГП 2 мм + Т/О 400 °C + ГП 1мм	260±2	222±4	8,5±1,5
ГП 2 мм + Т/О 400 °C + ГП 1мм + Т/О 250 °C, 1ч	255±1	214±3	9,6±0,5
ГП 2 мм + Т/О 400 °C + ГП 1мм + Т/О 350 °C, 0,5ч	240±4	200±3	15,5±1,2
ГП 2 мм + ХП 1мм	340±3	302±3	2,8±0,5
ГП 2 мм + ХП 1мм + Т/О 250 °C, 1ч	336±3	274±4	4,3±0,4
ГП 2 мм + ХП 1мм + Т/О 350 °C, 0,5ч	290±3	255±2	6,5±0,2

Высокая деформируемость сплава при прокатке позволила предположить о возможности получения из него проволоки [294]. Выбор проволоки в качестве объекта исследования был обусловлен оценкой деформационной технологичности сплавов системы Al-Ca-La-Mn и сравнительной оценкой механических свойств с марочным термостойким проводниковым сплавом с РЗМ (01417). В дополнение к схожей микроструктуре, состоящей из равномерно распределенных интерметаллических фаз в алюминиевой матрице, кальций существенно дешевле и способен значительно снизить плотность сплавов [294].

Прокатка на вальцах алюмокальциевого сплава Al3Ca2La1,5Mn показала отсутствие обрывов вплоть до конечного размера 1x1 мм [294]. Обжатие составило около 98 %. Холодная деформация способствовала еще большему измельчению структуры, которая приведена на рис. 5.15. В процессе волочения в фильере обрывы также не были зафиксированы. При минимальном диаметре проволоки (0,5 мм) обжатие составило ~90 %.

Оценка механических свойств проволоки, проведенная в работе [294], показала, что полученный алюмокальциевый сплав с РЗМ может рассматриваться в качестве материала, работающего при значительных теплосменах. В частности, после 1-часового нагрева при 400 °С временное сопротивление на разрыв (проводки диаметром 0,5 мм) составило 240 МПа, а предел текучести – 200 МПа [294]. Для сравнения, временное сопротивление на разрыв холоднокатанной проволоки из марочного сплава с РЗМ (01417), в котором содержится порядка 7 масс.% дорогостоящих РЗМ, составляет 230 МПа [158].

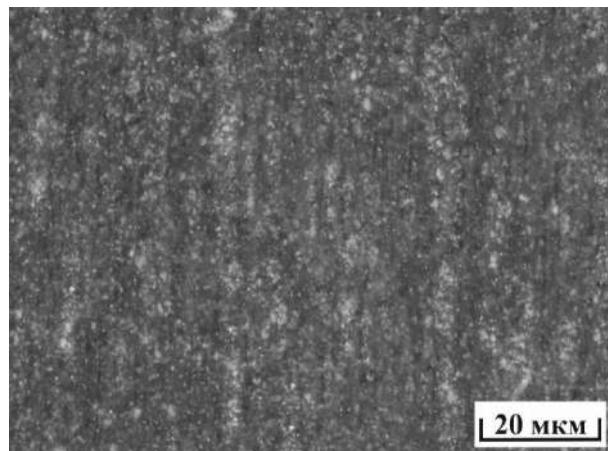


Рис.5.15. Структура проволоки алюмокальциевого сплава (продольное сечение: 0,5 мм, [294].

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) является хорошо изученным методом модификации структуры чистых металлов и сплавов [323-325]. Метод ИПД кручения под высоким давлением (КВД) является одним из самых эффективных для исключительного измельчения зерна и экстремального повышения прочности [326, 327], в частности для алюминия и алюминиевых сплавов [328-331]. Наиболее высокопрочные деформируемые сплавы типа 7075 и 7050 после КВД и старения демонстрируют сверхвысокий предел текучести 1 ГПа (т.е. ~330 HV) [332, 333]. Однако высокая растворимость и скорость диффузии цинка, марганца и меди в алюминиевой матрице приводят к интенсивной потере прочности сплавов уже при кратковременном нагреве при температуре >200 °С. С другой стороны, деформации сжатия во время КВД предотвращают растрескивание, что позволяет обрабатывать труднообрабатываемые алюминиевые сплавы с высоким содержанием частиц, малорастворимых в алюминии, например, эвтектических [334-336]. В этом смысле синергетическое сочетание измельчения зерна с дополнительными механизмами упрочнения, такими как дисперсионное твердение

посредством вторичных фаз, становится мощным инструментом для одновременного повышения прочности сплавов после КВД как при комнатной, так и при повышенных температурах. В качестве сравнения интерес представляют работы, посвященные влиянию КВД на сплавы, содержащие 1-10 масс.% Fe [336-341], поскольку железо также обладает крайне низкой растворимостью в алюминии (до 0,01 ат. % [105]), а после кристаллизации в структуре сплавов присутствуют интерметаллиды, напр. Al_6Fe и/или Al_3Fe . Сообщается также [336-341], что КВД сплавов Al-Fe увеличивает растворимость железа в алюминии (до 1 ат. %). Это открывает возможность дополнительного упрочнения сплава за счет последующего старения. Однако максимальный уровень упрочнения, достигаемый таким образом, является умеренным (от ~ 185 HV после КВД до ~ 205 HV после старения [339]) для алюминиевых сплавов после КВД. Кроме того, свойства экспериментальных сплавов не обладают термической стабильностью. Микротвердость сплавов быстро снижается после 3-часового старения при температуре 200 °C.

Следует отметить, что альтернативной эвтектической системой, перспективной для ИПД и, в частности КВД, может явиться система на базе Al-Ca. Имеются литературные данные о влиянии КВД на структуру и механические свойства многокомпонентного сплава Al-4Ca-Mn-Zr-Sc, содержащего переходные и редкоземельные металлы [341, 342]. Полученные данные свидетельствуют о том, что твердость сплава после КВД достигает 275 HV, тогда как последующий кратковременный отжиг при 250 °C в течение 1 ч снижает микротвердость почти в два раза. С другой стороны, ранее проведенные работы показали также эффективность КВД для алюминиевых сплавов, содержащих РЗМ [343], которые после обработки обладают высоким комплексом функциональных свойств. Например, КВД сплавов Al-4-8 мас.% (Ce, La) обеспечивает хорошее сочетание прочности, пластичности и электропроводности [344, 345]. Сообщается также, что КВД приводит к образованию аномально пересыщенного Ce и La алюминиевого твердого раствора. Таким образом, на основе имеющихся сведений по влиянию КВД на структуру и свойства сплавов с кальцием и РЗМ в работе [292] были проведены дополнительные исследования влияния данного вида ИПД на структуру и свойства рассмотренного выше нового модельного сплава $Al_3Ca_2La_1,5Mn$.

Объектом экспериментального исследования был сплав фактического состава, масс. %: Al-3,6Ca-2,6La-1,5Mn, полученный путем литья в графитовую цилиндрическую изложницу диаметром 40 мм. Далее из полученного слитка вырезались диски диаметром 10 мм и толщиной $1,0 \pm 0,1$ мм и помещали между двумя наковальнями установки КВД при комнатной температуре. Все диски подверглись 10 оборотам КВД, выполненным при комнатной температуре, давлении 6 ГПа и скорости вращения 1 об/мин. Толщина дисков

после обработки КВД составила $0,4 \pm 0,02$ мм. После КВД для полученных образцов проводили отжиг (старение) по ступенчатому режиму в диапазоне температур от 100 до 250 °С с шагом 50 °С и выдержкой на каждой ступени 1 ч [292].

Литая микроструктура (рис.5.16) соответствует рассмотренной выше для данного сплава и состоит из ультратонкой эвтектики и алюминиевой матрицы (Al), легированной марганцем ~1,5 масс.% (0,72 ат.%) Mn. При этом лантан не образует отдельной фазы и полностью растворяется в соединении $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})$ [292].

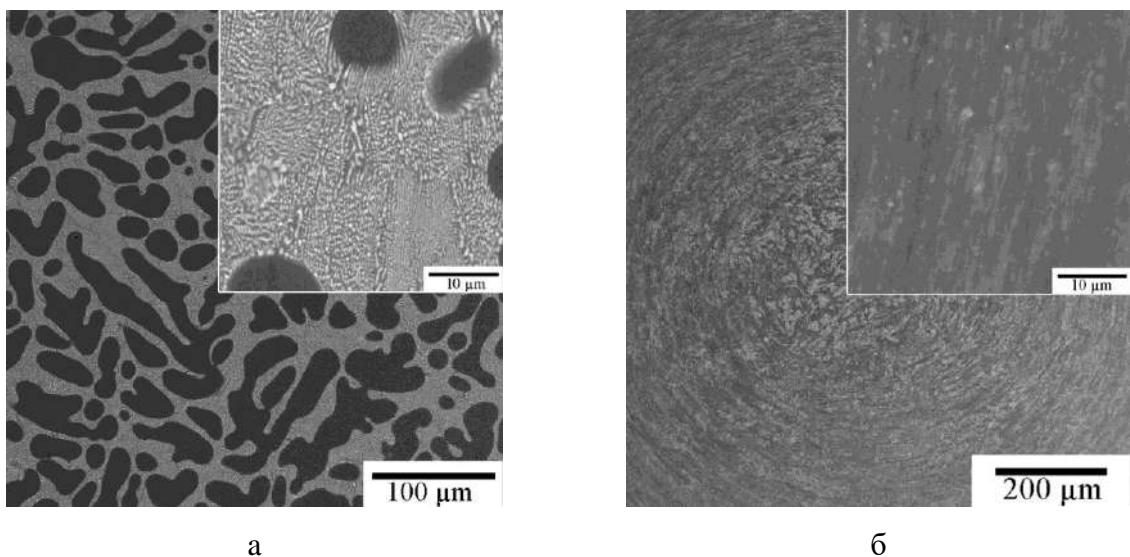


Рисунок 5.16. СЭМ микроструктура сплава Al-3,6Ca-2,6La-1,5Mn: (а) в литом состоянии и (б) в состоянии после КВД [292].

Структуру после КВД можно охарактеризовать как квазиэвтектическую, поскольку на изображении практически отсутствуют первичные кристаллы алюминиевого твердого раствора (Al) (рис. 5.16б). Деформация приводит к значительному измельчению и более равномерному распределению кристаллов интерметаллической фазы. ПЭМ анализ (рис. 5.17) выявил формирование нанокристаллической структуры с преобладающим размером зерен (субзерен) ~30 нм (рис.5.17а, б). Типичный размер частиц эвтектической фазы $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})$ уменьшается до 10-15 нм (рис. 5.17в), что в среднем более чем в 10 раз меньше, чем в литом сплаве [292].

Вышеупомянутые изменения в структуре сплава после КВД повышают микротвердость, которая определялась на середине радиуса образца, до 2,5 ГПа, что примерно в 4 раза выше, чем в исходном литом состоянии (0,6 ГПа). Данные о влиянии температуры на микротвердость при ступенчатом отжиге сплава после КВД в диапазоне 100-200 °С с выдержкой на каждой ступени по 1 ч, полученные в работе [292], представлены

на рис. 5.17г. Получен довольно неожиданный результат. В отличие от более ранних результатов [341], показавших, что ступенчатый отжиг сплава Al-4 мас.% Ca-Sc-Mn, подвергнутого КВД при комнатной температуре, приводит лишь к снижению микротвердости (пунктирная линия на рис. 5.17г), аналогичный отжиг для нового сплава повышает микротвердость до $\sim 3,1$ ГПа, что на $\sim 25\%$ выше, чем в исходном состоянии после КВД.

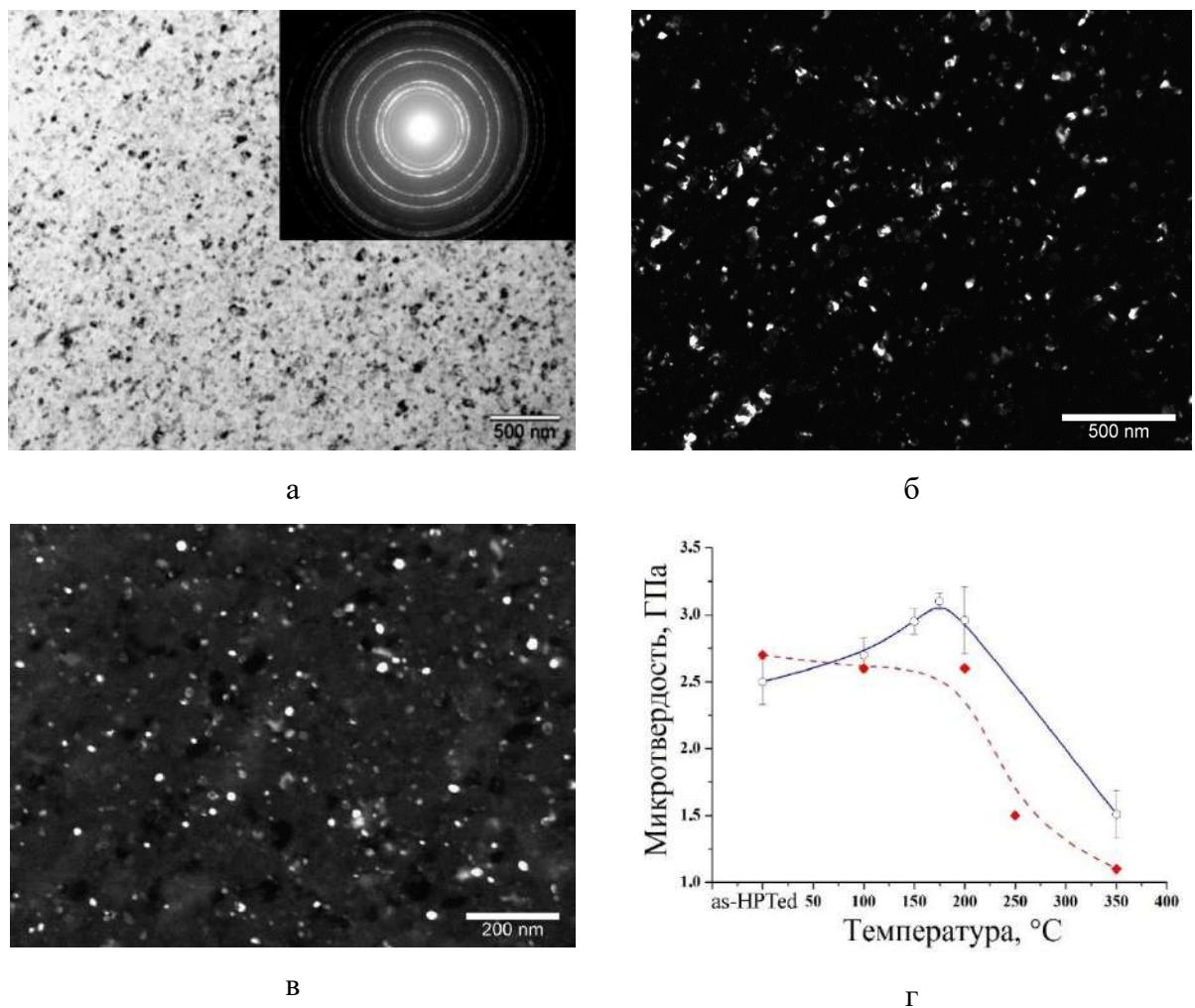


Рисунок 5.17. ПЭМ-микроструктура сплава Al-3,6Ca-2,6La-1,5Mn после КВД на 10 оборотов: (а) светлое поле; (б) темное поле в рефлексах Al и (в) темное поле в рефлексах $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})$. (г) – микротвердость нового сплава Al-3,6Ca-2,6La-1,5Mn (сплошная линия) и сплава сравнения Al4CaScMn [341] (пунктирная линия) после КВД и последующего ступенчатого старения в диапазоне 100–200 °C с шагом 50 °C и выдержкой 1 ч на каждом шагу [292].

Чтобы понять возможные причины наблюдаемого упрочнения, вызванного отжигом, в работе [292] были проведены дополнительные прецизионные исследования тонкой

структуры после старения. ПЭМ-анализ не выявил существенных различий в среднем размере зерна и частиц по сравнению с таковыми в деформированном состоянии (рис.5.18а,б).

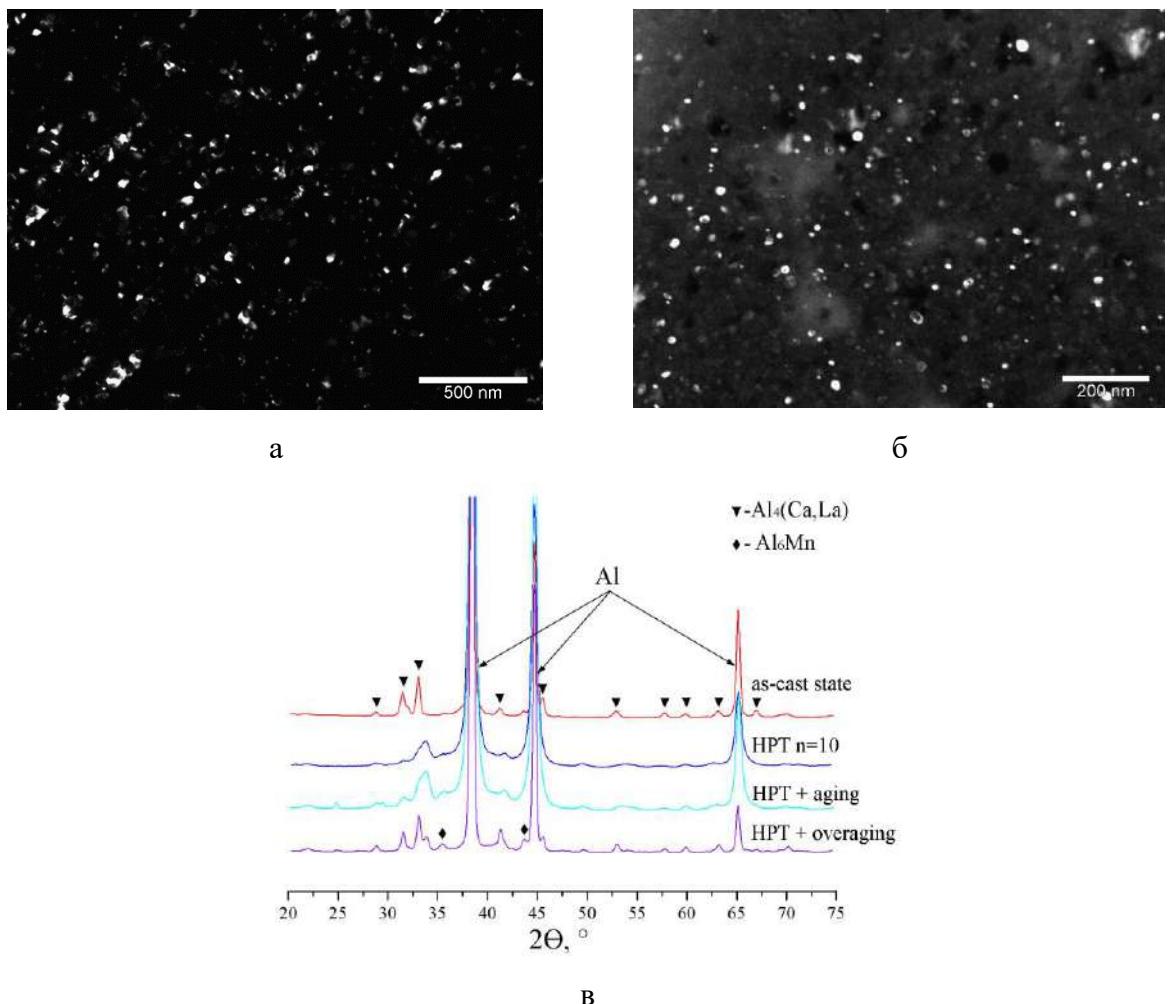


Рисунок 5.18. ПЭМ-структура сплава после КВД и старения: (а) темное поле в рефлексах Al, (б) темное поле в рефлексах $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})$ и (в) рентгеновские спектры модельного сплава Al-3,6Ca-2,6La-1,5Mn в различных структурных состояниях [292].

Рентгенографические исследования (рис.5.18в) показали, что по сравнению с литым состоянием сплав после КВД содержит гораздо меньше эвтектической фазы $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})$, детектируемое количество которой (~2-4 об.%) находится на уровне порога чувствительности метода [292]. По данным количественного анализа рентгенограмм отжиг (старение) на максимальную твердость дополнительно увеличивает обнаруживаемое количество эвтектической фазы на 1-2 об.%. Длительный отжиг при 250°C в течение 5 ч (режим перестаривания) приводит к полному восстановлению исходного количества эвтектической фазы $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})$ (~13 об. %), при этом наблюдаются дополнительные пики,

соответствующие фазе Al_6Mn в количестве $\sim 4,5$ об.%. Следует отметить, что отжиг при температуре ниже 400 $^{\circ}\text{C}$ литых или холоднодеформированных образцов сплавов $\text{Al}-\text{Mn}$, полученных в стандартных (промышленных) условиях кристаллизации, требует десятков часов для распада твердого раствора и образования фазы Al_6Mn , тогда как отжиг при $400-450$ $^{\circ}\text{C}$ приводит к формированию дисперсионных разнородных частиц размером 100 нм, которые мало влияют на упрочнение сплава. По данным рентгеноструктурного анализа параметр решетки (Al) не зависит от структурного состояния сплава и близок к табличному для чистого алюминия (с учетом точности измерения параметра решетки $\sim \pm 0,004$ \AA) [292].

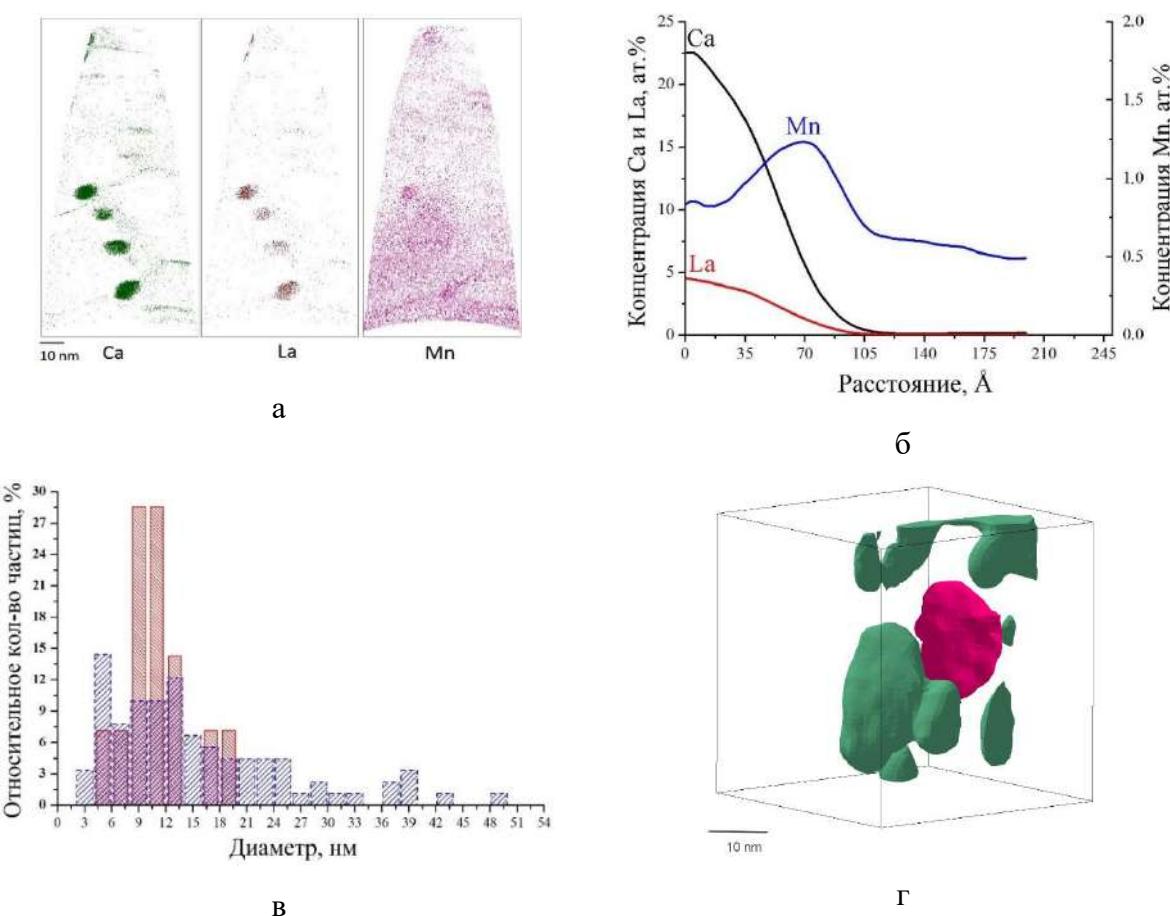


Рисунок 5.19. Анализ методом атомно-зондовой томографии: (а) атомные карты распределения Ca , Mn и La в структуре сплава после КВД, (б) профили состава интерметаллидных частиц $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})$, (в) распределение частиц $\text{Ca}-\text{La}$ по размерам в исходном состоянии после КВД (сплошные столбцы) и после старения (пунктирные столбцы) и изоконцентрационные поверхности (г). Зеленый цвет: $\text{Ca}-\text{La}$ (концентрация выше 17,2%). Розовый: Mn (концентрация выше 8,8%). Размер области $47 \times 47 \times 50$ нм [292].

Прецизионный анализ структурных изменений в работе [292] проводился также с использованием метода атомно-зондовой томографии (АЗТ). Типичный набор полученных

данных для сплава Al-3,6Ca-2,6La-1,5Mn после КВД показан на рис. 5.19. Результаты подтверждают сегрегацию атомов Ca и La по границам зерен (субзерен) алюминиевой матрицы (рис. 5.19а). Результаты анализа концентрационных профилей элементов на межфазной границе наблюдаемых сферических частиц, насыщенных кальцием и лантаном, и алюминиевой матрицы, представлены на рис. 5.19б. Согласно полученным данным по химическому составу наблюдаемые частицы принадлежат фазе $Al_4(Ca,La)$. Гистограмма распределения этих частиц по размерам показала нормальное распределение со средним размером частиц 8-12 нм (рис. 5.19в). По сравнению с кальцием и лантаном распределение атомов марганца в сплаве после КВД более равномерное (рис. 5.19а). Однако наблюдается некоторая преимущественная сегрегация на межфазной границе (Al)/ $Al_4(Ca,La)$, как это следует из представленных концентрационных профилей элементов в поперечном сечении частиц (рис. 5.19б). Никаких следов марганецсодержащих фаз, например, Al_6Mn , обнаружено не было. Анализ содержания элементов в алюминиевом твердом растворе на удалении от межфазной границы показал, что растворимость кальция, лантана и марганца в алюминиевой матрице составляет $0,06 \pm 0,01$ ат.%, $0,002 \pm 0,001$ ат.% и $0,59 \pm 0,01$ ат.% соответственно. Таким образом, не было подтверждено, что лантан образует пересыщенный твердый раствор в сплаве после КВД с концентрацией выше известной предельной растворимости ($0,009$ ат.% La [105]) в алюминии. С другой стороны, концентрация кальция в (Al) в 10 раз превышает этот показатель, представленный в работе [105], согласно которой предельная равновесная растворимость кальция в алюминии при эвтектической температуре составляет порядка 0,005 ат.% Ca. Концентрация марганца в (Al) после КВД меняется незначительно по сравнению с концентрацией марганца в литом сплаве. Таким образом, экспериментальные данные позволяют предположить, что, условия деформации, реализуемые в процессе КВД, могут привести к образованию пересыщенного кальцием алюминиевого твердого раствора, о чем ранее известно не было [292].

АЗТ-анализ структуры сплава после КВД и старения на максимальную твердость, проведенный в работе [292], выявил существенные различия в распределении частиц по размерам. Максимальный размер частиц увеличился с 20 нм в исходном состоянии после КВД до ~ 25 -30 нм, при этом размеры отдельных частиц достигают 50 нм (рис. 5.19в). Однако ожидаемое увеличение максимального размера частиц в результате отжига сопровождается увеличением в 2,5 раза доли частиц размером менее 5 нм. Около четверти частиц в структуре сплава после отжига имеют размер до 8 нм по сравнению с 14% в деформированном состоянии. Детальный АЗТ-анализ структуры после отжига также выявил дискретные марганецсодержащие кластеры размером ~ 10 -15 нм, которые по положению изоконцентрационных поверхностей (рис. 5.19г) расположены достаточно

близки к частицам фазы $Al_4(Ca,La)$. Анализ химического состава алюминиевого твердого раствора после старения выявил существенные различия по сравнению с исходным деформированным состоянием. Например, концентрация кальция снизилась в ~2 раза до ~0,03 ат.% (~0,045 мас.%), а марганца – в ~6 раз до ~0,11 ат.% (~0,23 мас.%). Сравнивая экспериментальные данные по распределению частиц по размерам с данными о химическом составе алюминиевого твердого раствора, можно заключить, что при отжиге (старении) при умеренных температурах, когда структура сплава все еще содержит высокую плотность дефектов кристаллической решетки, часть растворенных атомов Ca или Mn могут образовывать кластеры и наноразмерные выделения, размеры и количество которых оказываются достаточными для заметного упрочнения сплава. Это позволяет предположить, что наблюдаемое упрочнение деформированного сплава при отжиге может происходить по механизмам дисперсионного твердения.

Несмотря на благоприятный набор технологических и механических свойств, приобретаемых модельным сплавом $Al_3Ca_2La_1,5Mn$ в процессе литья и термомеханической обработки, основным вопросом остается целесообразность введения лантана в относительно высоких концентрациях (до 2 масс. %). В этой связи в работе [346] были проведены дополнительные исследования с целью сокращения в сплаве концентрации La до значения менее 1 масс. %, при этом для предлагаемых новых композиций произведена оценка технологичности, микроструктурных изменений и механических свойств в процессе термомеханической обработки [346].

Таблица 5.14. Химический состав экспериментальных сплавов [346].

Сплав	Концентрация элементов, масс.%					
	Al	Ca	La	Mn	Si	Fe
$Al_3Ca_1La_1,5Mn$	Ост.	3,14	1,05	1,38	0,1	0,07
$Al_3Ca_0,5La_1,5Mn$	Ост.	3,14	0,53	1,28	0,1	0,05

Объектами исследований в работе [346] были сплавы, химический состав которых представлен в таблице 5.14. Сплавы получали в виде плоских слитков 10x40x180 мм, которые далее без предварительного отжига подвергались горячей прокатке (ГП) до толщины 2 мм (относительная степень деформации 80 %) при температуре 400 °C. Далее после промежуточного отжига для снятия напряжений при 400 °C – 1 ч (T/O 400 °C) в процессе ГП при 400 °C производили докат листа до толщины 1 мм [346].

Результаты работы, представленные в [346], показали, что в процессе деформационной обработки сплавы с концентрацией лантана 0,5 и 1,0 масс. %, аналогично

ранее изученному сплаву $Al_3Ca_2La1,5Mn$, обладают высокой технологичностью и запасом пластичности. Нагретые до 400 °С слитки были подвергнуты продольной прокатке (без предварительного отжига), что позволило получить качественные 2 мм листы (суммарная степень деформации 80 %) без поверхностных и краевых дефектов.

Для деформированных образцов фазовый состав и структуру изучали более детально с использованием методов рентгенофазового анализа (РФА) и ПЭМ [346]. Анализ тонкой структуры после деформационной обработки (рис. 5.20) выявил формирование структуры с низкой плотностью дислокаций и хорошо различимыми границами субзерен (рис.5.20а) [346]. По границам субзерен (рис.5.20б, в) наблюдаются измельченные в процессе деформационной обработки эвтектические частицы субмикронного размера (визуализируются в виде выделений округлой формы размерами $\sim 300 \times 150$ нм), которые способны также выступать в качестве стабилизаторов структуры при рекристаллизации [294].

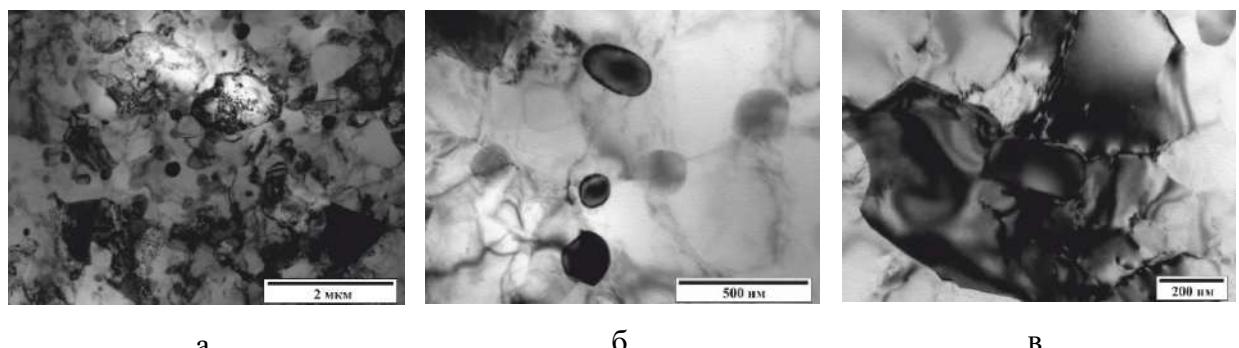


Рис.5.20. Структура (ПЭМ) сплава $Al_3Ca_0,5La1,5Mn$, прокатанного со степенью деформации 90 %: (а) субзеренная структура с равномерно распределенными включениями интерметаллидной фазы $(Al,Mn)_4(Ca,La)$, (б) характерное строение частиц фазы $(Al,Mn)_4(Ca,La)$ и (в) пример расположение частиц фазы $(Al,Mn)_4(Ca,La)$ по границам субзерен [346].

Как можно видеть из рисунка 5.21 рентгеновская дифракционная картина новых сплавов с пониженным содержанием лантана качественно слабо отличается от таковой для ранее изученного сплава $Al_3Ca_2La1,5Mn$ [346]. Количественная разница заключается в снижении объемной доли фазы $(Al,Mn)_4(Ca,La)$ (таблица 5.15) при снижении концентрации лантана в сплаве. Так при снижении концентрации лантана в два раза, то есть до 1,0 масс. %, снижение объемной доли фазы составило $\sim 4,0$ об.%. При дальнейшем снижении концентрации лантана до 0,5 масс.% объемная доля эвтектической фазы меняется незначительно (определенная разница находится в пределах погрешности измерения) [346].

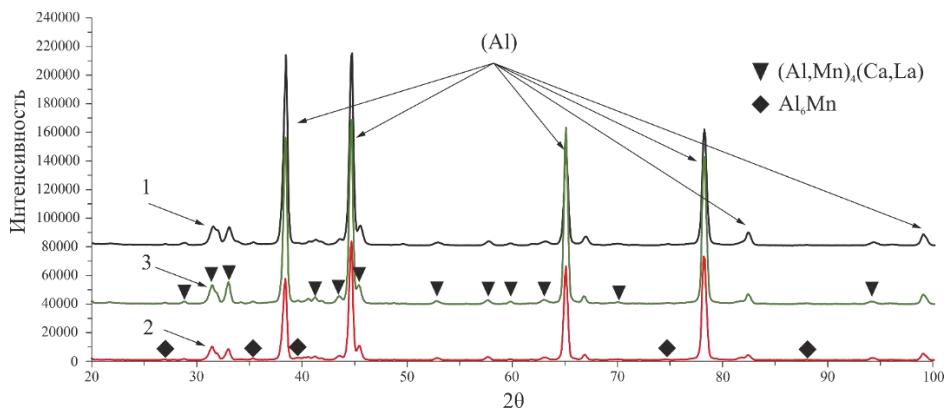


Рис.5.21. Сравнительная рентгено-дифракционная картина экспериментальных сплавов Al3Ca2La1,5Mn (1), Al3Ca1La1,5Mn (2), Al3Ca0,5La1,5Mn (3) после горячей прокатки со степенью деформации 90 % [346].

При этом стоит отметить, что снижение содержания лантана в сплаве до 0,5-1,0 масс.% ведет не только к снижению объемной доли эвтектической фазы, но и изменению химического состава соединения. Согласно данным таблицы 5.15, представленным в работе [346], снижение концентрации La в сплаве с 2 до 1 масс. % приводит к увеличению параметра кристаллической решетки с соединения (Al,Mn)₄(Ca,La) на 0,06 %. Дальнейшее снижение концентрации La до 0,5 масс. % приводит к увеличению этой разницы до 0,16 %. Причем стоит отметить, что наблюдаемая зависимость согласуется с ранее представленными данными, описывающими высокую взаимную растворимость соединений Al₁₁(La,Ca)₃ и Al₄(Ca,La) в тройной системе Al-Ca-La [320], и влияние наблюдаемой растворимости на химический состав и структуру интерметаллидных фаз. Таким образом, снижение концентрации лантана в сплаве с 2,0 масс.% до 0,5-1,0 масс.%, приводит к снижению концентрации La в фазе (Al,Mn)₄(Ca,La), и как следствие к уменьшению количества интерметаллидного соединения [346].

Таблица 5.15. Данные РФА по фазовому составу и параметрам решетки интерметаллидов в сплавах системы Al-3Ca-(0,5-2)La-1,5Mn после горячей прокатки со степенью деформации 90 % [346].

Состав сплава, масс. %	Фаза	Символ Пирсона	Доля фазы, об. %	Параметры решетки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Al3Ca2La1,5Mn	(Al,Mn) ₄ (Ca,La)	tI10	12,7	4,367	-	11,164
	Al ₆ Mn	oC28	-	-	-	-

Al3Ca1La1,5Mn	(Al,Mn) ₄ (Ca,La)	tII10	8,8	4,367	-	11,171
	Al ₆ Mn	oC28	1,3	7,577	6,475	8,864
Al3Ca0,5La1,5Mn	(Al,Mn) ₄ (Ca,La)	tII10	9,8	4,369	-	11,182
	Al ₆ Mn	oC28	1,7	7,577	6,475	8,864

Также стоит подчеркнуть, что марганец значительно усложняет фазовый состав сплавов Al-Ca-La, так как растворяется и в алюминии, и в фазе (Al,Mn)₄(Ca,La) и теоретически может образовывать фазы Al₆Mn, Al₁₀CaMn₂ [346]. При этом фаза Al₆Mn скорее всего не находится в равновесии с алюминием и при длительном отжиге должна трансформироваться в Al₁₀CaMn₂. В целом, четверная система имеет достаточно сложное строение и требует дополнительного изучения. Следует также отметить, что, тогда как в сплавах с содержанием лантана 0,5-1,0 масс.% обнаруживается некоторое количество дисперсионных фаз Al₆Mn (таблица 5.15), то в сплаве с содержанием лантана 2,0 масс.% обнаружить их уже не удается. Последнее связано с естественным уменьшением количества фазы Al₆Mn ввиду растворимости марганца в соединении (Al,Mn)₄(Ca,La), количества которого больше именно в сплаве с повышенным содержанием лантана [346].

Таблица 5.16. Механические свойства сплава Al3Ca0,5La1,5Mn в деформированном и отожженном состояниях [346].

Сплав	Режим	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Al3Ca0,5La1,5Mn	ГП 2 мм	262±3	205±2	5,4±0,2
	ГП 2 мм + Т/О 400°C + ГП 1мм	250±5	190±10	7,0±0,5
	ГП 2 мм + Т/О 400°C + ГП 1мм + Т/О 250 °C, 1ч	240±2	187±3	9,0±1,5
	ГП 2 мм + Т/О 400°C + ГП 1мм + Т/О 250 °C, 1ч	255±1	214±3	9,6±0,5

Результаты механических испытаний деформированных полуфабрикатов сплава Al3Ca0,5La1,5Mn, полученные в работе [346], показали (таблица 5.16), что горячекатанные листы толщиной 2 и 1 мм обладают относительно высоким пределом прочности 240-262 МПа, пределом текучести 187-205 МПа, при удлинении 5,4-9,0 %. Отжиг горячекатанных образцов при 250 °C – 1 ч слабо влияет на прочностные свойства листов, однако позволяет в значительной мере повысить пластичность. В сравнении с описанным выше сплавом

Al3Ca2La1,5Mn2La (показатель предела прочности 255-292 МПа, предела текучести 214-236 МПа, относительное удлинение 5,5-9,6 %), существенное снижение концентрации лантана до 0,5 масс. % ведет к умеренному снижению прочностных характеристик на ~ 10-13 % при сохранении высокой пластичности.

5.4.2.4. Механизм упрочнения деформированных алюмо-матричных композитов.

В работе [346] по результатам проведенных структурных исследований произведена оценка вклада каждого структурного компонента в упрочнение деформированного сплава [347]. В частности, для сплава с содержанием лантана 0,5 масс.% условный предел текучести был рассчитан по формуле [348]:

$$\sigma_{YS} = \sigma_0 + \sigma_{int} + \sigma_{SS} + \sigma_{GS}, \quad 4.1$$

где σ_0 – предел текучести чистого алюминия (~ 20 МПа), σ_{int} – вклад интерметаллидов вторых фаз, σ_{SS} – вклад твердорастворного упрочнения вследствие растворения Mn в (Al), σ_{GS} – вклад зернограничного упрочнения.

Интерметаллидные частицы второй фазы вносят вклад в упрочнение сплава согласно механизму Орована [349], описанному общей формулой:

$$\Delta\sigma_{int} = \frac{M \cdot 0.4 \cdot G \cdot b}{\pi \cdot \sqrt{(1 - \nu)}} \cdot \frac{\ln\left(\frac{\pi \cdot R}{2 \cdot b}\right)}{\lambda}, \quad 4.2$$

где M – фактор Тейлора (3.06), G – модуль сдвига (25,4 ГПа), b – вектор Бюргера (0,286 нм), ν – коэффициент Пуассона (0,345), R – средний радиус частиц. Для монодисперсных частиц межчастичное расстояние может быть рассчитано как [350]:

$$\lambda = R \left(\sqrt{\frac{2\pi}{3f_v}} - \frac{\pi}{4} \right), \quad 4.3$$

где f_v – объемная доля частиц [346].

Однако формулы 4.2 и 4.3 применимы для частиц, обладающих морфологией близкой к сферической. Для относительно вытянутых частиц, на подобие тех, что наблюдаются для эвтектической фазы (Al,Mn)₄(Ca,La), ранее в работе [351] предложена модифицированная формула:

$$\Delta\sigma_{0.2}(e) = \frac{M \cdot 0.4 \cdot G \cdot b}{\pi\sqrt{(1-\nu)}} \cdot \frac{\ln\left(\frac{2 \cdot P_e}{\pi r_0}\right)}{\lambda}, \quad 4.4$$

где P_e – средний периметр частиц, (нм) [346].

Следует отметить, что в анализируемом сплаве Al3Ca0,5La1,5Mn согласно результатам РФА (таблица 5.15) также обнаруживаются вторичные кристаллы фазы Al₆Mn с гораздо меньшей объемной долей (~1,7 %) в сравнении с эвтектической фазой. Ввиду невысокой доли дисперсоидов на фоне значительного количества частиц эвтектической фазы, кристаллы фазы Al₆Mn при электронно-микроскопических исследованиях непосредственно не идентифицировались [346]. Однако вклад дисперсоидов в упрочнение оценивался в совокупности с эвтектическими частицами путем анализа среднего межчастичного расстояния и среднего характерного размера для всех частиц, наблюдавшихся при ПЭМ исследованиях. При этом межчастичное расстояние λ было оценено по фотографиям структуры и составило ~350 нм [346].

Твердорастворное упрочнение может быть рассчитано по формуле:

$$\Delta\sigma_{SS} = \sum k_i \cdot C_i^{2/3}, \quad 4.5$$

где C_i – концентрация растворенных элементов в (Al) (0,76 масс. % Mn, после распада алюминиевого твердого раствора с образованием частиц Al₆Mn в процессе горячей прокатки), k_i – коэффициент пропорциональности (для Mn $k = 80$ МПа/масс. %^{2/3}) [352].

Зернограничное упрочнение рассчитывается согласно зависимости Холла-Петча:

$$\sigma_{GS} = \sigma_0 + k_{HP}d^{-1/2}, \quad 4.6$$

где σ_0 – напряжение трения кристаллической решетки 10 МПа, k_{HP} – коэффициент Холла Петча (0,06 МПа м^{1/2}) [353], d – средний размер зерна исследуемого поликристаллического материала (~ 1 мкм) [346].

Таким образом, используя экспериментальные и расчетные данные, получены следующие значения: σ_{int} для ((Al,Mn)₄(Ca,La)+Al₆Mn) = 72 МПа, $\sigma_{SS} = 66,4$ МПа и $\sigma_{GS} = 70$ МПа [346]. Расчетное значение предела текучести составляет 208 МПа. Что хорошо согласуется с экспериментальными данными, представленными в таблице 5.16.

5.4.3. Алюминиевый угол системы Al-Ca-La-Ni.

После изучения соответствующих тройных систем на следующем этапе в работе [351] был произведен анализ четверной системы Al-Ca-Ni-La. Для изучения последней были использованы семь модельных сплавов, химические составы которых представлены в таблице 5.17. Сплавы получали путем литья в плоскую графитовую изложницу с размерами рабочей полости 10x20x180 мм. Дополнительно для проведения механических испытаний на растяжение для модельных сплавов Al-Ca-Ni-La с добавками Zr и Sc получали отдельно отлитые отливки в металлическую форму (по ГОСТ 1583).

Таблица 5.17. Химический состав экспериментальных сплавов [351].

№	Сплав	Химический состав, масс.%					
		Al	Ca	Ni	La	Zr	Sc
1	Al2Ca4Ni1La	Баланс	2,0	3,5	1,2	-	-
2	Al2Ca3Ni4La	Баланс	1,9	2,7	3,75	-	-
3	Al2Ca2Ni8La	Баланс	1,9	1,85	7,5	-	-
4	Al4Ca3Ni1La	Баланс	4,0	2,8	1,1	-	-
5	Al4Ca2,5Ni3La	Баланс	4,1	2,2	3,2	-	-
6	Al4Ca1,7Ni6La	Баланс	3,95	1,5	6,1	-	-
7	Al4Ca2,5Ni3La0,2Zr0,1Sc	Баланс	3,8	2,5	2,8	0,22	0,10

Для установления температурной зависимости характеристик распада (Al) при формировании наночастиц фазы структурного типа L₁₂ для сплава № 7 был проведен ступенчатый отжиг в диапазоне 250-500 °C с шагом 50 °C и выдержкой 3 ч (см. табл. 5.18) на каждой ступени [351]. После каждого этапа образец охлаждался на воздухе и производилось измерение твердости (HV) и УЭП. Ступенчатый режим позволяет провести все исследования влияния температур нагрева на одном образце. Этот метод оказался не только информативным, но и экономичным для сплавов Al, упрочняемых за счет наночастиц фазы L₁₂ [354].

Таблица 5.18. Режимы отжига [351].

Обозначение	Режим
T250	250 °C, 3 ч
T300	T250 + 300 °C, 3 ч
T350	T300 + 350 °C, 3 ч
T400	T350 + 400 °C, 3 ч

T450	T400 + 450 °C, 3 ч
T500	T450 + 500 °C, 3 ч

5.4.3.1. Анализ четвертичной системы *Al-Ca-Ni-La*.

Для определения областей первичной кристаллизации равновесных фаз с использованием программы Thermo-Calc и базы данных TTAL5 в работе [351] рассчитана поверхность ликвидус системы Al-Ca-Ni-La при различном содержании Ca, Ni и La. Расчетные результаты проверялись путем анализа микроструктуры сплавов. Конкретный тип первичных кристаллов, обнаруженных в сплавах, отмечен на расчетных диаграммах (рис. 5.22а). В соответствии с полученными расчетными данными алюминиевый твердый раствор (Al) может находиться в равновесии с тремя интерметаллидами Al_4Ca , Al_3Ni и $Al_{11}La_3$, основные характеристики которых приведены в таблице 5.19. В зависимости от реального химического состава структура доэвтектических сплавов может быть образована в результате протекания нескольких возможных двойных эвтектических реакций либо $L \rightarrow (Al) + Al_3Ni$, либо $L \rightarrow (Al) + Al_{11}La_3$, переходящих в тройную эвтектическую реакцию: $L \rightarrow (Al) + Al_3Ni + Al_4Ca$ либо $L \rightarrow (Al) + Al_{11}La_3 + Al_3Ni$, при этом кристаллизация должна заканчиваться нонвариантной эвтектической реакцией $L \rightarrow (Al) + Al_{11}La_3 + Al_3Ni + Al_4Ca$ при ~ 601 °C (рис.5.22б). Увеличение содержания Ca приводит к сужению области (Al) (см. пунктирную линию на рис. 5.22а).

Анализ микроструктуры экспериментальных сплавов выявил более широкую область первичной кристаллизации фазы $Al_{11}La_3$ по сравнению с расчетными данными (см. рис. 5.22а, 5.23) [351]. Из анализа микроструктуры также видно, что ультратонкая эвтектика в доэвтектических сплавах с 4 масс.% Ca занимает более половины объема (рис.5.23а, б, г, д). Согласно теоретическому анализу (таблица 5.20), общая объемная доля эвтектических интерметаллидов в этих сплавах может варьироваться в пределах 15-25 об.%. Из-за низкой плотности соединения Al_4Ca (таблица 5.19) увеличение концентрации Ca приводит к заметному увеличению объемной доли интерметаллидной фазы (таблица 5.20). При этом можно наблюдать значительное снижение плотности сплавов. Действительно, плотность сплава $Al_4Ca_3Ni_1La$, содержащего в сумме 4 масс.% Ni и La, близка к плотности чистого алюминия. Однако из-за наблюдаемого очевидного несоответствия в структуре экспериментальных сплавов (рис.5.23) и предсказанных расчетных данных (рис.5.22) были проведены детальные экспериментальные исследования для уточнения фазовых равновесий в четверной системе.

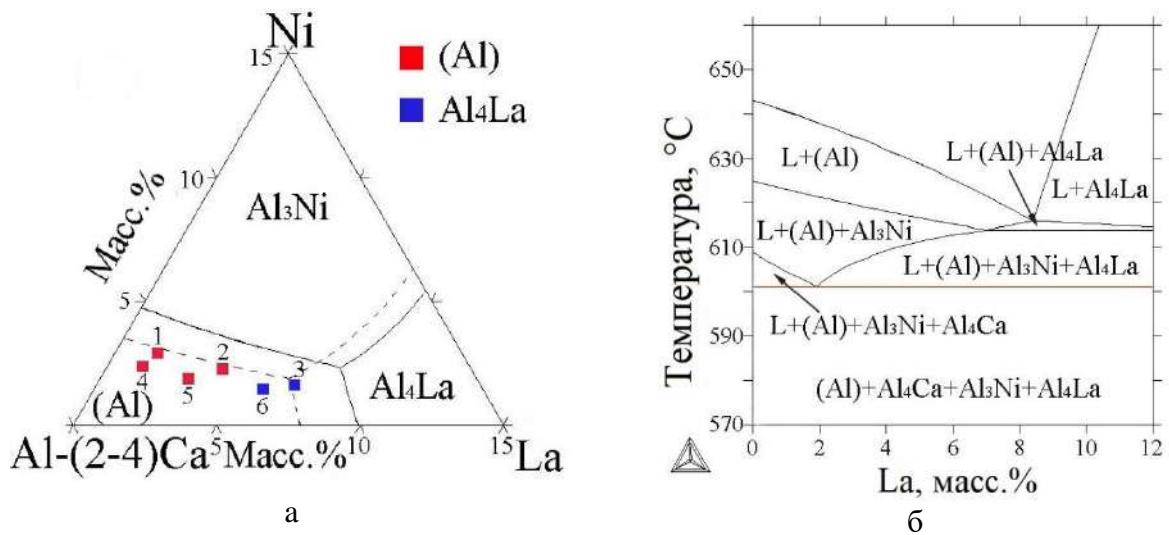


Рис.5.22. Проекция поверхности ликвидус системы Al-(2-4) масс.% Ca-Ni-La в области алюминиевого угла (а) и политермический разрез при 4 масс. % Ca и 2,5 масс. % Ni (б). Пунктирная линия на рис. 5.22а указывает на проекцию поверхности ликвидус системы при 4% Ca [351].

Таблица 5.19. Характеристики фаз в алюминиевом углу системы Al-Ca-Ni-La [105, 351, 355].

Формула	Состав		Кристалл. решетка	Плотность, г/см ³	Твердость, HV
	масс.%	ат.%			
Al ₄ Ca	27Ca	20Ca	Tetr. I4/mmm, Pearson Symbol: tI10, a = 4,36 Å; c = 11,09 Å	2,35	200-260
Al ₃ Ni	53Ni	25Ni	Orthorhom. Pnma, Pearson Symbol: oP16, a = 6,61 Å; b = 7,37 Å, c = 4,81 Å	3.95	700-770
Al ₁₁ La ₃	57La	20La	Orthorhom. Immm, Pearson Symbol: oI28, a = 4,43 Å; b = 13,14 Å, c = 10,13 Å	4.01	400
Al ₉ CaNi	12Ca, 17Ni	9Ca, 9Ni	Hex. P63/mmc, Pearson Symbol: hP22, a = 7,60 Å; c = 7,94 Å	2.85	-

Таблица 5.20. Доля эвтектических интерметаллических фаз в экспериментальных сплавах и их теоретическая плотность [351].

№	Химический состав сплавов, масс.% (ат.%)				Доля интерметаллидов, масс.% (об.%)			Сумма, масс.% (об.%)	Плотность, г/см ³
	Al	Ca	Ni	La	Al ₄ Ca	Al ₃ Ni	Al ₁₁ La ₃		
1	Ост.	2 (1,3)	4 (1,8)	1 (0,2)	5,65 (6,8)	9,45 (6,6)	1,66 (1,2)	16,76 (14,6)	2,77
2	Ост.	2 (1,4)	3 (1,4)	3 (0,6)	5,67 (6,9)	7,10 (5,0)	5,10 (3,8)	17,87 (15,7)	2,78
3	Ост.	2 (1,4)	2 (0,9)	5 (1,0)	5,69 (6,9)	4,70 (3,3)	8,51 (6,4)	18,90 (16,6)	2,80
4	Ост.	4 (2,7)	3 (1,4)	1 (0,2)	13,14 (15,5)	7,10 (4,9)	1,66 (1,2)	21,9 (21,6)	2,71
5	Ост.	4 (2,7)	2,5 (1,2)	3 (0,6)	13,18 (15,7)	5,89 (4,1)	5,10 (3,8)	24,17 (23,6)	2,74
6	Ост.	4 (2,8)	1,5 (0,7)	5 (1,0)	13,20 (15,7)	3,51 (2,4)	8,51 (6,3)	25,22 (24,4)	2,75

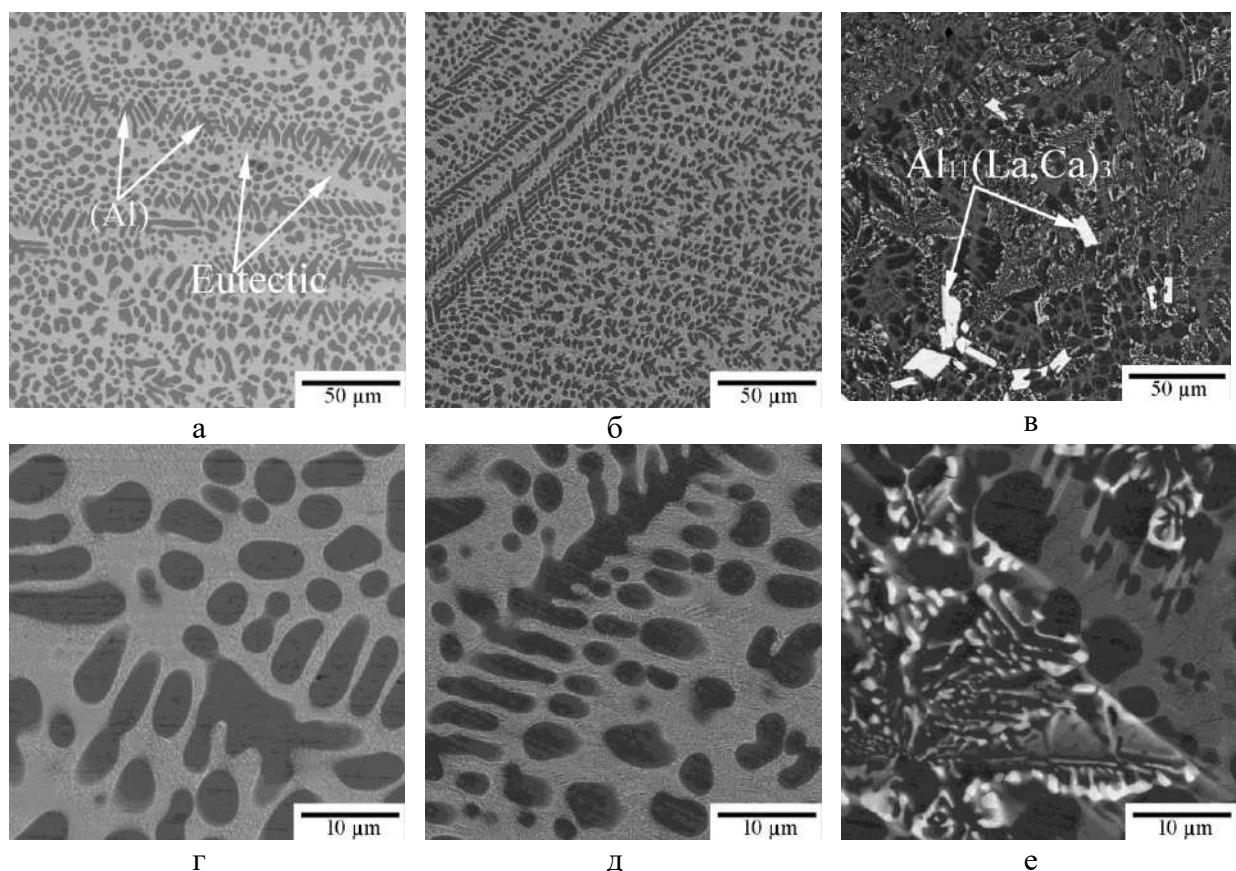


Рис.5.23. Литая микроструктура экспериментальных сплавов из таблицы 5.17: № 4 (а, г), № 5 (б, д) и № 6 (в, е), полученные при скоростях охлаждения расплава (~10 °C/c) [351].

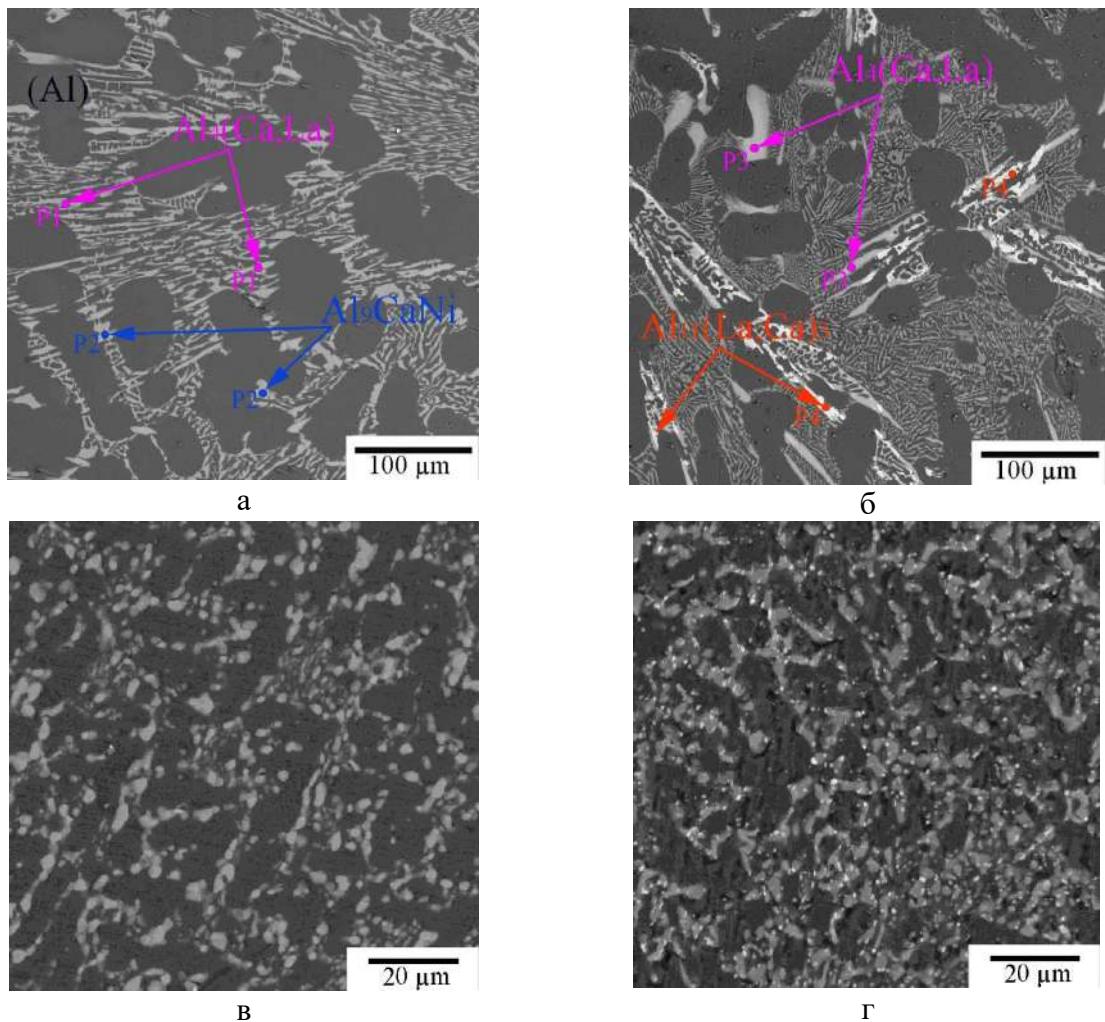


Рис.5.24. Микроструктура сплавов № 4 (а, в) и 5 (б, г), полученных (а, б) при медленном затвердевании при скорости охлаждения расплава $\sim 0,02$ $^{\circ}\text{C}/\text{с}$ и (в, г) после длительного высокотемпературного отжига (при 500 $^{\circ}\text{C}$, 10 ч) литых образцов, полученных при скорости охлаждения 10 $^{\circ}\text{C}/\text{с}$ [351].

Для более детального анализа четверной системы в работе [351] были проведены дополнительные исследования микроструктуры сплавов №№ 4 и 5, полученных также в процессе медленной кристаллизации (скорость охлаждения расплава в интервале кристаллизации $\sim 0,02$ $\text{K}/\text{с}$) и после длительного высокотемпературного отжига литых образцов, микроструктура которых представлена на рис.5.24. По данным МРСА в микроструктуре сплава № 4 (рис.5.23а, г и 5.24а) присутствуют две эвтектические фазы: предсказанная бинарная Al_4Ca ($\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})$) и отсутствующее в расчетных результатах тройное соединение с формулой, близкой к Al_9CaNi . Лантан распределяется между этими соединениями и не образует фазу $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ (таблица 5.21). Увеличение содержания La в сплаве № 5 (рис.5.23б, д и 5.24б) приводит к появлению относительно крупных ярких кристаллов фазы $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ ($\text{Al}_{11}(\text{La}, \text{Ca})_3$). Данные, представленные в таблице 5.21,

свидетельствуют о значительной взаимной растворимости между соединениями $Al_{11}La_3$ и Al_4Ca . Атомы Ca и La в соответствующих подрешетках замещают друг друга в эквивалентных позициях. Рентгеноструктурный анализ (рис.5.25) отожженных образцов (рис.5.24в, г) хорошо подтверждает результаты, полученные методом МРСА [351].

Таблица 5.21. Химический состав фаз в сплавах Al-Ca-Ni-La, определенный методом МРСА [351].

Точка на Рис.5.24а, б.	Химический состав, ат.%				Фаза
	Al	Ca	Ni	La	
P1	Баланс	$17,52 \pm 0,18$	-	$1,92 \pm 0,24$	$Al_4(Ca, La)$
P2	Баланс	$8,59 \pm 0,13$	$9,10 \pm 0,25$	$0,51 \pm 0,18$	Al_9CaNi
P3	Баланс	$15,76 \pm 0,17$	-	$4,25 \pm 0,28$	$Al_4(Ca, La)$
P4	Баланс	$6,45 \pm 0,13$	-	$14,3 \pm 0,28$	$Al_{11}(La, Ca)_3$

В таблице 5.22 приведены экспериментальные данные о количественных параметрах фаз, в частности их объемной доли, параметрах кристаллической решетки и рассчитанных на основе этих данных плотностях [351]. Видно, что оба сплава $Al_4Ca_3La_3Ni$ (№5) и $Al_4Ca_1La_3Ni$ (№ 4) содержат в основном фазы $Al_4(Ca, La)$ и Al_9CaNi , общая объемная доля которых достигает около 30 %. Благодаря высокому содержанию La сплав №5 содержит также небольшое количество фазы $Al_{11}(La, Ca)_3$. Однако основное количество La растворено в фазе Al_4Ca . Как видно, увеличение концентрации La в Al_4Ca приводит к заметному увеличению a параметра решетки и плотности соединения. Действительно, согласно таблице 5.19, естественная плотность Al_4Ca составляет около $2,3$ г/см 3 , а замена 10 % атомов кальция на лантан (см. таблица 5.22) приводит к увеличению плотности соединения до $2,49$ г/см 3 , т.е. на 8%. Замена более 20 % атомов кальция увеличивает плотность на 13 % (таблица 5.22). Заметные изменения параметра решетки и плотности наблюдаются и для соединения $Al_{11}La_3$. Замена более 32 % атомов лантана на атомы кальция приводит к снижению плотности соединения до $3,51$ г/см 3 . Полученные закономерности находятся в хорошем соответствии с описанными выше результатами для тройной системы Al-Ca-La.

Анализ свойств соединения Al_9CaNi выявил некоторое увеличение его плотности, что связано с растворением сравнительно небольшого количества лантана. Дополнительное увеличение концентрации лантана приводит к некоторому увеличению параметра c кристаллической решетки, при этом плотность практически не изменяется.

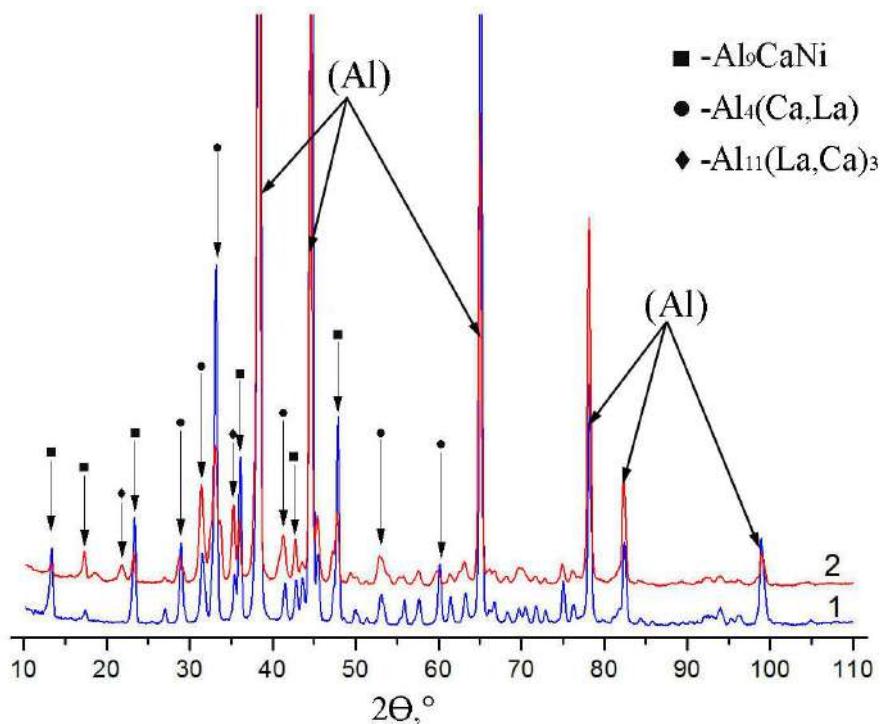


Рис.5.25. Результаты рентгеноструктурного анализа сплавов Al₄Ca₃La₃Ni (2) и Al₄Ca₁La₃Ni (1) [351].

Таблица 5.22. Данные РФА о доле фаз эвтектических интерметаллидов, параметрах решетки и рассчитанных на их основе плотности соединений [351].

Сплав	Фазе	Символ Пирсона	Об. доля, %	Параметры решетки, Å	Плотность, г/см ³
№ 5 Al ₄ Ca ₃ La ₃ Ni	(Al)	cF4	69,9	a= 4,05	2,70
			72,3	a= 4,05	2,70
№ 5 Al ₄ Ca ₃ La ₃ Ni	Al ₉ CaNi	hP22	15,6	a= 7,58 c= 7,93	2,88
			15,4	a= 7,58 c= 7,89	2,89
№ 5 Al ₄ Ca ₃ La ₃ Ni	Al ₁₁ (La, Ca) ₃	oI28	1,7	a=4,42 b=13,06 c=10,15	3,51
№ 5 Al ₄ Ca ₃ La ₃ Ni	Al ₄ (Ca, La)	tI10	12,8	a= 4,36 c=11,19	2,60
			12,3	a= 4,34 c=11,20	2,49

Таким образом, согласно приведенному выше анализу, три фазы Al₄(Ca,La), Al₁₁(La,Ca)₃ и Al₉CaNi находятся в равновесии с (Al) в сплавах Al-Ca [351]. С учетом

строения тройной системы Al-Ca-Ni [354] в работе [351] была предложена проекция поверхности ликвидус четырёхфазной системы (рис.5.26а). В соответствии с ней вблизи алюминиевого угла можно ожидать две нонвариантные реакции: перетектическую $L+Al_3Ni \rightarrow Al_9CaNi+Al_{11}(La,Ca)_3$ (Р) и эвтектическую $L \rightarrow Al + Al_4(Ca,La)+Al_9CaNi + Al_{11}(La,Ca)_3$ (Е), которая по результатам ДСК определяется при ~ 603 °С. Ожидаемое распределение фазовых областей в твердом состоянии представлено на рис. 5.26б. Можно видеть, что основная часть диаграммы состоит из двух четырёхфазных областей: $(Al)+Al_4(Ca,La)+Al_{11}(La,Ca)_3+Al_9CaNi$ и $(Al)+Al_4(Ca,La)+Al_{11}(La,Ca)_3+Al_3Ni$ (обозначены цифрами 1 и 2) и двух трехфазных областей: $(Al)+Al_{11}(La,Ca)_3+Al_3Ni$ и $(Al)+Al_4(Ca,La)+Al_9CaNi$ (отмечены цифрами 3 и 4). Фаза $Al_4(Ca,La)$ не находится в равновесии с фазой Al_3Ni . Из-за относительно высокой растворимости La в фазе $Al_4(Ca,La)$ и Ca в фазе $Al_{11}(La,Ca)_3$ четырёхфазные области достаточно узкие, поэтому подавляющее большинство композиций сплавов соответствует трехфазным областям $(Al)+Al_4(Ca,La)+Al_9CaNi$ и $(Al)+Al_{11}(La,Ca)_3+Al_3Ni$.

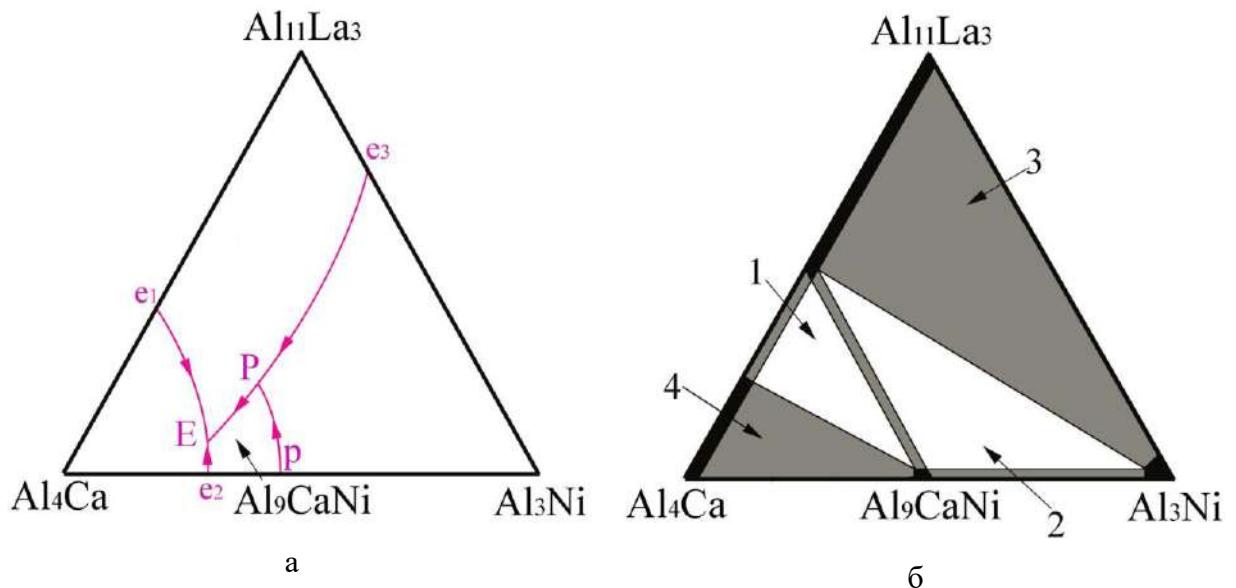


Рис.5.26. Предлагаемая фазовая диаграмма системы Al-Ca-Ni-La: (а) проекция поверхности ликвидус и (б) распределение фазовых областей в твердом состоянии. Две четырёхфазные области $(Al)+Al_4(Ca,La)+Al_{11}(La,Ca)_3+Al_9CaNi$ и $(Al)+Al_4(Ca,La)+Al_{11}(La,Ca)_3+Al_3Ni$ отмечены цифрами 1 и 2 соответственно, и две трехфазные области: $(Al)+Al_{11}(La,Ca)_3+Al_3Ni$ и $(Al)+Al_4(Ca,La)+Al_9CaNi$, отмеченные цифрами 3 и 4 соответственно [351].

5.4.3.2. Анализ структуры и свойств литого доэвтектического сплава на основе системы Al-Ca-Ni-La.

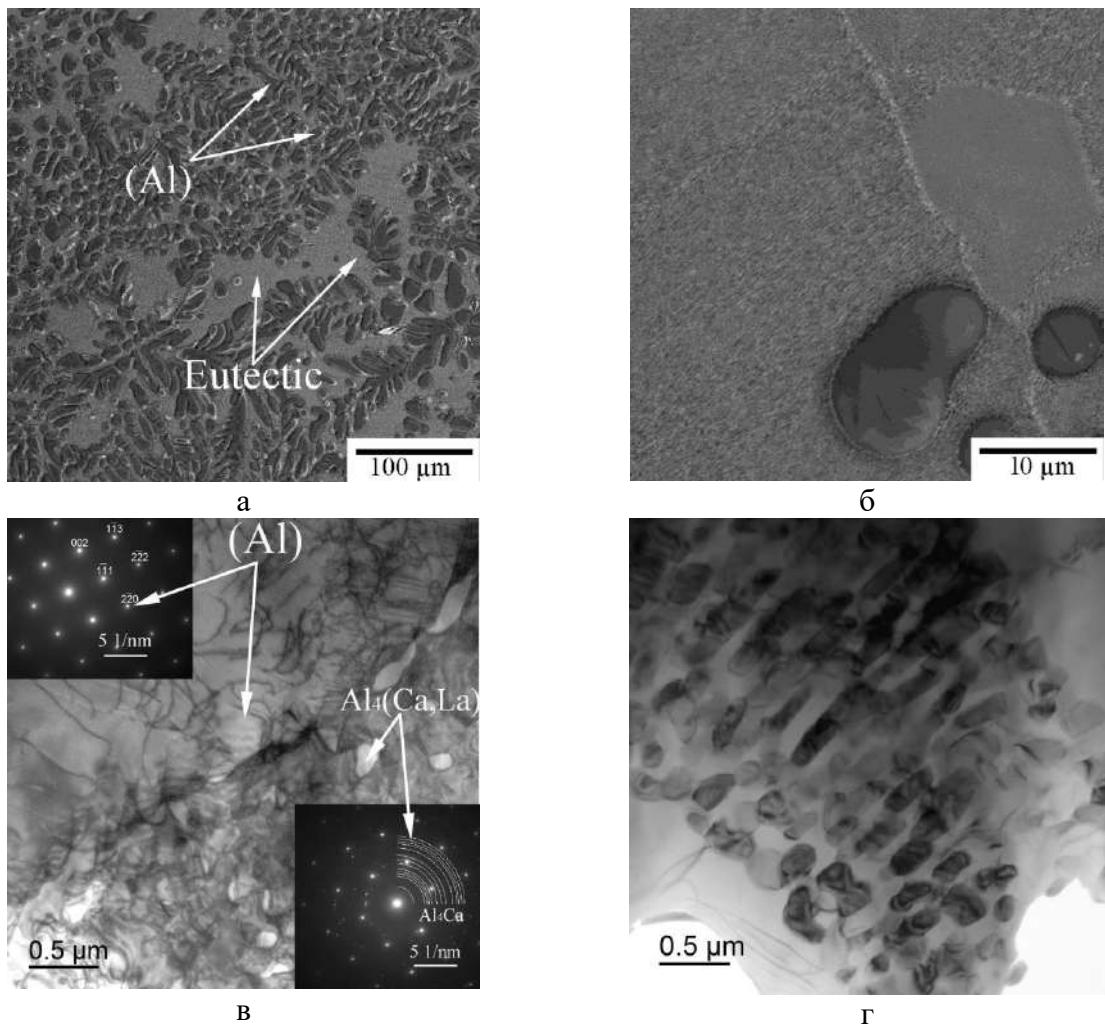


Рис.5.27. Микроструктура экспериментального сплава $\text{Al4Ca2.5Ni3La0.2Zr0.1Sc}$. (а, б) СЭМ. (в, г) ПЭМ. (а, в) — общий вид, (в, г) — тонкая структура эвтектики [351].

Как видно из рис. 5.23, эвтектика в сплавах № 4 и 5 при 4 масс.% Са имеет сверхтонкую структуру, что может способствовать получению высоких технологических и механических свойств. С другой стороны, дополнительного повышения прочности можно добиться легированием малыми добавками циркония и скандия. Микроструктура нового модельного сплава $\text{Al4Ca2.5Ni3La0.2Zr0.1Sc}$ (№7) с добавками циркония и скандия в литом состоянии представлена на рис.5.27 [351]. ПЭМ-анализ выявил, что эвтектические частицы слегка вытянуты (в направлении отвода тепла при затвердевании сплава) и имеют размер около 100-150 нм в поперечном направлении и около 150-250 нм в продольном направлении (рис.5.27в, г). Результаты МРСА анализа показали, что цирконий и скандий распределены между твердым раствором (Al) и эвтектикой (таблица 5.23). Для подтверждения возможности упрочнения был проведен ступенчатый отжиг сплава по режиму, отписанному в таблице 5.18. Твердость по Виккерсу измеряли на каждой ступени (рис.5.28а). Для режимов S300-S400 можно наблюдать существенное упрочнение на $\sim 25\%$ по сравнению с литым состоянием (рис.5.28а). Согласно результатам ПЭМ (рис.5.28б),

такое упрочнение вызвано образованием наночастиц фазы типа L1₂ (Al₃(Zr,Sc)) диаметром около 10-15 нм.

Таблица 5.23. Химический состав структурных составляющих [351].

Структурный элемент	Химический состав, ат.%					
	Al	Ca	Ni	La	Zr	Sc
(Al)	Баланс	-	-	-	0,39±0,23	0,12±0,07
Эвтектика	Баланс	5,19±0,11	3,61±0,17	4,14±0,21	0,22±0,23	0,12±0,08

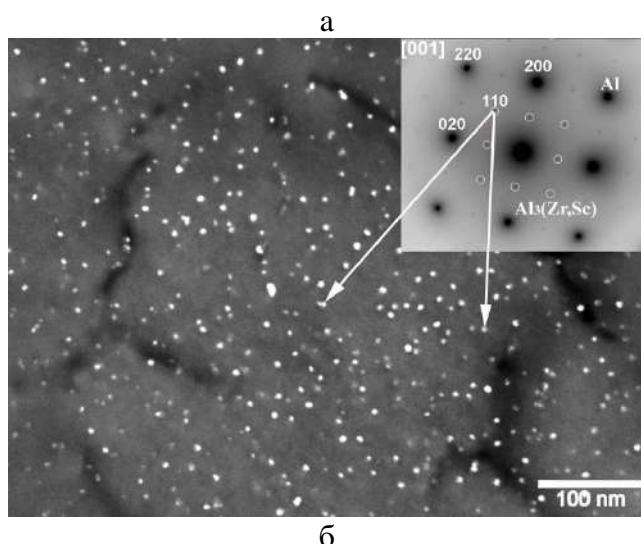
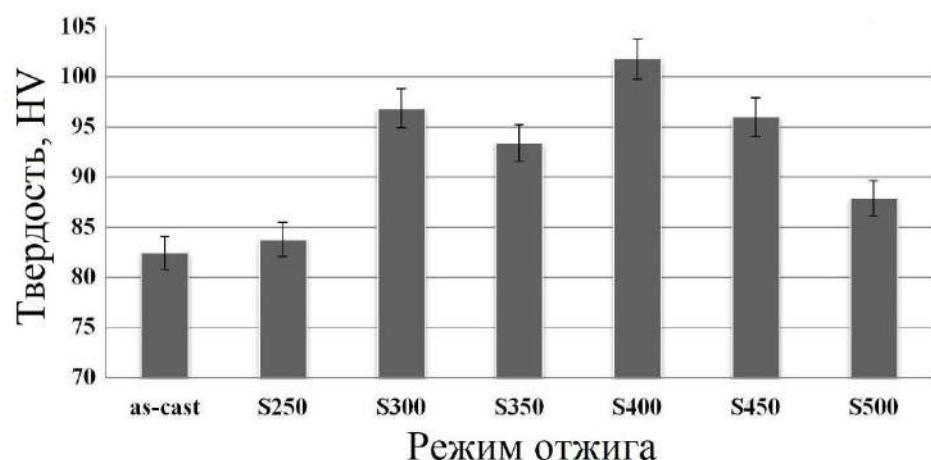


Рис.5.28. (а) Влияние ступенчатого отжига на твердость по Виккерсу сплава Al4Ca2,5Ni3La0,2Zr0,1Sc и (б) частицы фазы Al₃(Zr,Sc)-L1₂, формирующиеся при отжиге литого сплава. (ПЭМ, темное поле). Образцы отжигались ступенчато в диапазоне температур от 200 до 500 °C (см. таблицу 5.18) с шагом 50 °C и выдержкой 3 часа на каждом этапе. После каждого этапа образец охлаждали на воздухе и измеряли твердость (HV) [351].

Для отливок базового сплава Al4Ca2,5Ni3La, а также сплава Al4Ca2,5Ni3La0,2Zr0,1Sc после отжига проводились механические испытания на

одноосное растяжение, результаты которых представлены в работе [351]. Согласно полученным результатам (таблица 5.24), базовый сплав в литом состоянии имеет среднюю прочность, сравнимую с прочностью промышленного литейного алюминиевого сплава А356 [38] после закалки и искусственного старения. Добавление циркония и скандия существенно повышает прочность сплава при сохранении приемлемого удлинения.

Таблица 5.24. Механические свойства после испытаний сплавов на одноосное растяжение [351].

Сплав	№	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Al4Ca2,5Ni3La	1	196	141	2,6
	2	195	142	2,2
	3	195	141	2,3
	4	194	140	2,5
Среднее		195	141	2,4
Al4Ca2,5Ni3La0,2Zr0,1Sc	1	299	193	1,5
	2	301	198	2,4
	3	305	195	1,9
	4	287	192	2,0
Среднее		298	194	2,0

5.4.3.3. Модель упрочнения литых алюмо-матричных композитов.

Благодаря высокой объемной доле эвтектических интерметаллидов новые дозевтектические сплавы Al-Ca-Ni-La имеют ряд преимуществ по сравнению с марочными литейными сплавами Al-Si. Во-первых, прочность новых литых сплавов (таблица 5.24) сравнима с прочностью марочных сплавов Al-Si после искусственного старения. Кроме того, новые сплавы, в отличие от марочных Al-Si, могут быть упрочнены малыми добавками циркония и скандия (рис.5.28б). Простой расчет показывает, что растворение 0,2 масс.% Zr и 0,1 масс.% Sc в (Al) должно приводить к образованию около 0,4 об.% фазы типа L₁₂. С учетом уравнения 4.2 увеличение предела текучести алюминиевой матрицы за счет наночастиц Al₃(Zr,Sc) составляет около 73 МПа, что в целом находится в хорошем соответствие с экспериментальными данными (таблица 5.24).

Следует также отметить, что вклад в упрочнение вносят также дисперсные эвтектические частицы. По результатам количественной металлографии λ для эвтектических частиц составляет 150 нм, при средней длине 200 нм и ширине 150 нм. С учетом данных параметров и уравнения 4.4 рассчитано, что увеличение предела текучести, вызванное эвтектическими частицами, составит 160 МПа. Кроме того, следует учитывать, что алюминиевый твердый раствор в эвтектике также армирован наночастицами L₁₂.

Для расчета результирующей прочности сплава был использован принцип аддитивности свойств композиционного материала. На основе последнего предел текучести сплава можно рассчитать по простому уравнению (4.7):

$$\sigma_{0.2} = V_{(Al)} \cdot (\sigma_{0.2}(Al) + \Delta\sigma_{0.2}(L1_2)) + V_e \cdot ((\sigma_{0.2}(Al) + \Delta\sigma_{0.2}(L1_2)) + \Delta\sigma_{0.2}(e)), \quad (4.7)$$

где $\sigma_{0.2}(Al)$ — предел текучести чистого алюминия (можно принять ~ 20 МПа), а $V_{(Al)}$ and V_e - объемные доли алюминия и эвтектики соответственно. По данным количественного металлографического анализа доля эвтектики составляет около 60 об.% (рис.5.27). Так, предел текучести должен составлять ~ 130 МПа для базового сплава и 200 МПа для сплава с добавками Zr и Sc [351]. Результаты расчета оказались достаточно близки к экспериментальным данным и могут быть использованы для оценки предела текучести естественных алюроматричных композиционных материалов.

5.4.3.4. Функциональные свойства литых алюмо-матричных композитов.

Еще одной интересной особенностью этих сплавов является их относительно низкая плотность из-за содержания кальция. Как видно из таблицы 5.22, плотность фазы Al_4Ca ниже, чем у чистого алюминия. Растворение La в Al_4Ca увеличивает его плотность до 2,6 г/см³, но она все равно остается ниже, чем у чистого алюминия. Тройное соединение Al_9CaNi имеет плотность 2,85 г/см³, что немного выше, чем у алюминия, но значительно ниже, чем у бинарного соединения Al_3Ni (3,95 г/см³). С учетом объемной доли и фактической плотности фаз (таблица 5.22) расчетная плотность экспериментальных сплавов $Al_4Ca1La2,5Ni$ и $Al_4Ca3La2,5Ni$ составляет 2,70 и 2,73 г/см³ соответственно, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (2,69 и 2,72 г/см³). Можно видеть, что даже при 3 масс.% La и 2,5 масс.% Ni плотность сплава едва превышает плотность чистого алюминия, несмотря на то, что общая объемная доля интерметаллидов в структуре составляет более 30 об. % (таблица 5.22). Следует отметить, что несмотря на то, что расчет в программе Thermo-Calc не дает корректного анализа фазового состава, полученные данные тем не менее можно использовать для оценки плотности сплавов (см. таблицу 5.20).

Еще одним преимуществом новых сплавов является их относительно высокая термическая стабильность, связанная с высокой объемной долей интерметаллидных фаз. Действительно, как видно из рис.5.29, при нагреве в диапазоне 50-600 °C коэффициент термического расширения (КТР) нового сплава изменяется незначительно в диапазоне от 22,5 до $24 \cdot 10^{-6}$ 1/K [351]. Напротив, КТР марочного сплава A356 существенно возрастает в

диапазоне 200-300 °C, достигая максимального значения более $27 \cdot 10^{-6}$ 1/K. Термическая стабильность механических свойств была оценена в работе [351] путем анализа микроструктуры после длительного высокотемпературного отжига. После отжига при 450 °C в течение 12 ч можно наблюдать укрупнение эвтектической структуры, однако интерметаллидные частицы все еще имеют диаметр менее 1 мкм (см. рис.5.30). Микротвердость сплава Al4Ca3La2,5Ni после отжига остается достаточно высокой и снижается с 82 до 60, т.е. на 27 %. Следует отметить, что микротвердость сплава с малыми добавками Zr и Sc даже после отжига при 500 °C остается выше 85 HV, что напрямую связано с влиянием наночастиц L1₂.

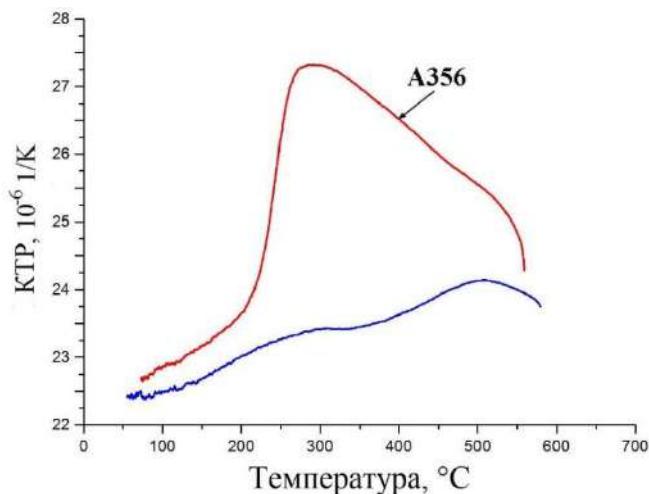


Рис.5.29. Зависимость коэффициента теплового расширения (КТР) от температуры для сплавов Al4Ca2,5Ni3La и A356 [351].

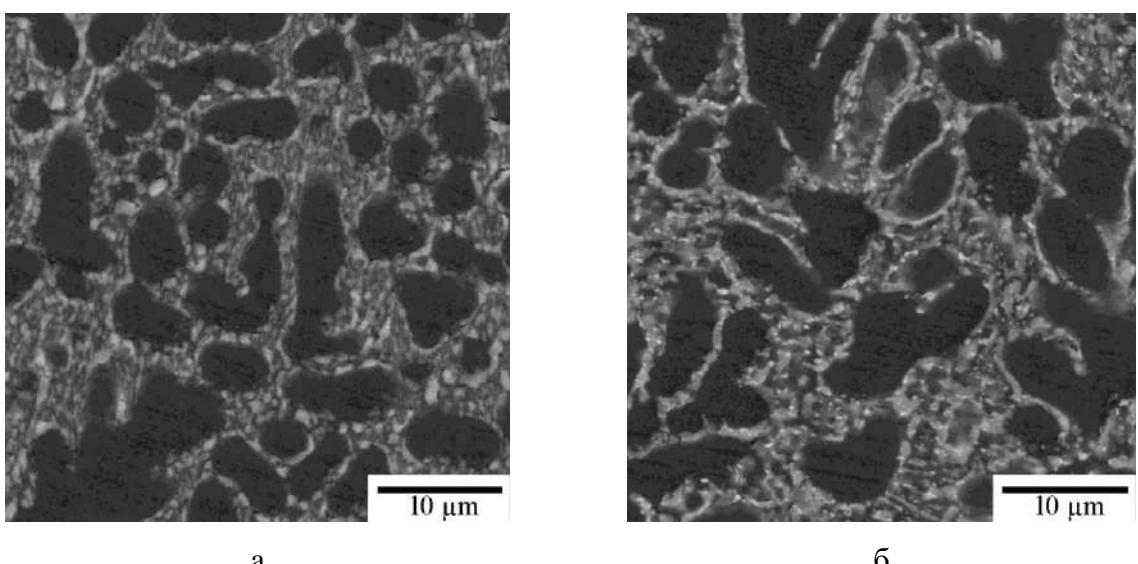


Рис.5.30. Микроструктура сплавов № 4 (а) и № 5 (б) после высокотемпературного длительного отжига при 450 °C в течение 12 ч [351].

5.5. Новая группа Al-Ca-Mg(-Zn) сплавов.

Сплавы на основе Al-Mg-Mn широко используются в различных отраслях промышленности, таких как авиакосмическая, морская, транспортная, резервуары хранения и т. д. благодаря их относительно высокой прочности, хорошей свариваемости и коррозионной стойкости [111, 356-358]. Сплавы этой группы (серия 5xxx) не подлежат термической обработке и вклад в упрочнения преимущественно вносит твердый раствор в сочетании с деформационным упрочнением. Увеличение содержания Mg приводит к увеличению предела текучести и прочности при растяжении, так как увеличение содержания Mg на 1 % в сплавах Al-Mg повышает предел прочности на 33 МПа [359, 360]. Однако с увеличением содержания Mg наблюдается и заметное падение пластичности. Последнее обстоятельство усложняет деформационную обработку сплавов. Кроме того, сплавы Al-Mg с содержанием магния более 4 % перед деформационной обработкой должны подвергаться длительному гомогенизационному отжигу [361, 362], что приводит к дополнительным затратам времени и энергии.

Результаты представленных выше исследований подтвердили, что несмотря на относительно высокое содержание кальция, модельные сплавы, например Al-3Ca-(0,5-2)La-1,5Mn, обладают достаточным запасом пластичности для получения деформированных полуфабрикатов промышленными методами прокатки. В работах [189, 293] также показано, что сплавы на основе Al-Ca обладают достаточной деформационной способность, позволяющую получать и проволоку. К настоящему времени проведены некоторые исследования и для сплавов на основе Al-Ca-Mg. В работе [193] показана возможность создания новых алюминиевых сплавов на основе систем Al-Ca-Mg(-Si) с высоким содержанием магния. Показано, что добавки Ca и Si в сплав Al-10%Mg повышают твердость, снижают плотность и не оказывают отрицательного влияния на коррозионную стойкость. В другой работе [363] добавка кальция до 1 масс.% в сплав на основе Al-Mg-Sc привела к заметному увеличению его жаропрочности. В работах [364, 365] авторы исследовали новую группу литейных сплавов на основе систем Al-Mg-Ca-(Zn). В более ранней работе [364] авторы проанализировали влияние добавок кальция и цинка на фазовые равновесия и структурные особенности эвтектических фаз сплавов Al-Ca с высоким содержанием магния ~ 6 масс.% Mg. В другой работе [365] авторы подтвердили возможность упрочнения сплавов на основе Al-Mg-Ca микродобавкой скандия.

Таким образом, хотя некоторые исследования системы Al-Ca-Mg и сплавов на ее основе проводились, конструирование новых деформируемых сплавов Al-Ca-Mg, которые могли бы быть рассмотрены в качестве замены промышленным Al-Mg сплавам (5xxx

серии), не проводилось. Поэтому в работе [366] предложено создание таких деформируемых сплавов на основе Al-Ca-Mg, которые обладали бы естественной композитной структурой. Композитная структура получается в результате сочетания алюминиевой матрицы, легированной магнием, и эвтектических кристаллов фазы Al₄Ca. Основной отличительной особенностью новых сплавов является низкое или умеренное содержание Mg (до 3 масс.%). Новые сплавы можно рассматривать как замену традиционным высоколегированным сплавам 5xxx (типа 5056), при этом можно отметить ряд существенных преимуществ новых композиций. Так, значительно более низкое содержание магния обеспечивает высокую технологичность новых сплавов при деформационной обработке, а дисперсная структура Ca-содержащих эвтектических частиц обеспечивает дополнительное упрочнение, которое, как будет показано ниже, обусловлено стабилизацией субзеренной структуры, формирующейся в процессе горячей деформации.

Основными исследуемыми материалами в работе [366] были 4 сплава, химический состав которых по результатам спектрального анализа, выполненного с использованием MPCA (Oxford Instruments), представлен в таблице 5.25.

Таблица 5.25. Химический состав экспериментальных сплавов [366].

Обозначение сплава	Концентрация, масс.% (номинальная/фактическая)				
	Al	Ca	Mg	Mn	Fe
Al3Ca2Mg	Ост.	3,0/3,2	2,0/2,1	-/-	-/0,02
Al3Ca4Mg	Ост.	3,0/3,1	4,0/4,1	-/-	-/-
Al3Ca2Mg0,7Mn	Ост.	3,0/3,1	2,0/2,1	0,7/0,65	-/0,02

Оптимальная температура деформации новых сплавов была выбрана опытным путем по результатам испытаний по различным режимах горячей прокатки с целью получения листов высокого качества без поверхностных дефектов и характерных краевых трещин. Так, полученные слитки без предварительного отжига были подвергнуты горячей прокатке при 400 °C для сплава Al3Ca2Mg и при 450 °C для сплавов Al3Ca4Mg и Al3Ca2Mg0,7Mn с суммарным обжатием 80 % [366]. Для сравнительного анализа термической стабильности структуры деформированных сплавов полученные листовые образцы толщиной 2 мм были подвергнуты отжигу при температуре 250 °C в течение различного времени выдержки. Следует отметить, что наиболее жаропрочные дисперсионно-твердеющие алюминиевые сплавы быстро разупрочняются при нагреве выше 225-250 °C [50], в связи с чем этот температурный предел можно считать критическим для первичной оценки термической устойчивости сплавов.

5.5.1. Расчетно-экспериментальный анализ фазовых равновесий.

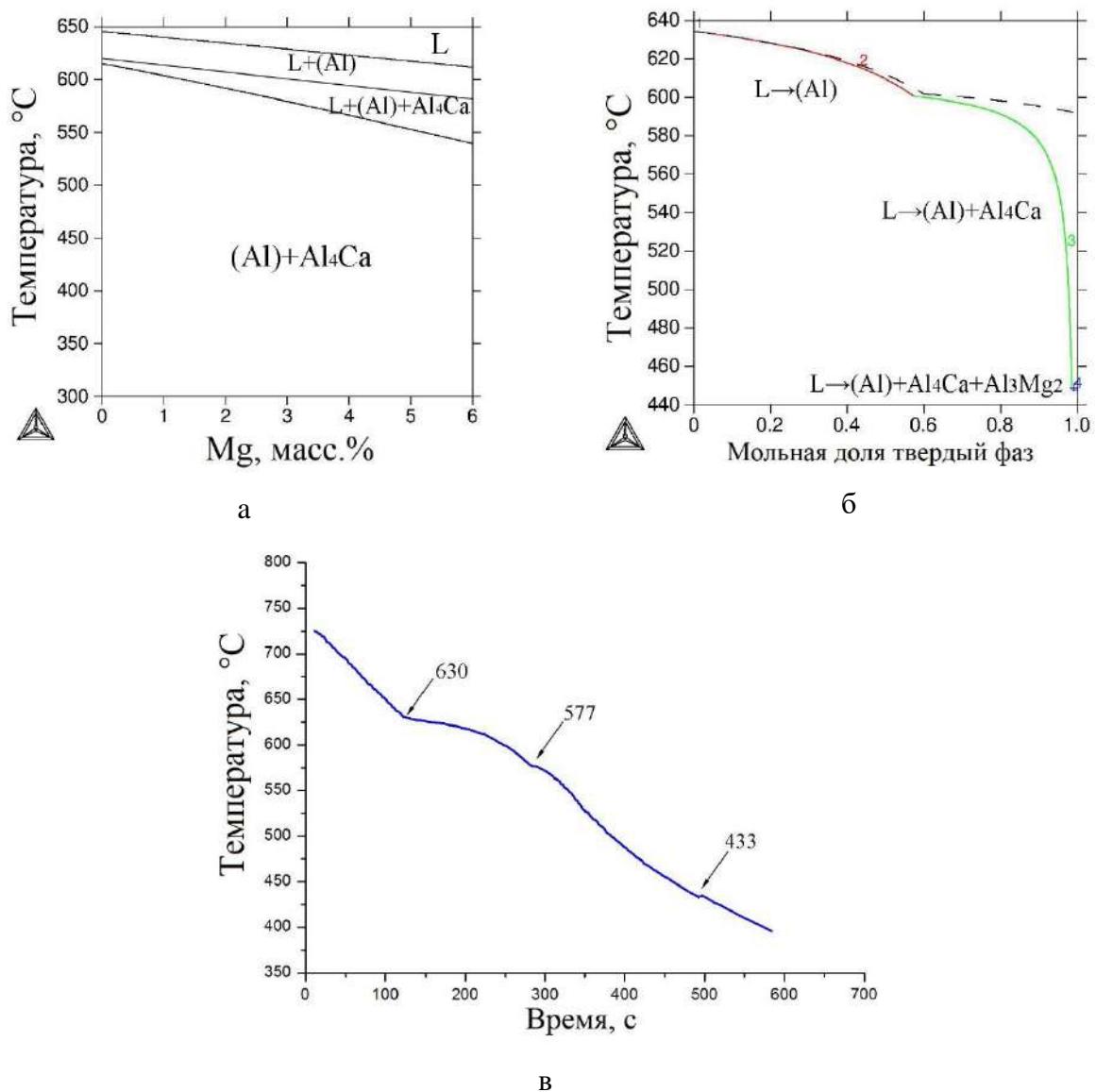


Рис.5.31. (а) Политегмический разрез системы Al-3Ca-Mg, (б) термодинамическое моделирование неравновесной кристаллизации по модели Shiel-Gulliver для сплава Al₃Ca₂Mg и (в) экспериментально полученная кривая охлаждения для сплава Al₃Ca₂Mg [366].

Результаты представленных выше исследований показали, что при содержании кальция 3 масс.% возможно получать хороший баланс механических и технологических свойств [292, 294, 351]. С другой стороны, марочные сплавы типа 5049 на базе Al-Mg с содержанием ~2 % Mg обладают высокой технологичностью при деформации, но имеют относительно невысокие прочностные свойства. В качестве базового для создания нового сплава в работе [366] был выбран состав Al-3Ca-2Mg (Al₃Ca₂Mg) (масс.%). Для нового

сплава в работе [366] проведен предварительный анализ фазового состава с использованием термодинамических расчетов в программе Thermo-Calc. Согласно [193], в тройной системе можно ожидать образование соединений, относящихся только к соответствующим бинарным системам. Действительно, согласно политермическому разрезу, представленному на рис.5.31а, кристаллизация выбранного модельного сплава Al₃Ca₂Mg в системе Al-3Ca-(0-5)Mg начинается с образования первичных кристаллов алюминиевого твердого раствора, за которым следует двойное эвтектическое превращение $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca$. Равновесная кристаллизация заканчивается в бинарной фазовой области $(Al) + Al_4Ca$, где магний полностью растворяется в алюминии.

Анализ неравновесной кристаллизации по модели Shiel-Gulliver (рис.5.31б) выявил появление фазы Al_3Mg_2 в составе тройной неравновесной эвтектики $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_3Mg_2$. Появление последней приводит к значительному падению температуры солидус до ~ 450 °C, что близко к температуре бинарной эвтектики $L \rightarrow (Al) + Al_3Mg_2$ в системе Al-Mg. Данные термического анализа (рис.5.31в) для этого сплава хорошо соответствуют результатам термодинамического моделирования. Действительно, началу кристаллизации соответствует температура 630 °C, за которым следует бинарное эвтектическое превращение. Неравновесная кристаллизация заканчивается тройной эвтектикой при ~ 430 °C. Учитывая то, что при затвердевании всегда имеет место переохлаждение, экспериментально определенные температуры фазовых превращений хорошо соответствуют расчетным данным (рис.5.31б).

5.5.2. Анализ микроструктуры.

Таблица 5.26. Химический состав (Al), определенный методом МРСА [366].

Сплав	Химический состав, масс.%		
	Mg	Mn	Ca
Al ₃ Ca ₂ Mg	0,99±0,07	-	-
Al ₃ Ca ₄ Mg	2,65±0,08	-	-
Al ₃ Ca ₂ Mg _{0,7} Mn	1,10±0,07	0,70±0,1	-

Литые экспериментальные Mg-содержащие сплавы имеют типичную доэвтектическую структуру, состоящую из алюминиевой матрицы, в которой по границам дендритных ячеек равномерно распределены эвтектические кристаллы фазы Al_4Ca (рис.5.32). Однако в отличие от изученных ранее сплавов на основе Al-3Ca [292, 294]

эвтектическая структура новых Mg-содержащих сплавов, изученных в работе [366], оказывается заметно грубее. Действительно, как было показано ранее [294], эвтектические колонии имеют чрезвычайно тонкую структуру, в которой отдельные кристаллы соединения Al_4Ca не различаются при использовании метода СЭМ. С другой стороны, в новом сплаве Al_3Ca_2Mg легко увидеть дискретные кристаллы эвтектической фазы (рис.5.32а). По данным МРСА в сплаве Al_3Ca_2Mg в алюминии растворено около 1 % Mg (таблица 5.26). Дальнейшее увеличение содержания магния до 4 % незначительно влияет на эвтектическую структуру (рис. 5.32б). Данные МРСА позволили установить, что в более легированном сплаве Al_3Ca_4Mg в алюминии растворено около 2,65 % Mg.

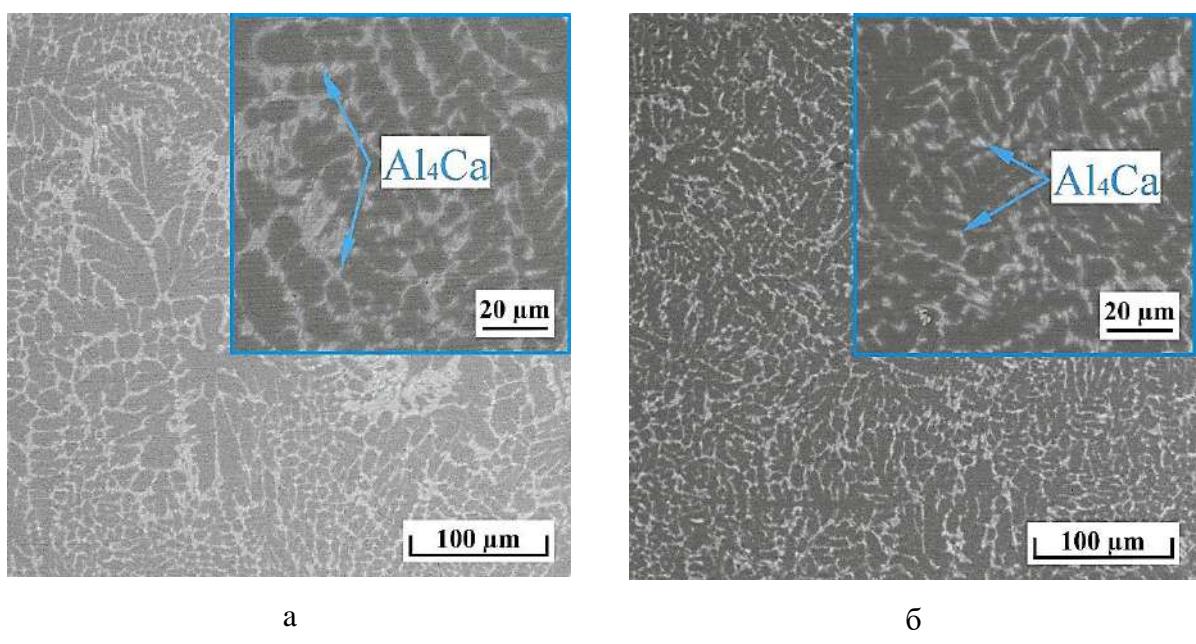


Рис.5.32. СЭМ-микроструктура экспериментальных сплавов в литом состоянии: (а) Al_3Ca_2Mg и (б) Al_3Ca_4Mg [366].

Как известно добавка Mn в сплавы Al-Mg позволяет повысить прочность за счет твердорастворного упрочнения или образования относительно мелких дисперсионных Al_6Mn (характерный размер составляет несколько сотен нанометров) [367]. Дисперсиоиды, образующиеся при отжиге или горячей деформации образцов при температурах 400–450 °C, способствуют закреплению малоугловых и высокоугловых границ, тормозя процессы рекристаллизации [368-370]. Кроме того, в присутствии марганца при кристаллизации вместо иглообразных пластин соединения Al_3Fe можно ожидать образования фазы $Al_6(Fe,Mn)$ с морфологией типа «китайский шрифт» [371]. Обычно в сплавы Al-Mg добавляют до 1 % Mn [111, 358]. В работе [366] для модельного сплава Al_3Ca_2Mg изучено влияние марганца при содержании ~ 0,7 масс. %. Литая структура нового сплава

представлена на рис.5.33. Морфология эвтектики аналогична морфологии тройного сплава Al3Ca2Mg, но ее отличительной особенностью является наличие (наряду с кристаллами фазы Al₄Ca) незначительной доли дисперсных ярких кристаллов, входящих в состав эвтектики (отмечены стрелками на рис. 5.33б).

Поэлементное картирование хорошо иллюстрирует (рис.5.33в), что весь кальций находится в эвтектике. Упомянутые выше яркие дисперсные кристаллы в эвтектике насыщены железом, что позволяет идентифицировать их как принадлежащие фазе Al₆(Fe,Mn). Согласно результатам МРСА (таблица 5.26) в алюминиевом растворе растворено примерно 0,7 % Mn и 1,1 % Mg [366].

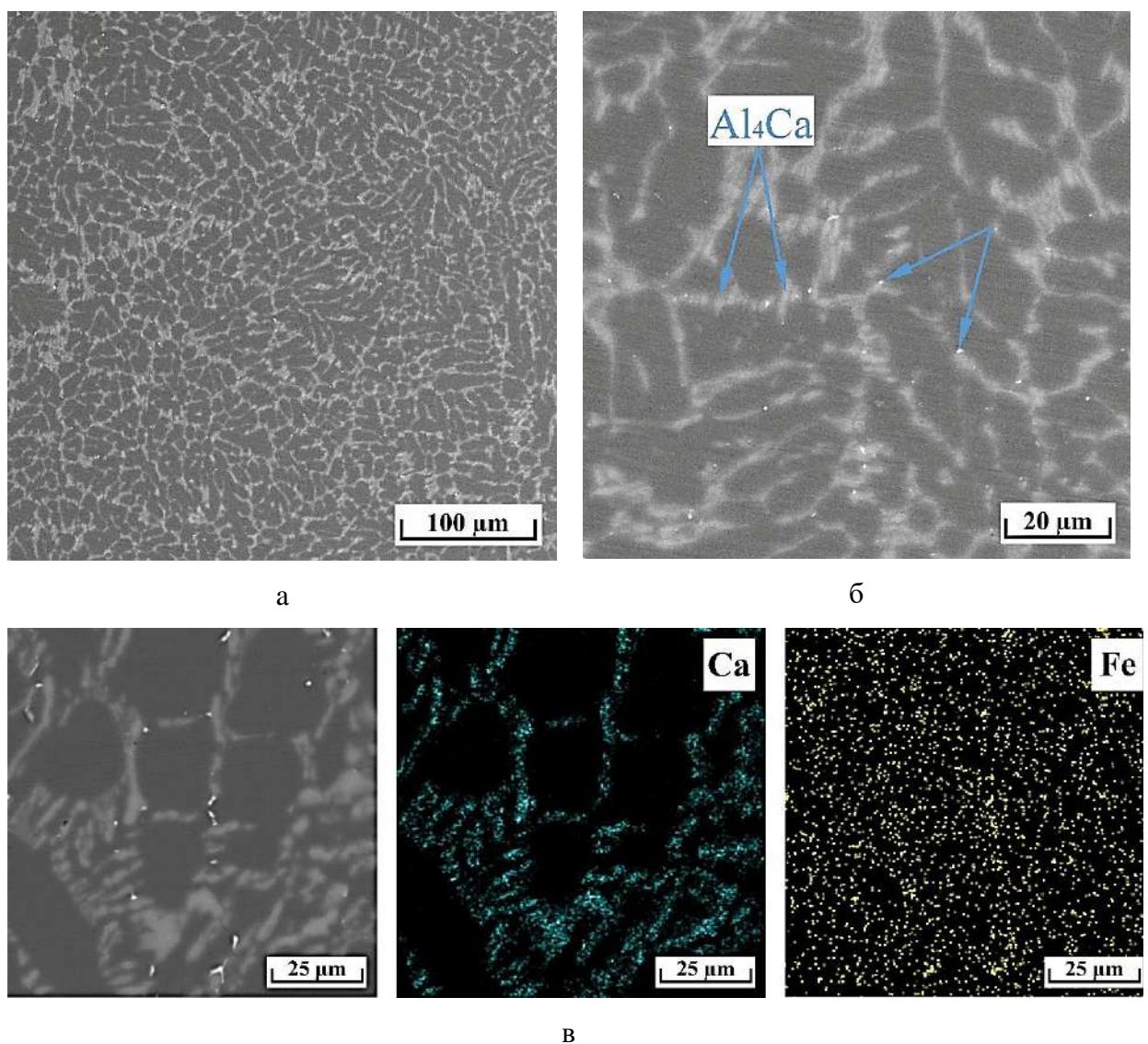


Рис.5.33. Литая структура (а, б) сплава Al₃Ca₂Mg_{0,7}Mn и (в) поатомное картирование, полученное для выбранной области (крайний левый рисунок) [366].

Экспериментальные сплавы подвергались горячей прокатке без предварительного гомогенизационного отжига. Сплавы подвергались горячей прокатке при различных температурах в зависимости от химического состава. Действительно, благодаря относительно тонкой структуре эвтектики и низколегированного твердого раствора сплав Al_3Ca2Mg показал высокую технологичность при прокатке при сравнительно низких температурах 350-400 °C [366]. Следует отметить, что согласно расчету Thermo-Calc доля эвтектической фазы Al_4Ca составляет около 10 %, что позволяет отнести этот сплав к естественным композитам. Добавление марганца или увеличение содержания магния приводит к существенному снижению деформируемости, поэтому остальные два экспериментальных сплава Al_3Ca4Mg и $Al_3Ca2Mg0,7Mn$ прокатывали при более высокой температуре - 450 °C. Типичные микроструктуры этих сплавов после прокатки показаны на примере сплавов Al_3Ca2Mg и $Al_3Ca2Mg0,7Mn$ на рис.5.34 [366]. Наблюдается формирование волокнистой структуры, ориентированной в направлении прокатки. Эвтектические колонии не наблюдаются, а интерметаллидные частицы фазы Al_4Ca равномерно распределены по всему сечению. В результате прокатки происходит также измельчение эвтектических кристаллов, характерный размер которых составляет около 1-1,5 мкм.

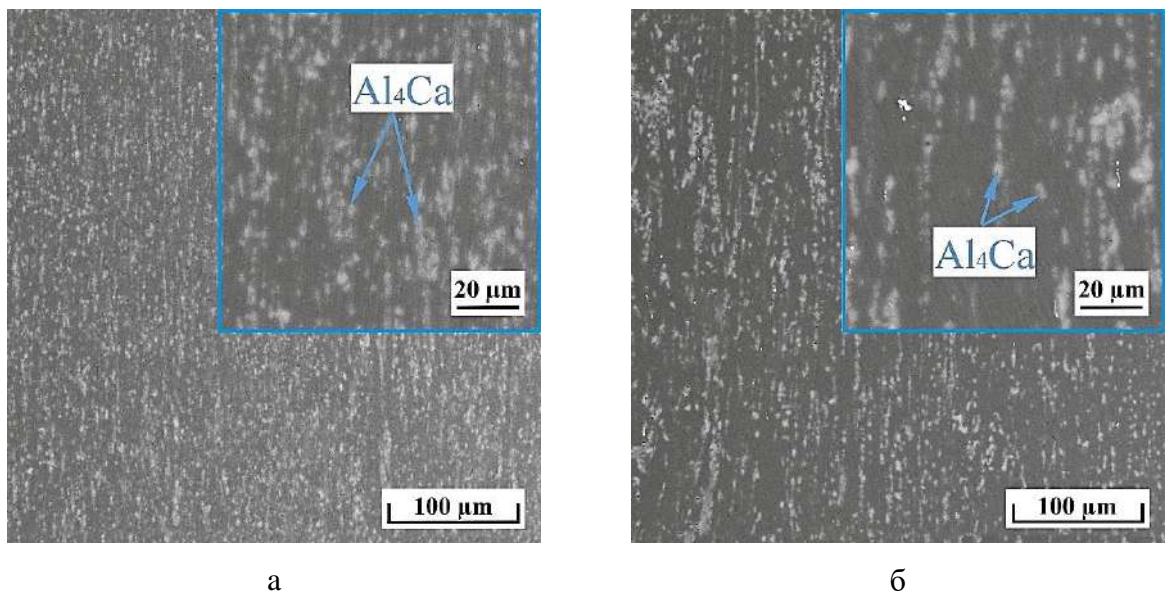


Рис.5.34. Горячекатаная структура сплавов Al_3Ca2Mg (а) и $Al_3Ca2Mg0,7Mn$ (б) [366].

В работе [366] ПЭМ-анализ использовался для более детального изучения деформированной структуры новых композиций на примере сплава Al_3Ca2Mg (рис.5.35). Можно наблюдать сильно деформированную структуру с различными типами дислокационной структуры. Наблюдаются участки с чрезвычайно высокой плотностью

запутанных дислокаций, формирующих так называемую ячеистую структуру [111], стенки которой содержат эти дислокации (рис.3.35а, б). Однако наряду с ячеистой структурой также можно наблюдать образование мелких субзерен (рис.3.35в,г) с характерным размером, варьирующимся в диапазоне 0,5-1 мкм. Очень дисперсные кристаллы (размером менее 100 нм) также обнаруживаются (отмечены стрелками) на границах ячеек и субзерен.

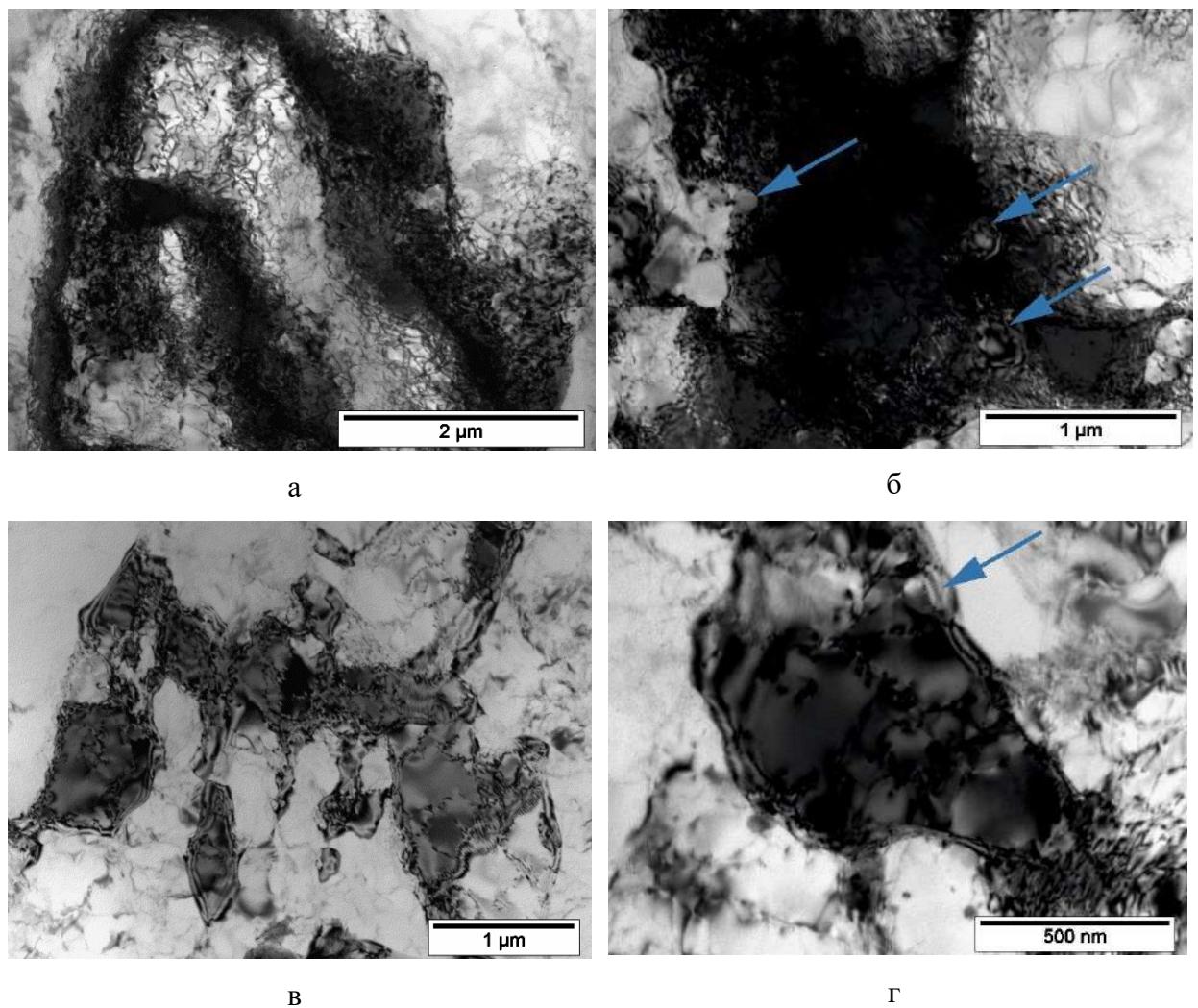


Рис.5.35. Микроструктура горячекатаного сплава Al₃Ca₂Mg. (а, б) иллюстрируют высокую плотность дислокаций и (в, г) субзеренную структуру [366].

5.5.3. Анализ механических свойств.

В работе [366] полученные горячекатаные листы были подвергнуты анализу твердости и электропроводности, а также испытаниям на растяжение. Твердость деформированных сплавов также исследовалась в процессе отжига при 250 °C для выявления термической стабильности. Как видно из рис.5.36а, базовый тройной сплав Al₃Ca₂Mg имеет относительно высокую твердость ~83 HV в деформированном состоянии.

Однако увеличение содержания магния до 4 % существенно увеличивает твердость на ~25 % до 100 HV. Добавка марганца также приводит к увеличению твердости, но в более умеренной степени. Дальнейший отжиг выявил еще некоторые различия между сплавами. Действительно, в начале отжига твердость тройных сплавов Al3Ca2Mg и Al3Ca4Mg заметно падает примерно с одинаковой скоростью (наклон этой части кривых практически одинаковый). Примерно через 2 ч отжига скорость падения твердости для обоих сплавов снижается, однако для сплава Al3Ca2Mg она остается более высокой. Для сплава Al3Ca4Mg после ~8 ч отжига твердость падает до ~80 HV, а затем остается практически неизменной в остальное время [366]. Твердость сплава Al3Ca2Mg постепенно снижается в течение первых 13 ч отжига до ~60 HV, а затем также выходит на стационарное состояние. Таким образом, на основе экспериментальных данных по снижению твердости сплавов Al3Ca2Mg и Al3Ca4Mg (27 % против 20 %) можно заключить, что добавка магния способна повысить термостойкость при отжиге. Однако гораздо эффективнее для этой цели микродобавка марганца. Как видно для сплава Al3Ca2Mg0,7Mn, твердость вначале несколько снижается на 5 %, а затем практически не изменяется, заметно превосходя твердость высоколегированного сплава Al3Ca4Mg.

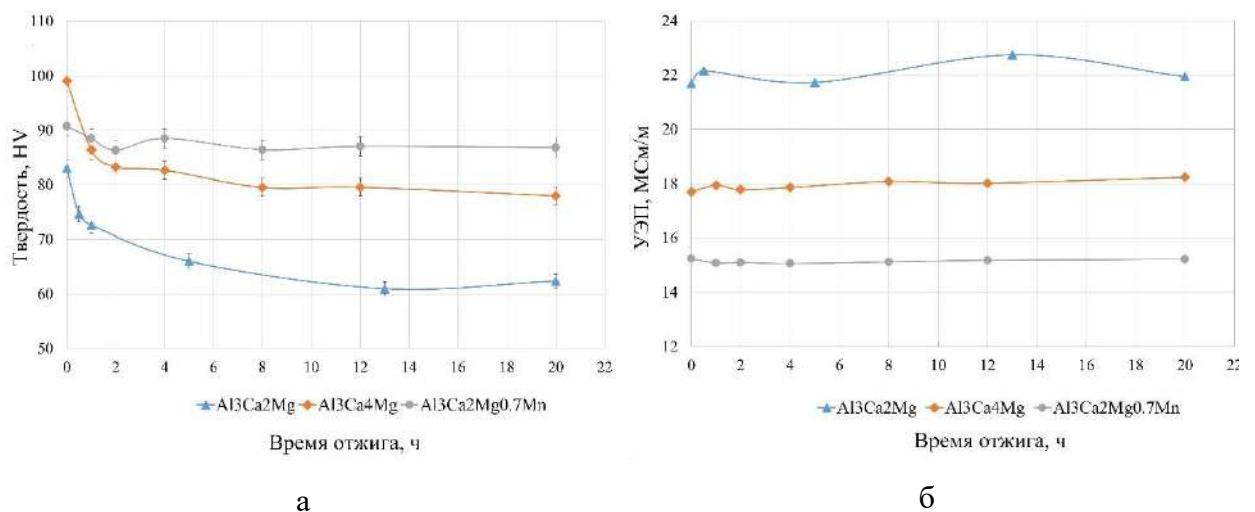


Рис.5.36. Зависимость твердости (а) и удельной электропроводности (б) от времени отжига горячекатанных листов экспериментальных сплавов при 250 °С (точка «0» — деформированное состояние) [366].

Анализ удельной электропроводности (УЭП), проведенный в работе [366], позволяет более детально изучить фазовые превращения, происходящие при отжиге (рис.5.36б). Согласно полученным данным электропроводность исследованных сплавов изменяется во времени незначительно. Последний факт свидетельствует о том, что при температуре

отжига 250 °C не происходит фазовых превращений. Действительно, как для сплава Al3Ca2Mg, так и для Al3Ca4Mg магний должен быть полностью растворен в алюминиевой матрице. Однако увеличение содержания магния приводит к существенному снижению УЭП. Падение УЭП еще более существенно при добавлении марганца. Действительно, электропроводность сплава Al3Ca2Mg0,7Mn является самой низкой. Фазовые превращения, связанные с Mn (в частности, образование дисперсоидов Al₆Mn), могут происходить только при высоких температурах (обычно выше 350 °C), а относительно более низкая температура отжига 250 °C не может на них существенно повлиять из-за кинетических ограничений.

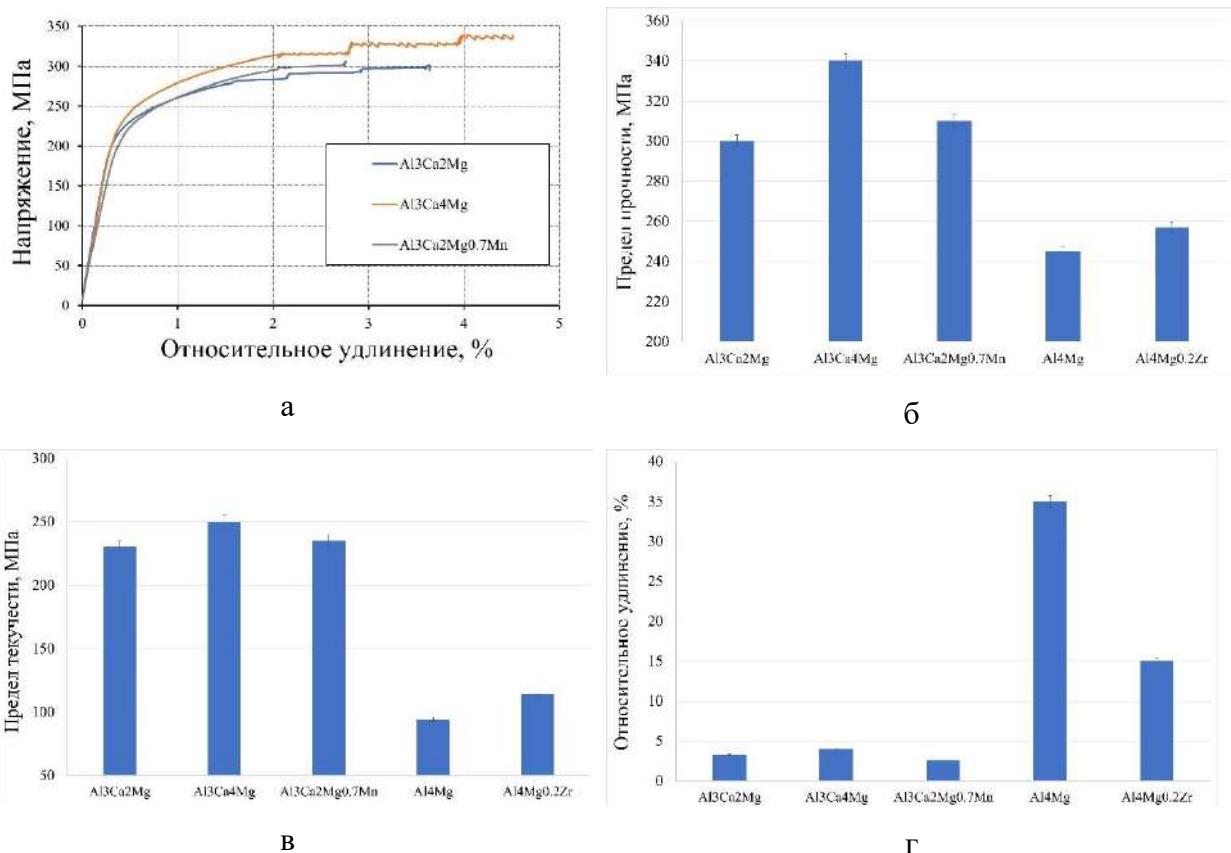


Рис.5.37. (а) Характерные кривые деформации горячекатанных листов толщиной 2 мм из экспериментальных сплавов и извлеченные данные по (б) σ_0 , (в) $\sigma_{0,2}$ и (г) относительному удлинению, % [366].

Экспериментальные сплавы в прокатанном состоянии подвергались испытаниям на растяжение без предварительной термической обработки. Полученные данные сравнивались с литературными данными [372] о влиянии горячей прокатки на механические свойства базового сплава Al-4%Mg и тройного сплава Al-4%Mg-Zr, содержащего 0,2 % Zr. Типичные исходные полученные кривые деформации сплавов

представлены на рис. 5.37а [366]. Соответствующие данные по $\sigma_{\text{в}}$, $\sigma_{0,2}$ и относительному удлинению представлены в виде гистограмм на рис. 5.37б-г в сравнении с литературными данными для сплавов на основе Al-4%Mg. Наблюдался прерывистый характер течения полученных кривых деформации (рис.5.37а). Последний факт является свидетельством динамического деформационного старения. Такая нестабильная пластическая деформация характерна для сплавов на основе Al-Mg [277] и возникает в результате взаимодействия растворенных атомов Mg с подвижными дислокациями [277, 283]. Сравнение прочности сплавов Al₃Ca₂Mg и Al₃Ca₄Mg выявило близкие значения пределов текучести 230 МПа и 250 МПа (рис.5.37в) соответственно и несколько более высокий предел прочности при растяжении сплава Al₃Ca₄Mg - 340 МПа против 300 МПа (рис.5.37б). Последний факт связан с более интенсивным деформационным упрочнением высоколегированного сплава. Добавка 0,7 % Mn незначительно влияет на прочностные свойства при комнатной температуре. Однако, как было показано выше, влияние Mn на механические свойства может быть заметно при высоких температурах. Для базового горячекатаного сплава Al₄Mg наблюдаются существенно более низкие прочностные свойства по сравнению с новыми Ca-содержащими. Действительно, если предел прочности ниже примерно на 25 % (~240 МПа против среднего 320 МПа), то разница в предел текучести огромна: ~90 МПа против среднего 240 МПа [366]. Однако относительное удлинение сплава Al₄Mg примерно в 7 раз больше, чем у Ca-содержащих сплавов (рис.5.37г). Высокое удлинение базового сплава обусловлено его низкими прочностными свойствами. Однако небольшое повышение прочности, наблюдаемое у тройного сплава Al₄Mg_{0,2}Zr после горячей прокатки, приводит к снижению удлинения примерно в два раза. Таким образом, наблюдаемое снижение удлинения для новых Ca-содержащих сплавов связано с закономерным снижением пластичности при повышении прочности. Дальнейшая оптимизация режимов обработки или состава сплава может улучшить сочетание свойств.

5.5.4. Модель упрочнения деформированных Al-Ca-Mg сплавов.

Таким образом, согласно полученным данным добавка Ca в сплавы Al-Mg приводит к существенному повышению прочностных свойств горячекатанных листов. Чтобы выяснить причины такого результата в работе [366] изучено влияние различных механизмов на предел текучести на примере сплава Al₃Ca₂Mg. Предполагалось, что различные механизмы, такие как твердорастворное упрочнение (σ_{ss}), влияние границ зерен и субзерен (σ_{gb}), дислокационное упрочнение (σ_{pr}) и вклад вторых фаз (σ_{pf}), вносят

независимый вклад в предел текучести. Таким образом, уравнение 4.1 может быть модифицировано следующим образом:

$$YS = \sigma_{ss} + \sigma_{gb} + \sigma_{\rho} + \sigma_p, \quad (4.8)$$

Для расчета твердоратсворного упрочнения использовано уравнение [348]:

$$\sigma_{ss} = AC^{\beta}, \quad (4.9)$$

которое фактически представляет общий вид для уравнения (4.5). Аналогичным образом С – концентрация растворенного вещества в масс.%, А и β – константы, равные 13,3 МПа/(мас.%) и 1,19 соответственно [348, 373, 374]. Учитывая, что С = 2 масс.% для рассматриваемого сплава, σ_{ss} составляет ~30 МПа.

Для расчета вклада в упрочнение границ зерен и субзерен использовалось уравнение Холла-Петча (4.6). По данным структурного анализа средний размер субзерен можно принять около 1 мкм (рис.5.35в,г). Из последнего факта σ_{gb} составляет ~190 МПа.

Дислокационное упрочнение можно определить следующим образом:

$$\sigma_{\rho} = M\alpha G b \rho^{1/2}, \quad (4.10)$$

где М — фактор Тейлора, α — константа, обычно принимаемая равной 0,33 [374], G = 25,4 ГПа — модуль сдвига [375], b = 0,286 нм — вектор Бюргерса, ρ — плотность дислокаций. Типичную плотность дислокаций для горячекатанных алюминиевых сплавов можно принять порядка 10^{11} - 10^{12} м⁻², что оказывает весьма незначительное влияние на упрочнение и варьируется в пределах 2,3-7,3 МПа соответственно.

Вклад в упрочнение, обусловленное наличием нерастворимых частиц эвтектической фазы Al₄Ca, можно оценить с помощью уравнения Орована (4.2). Согласно результатам структурного анализа (рис.5.34), средний диаметр частиц после деформации можно принять ~1,5 мкм и, таким образом, согласно уравнению 4.3 λ составляет около 2,8 мкм. Таким образом, вклад в упрочнение, вызванное частицами эвтектической фазы Al₄Ca, весьма несущественный и составляет около 4,5 МПа.

На рис. 5.38 представлены полученные расчетные данные, позволяющие оценить вклад различных механизмов упрочнения в общее значение передела текучести [366]. Результат расчета представлен в сравнении с экспериментальными данными. Полученные данные позволяют утверждать, что расчетное значение передела текучести, равное 232 МПа,

очень близко к экспериментальному значению 230 МПа. Видно также, что вклад субзеренных границ в упрочнение является основным и значительно превосходит остальные вклады. Вклад твердорастворного упрочнения является вторым и составляет около 30 МПа, тогда как для сплава Al4Mg, согласно уравнению (4.9), это значение составляет около 70 МПа. Для безкальциевого сплава основным механизмом должно быть твердорастворное упрочнение, что в целом хорошо соответствует наблюдаемому низкому значению предела текучести (рис.5.37б) сплава Al4Mg. Таким образом, из приведенного выше анализа можно заключить, что добавка кальция позволяет повысить прочностные свойства деформируемого материала за счет формирования субзеренной структуры, а не за счет упрочнения интерметаллидными частицами Al_4Ca по механизму Орована.

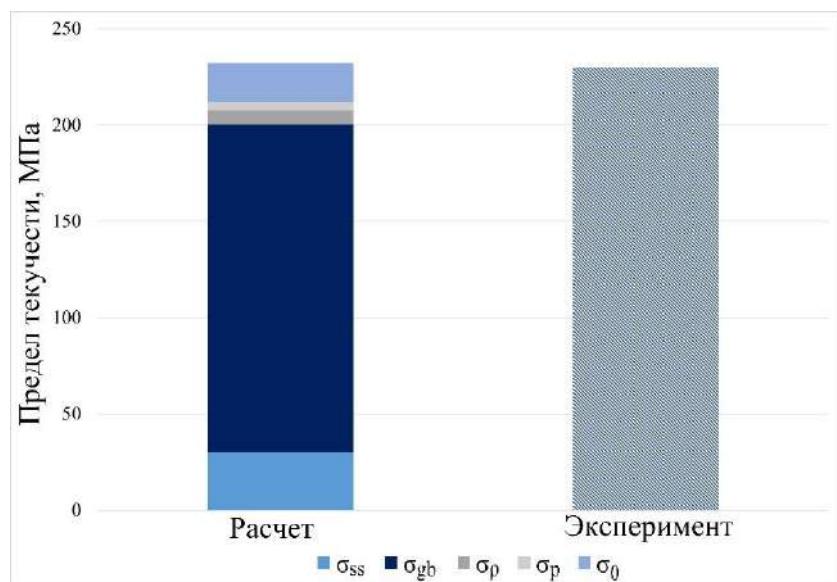


Рис.5.38. Сравнение расчетного и измеренного предела текучести горячекатаного сплава Al3Ca2Mg и вклада различных механизмов упрочнения [366].

Таким образом, по итогам проведенных работ 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 °C в течение 3 часов на производственной базе опытного завода «Авиаль» в виде слитков были использованы для получения присадочной сварочной проволоки диаметром 2,0 мм, предназначеноной для сварки плавлением (Приложение 7).

5.5.5. Получение промышленных слитков из экспериментального сплава на основе $Al-Ca-Mg-Zn-Fe$.

Наиболее высокими прочностными свойствами обладают алюминиевые сплавы на базе системы $Al-Zn-Mg$ – так называемые сплавы 7xxx серии. Ранее в работе [200] было показано, что добавка кальция в сплавы данной группы приводит к формированию структуры, в которой цинк распределен между алюминиевым твердым раствором и фазой $(Al,Zn)_4Ca$. Эвтектика имеет тонкую структуру, а частицы $(Al,Zn)_4Ca$ способны к сфероидизации при термической обработке при $520^{\circ}C$. Максимальный уровень твердости, наблюдаемый в данных сплавах, составляет более 200 НВ после упрочняющей термической обработки. На примере сплава $Al-9\%Zn-3,5\%Mg-3\%Ca$ была продемонстрирована возможность изготовления тонколистового проката. Одним из недостатков сплавов 7xxx серии является жесткое требование к чистоте по примесям, в первую очередь по Fe . С другой стороны, согласно представленным в настоящей работе результатам, при совместном введении Fe и Ca в алюминиевые сплавы возможно получить компактные кристаллы соединения $Al_{10}CaFe_2$ взамен игольчатых включений фазы Al_3Fe . Следствием этого является может стать существенное снижение негативного влияния железа на механические свойства сплавов.

Негативное влияния фаз кристаллизационного происхождения может быть также снижено при использовании технологий литья, обеспечивающих повышенные скорости охлаждения в интервале кристаллизации. Для достижения высоких скоростей кристаллизации применительно к производству длинномерных заготовок ООО «НПЦ «Магнитная гидродинамика» предложена и испытана технология электромагнитного литья [376, 377]. Разработана, изготовлена, запатентована и внедрена в практику опытная установка по получению алюминиевых сплавов литьем в электромагнитный кристаллизатор (ЭМК), зарегистрированная под торговой маркой ElmaCast (www.elmacast.com). Технология ElmaCast обеспечивает скорости охлаждения литых заготовок, сопоставимые с технологией RS/PM (более 1000 К/с для диаметров заготовок до 14 мм). Она также была успешно испытана при изготовлении опытных алюминиевых сплавов, в частности, с добавками редкоземельных металлов [378, 379] железа, кальция и циркония [275, 293]. Данные результаты позволяют считать перспективным применение метода ЭМК к высокопрочным деформируемым алюминиевым сплавам на основе системы $Al-Zn-Mg$ с высоким содержанием Fe .

В качестве объекта для исследований был выбран экспериментальный сплав ZCF, номинальный и фактический состав которого приведен в таблице 5.27. Результаты данной части исследований представлены в публикации [380].

Таблица 5.27. Химический состав экспериментального сплава ZCF и (Al) твердого раствора в литом состоянии и после термической обработки [380].

Сплав		Концентрация, масс.%				
		Zn	Mg	Ca	Fe	Si
ZCF	Номинальный	8,0	3,3	0,8	1,1	< 0,1
	Фактический	7,84±0,12	3,23±0,10	0,79±0,02	1,12±0,09	< 0,01
(Al)	Литое состояние	4,72±0,16	1,89±0,07	0,02±0,02	0,08±0,05	< 0,01
	После закалки	6,95±0,11	3,73±0,03	0,04±0,03	0,15±0,08	< 0,01

Из слитка диаметром ~33 мм, полученного по технологии ElmaCast (см. Приложение 8), была вырезана заготовка длиной 120 мм, которая затем использовалась для получения деформированной заготовки методом РСП. РСП проводилась на прокатном стане «МИСИС 14-40» в 4 прохода до конечного диаметра 10 мм при температуре 450 °C (предварительный нагрев в печи в течение 3 ч).

Режимы прокатки, включая коэффициент вытяжки после каждого прохода, представлены в таблице 5.28. Суммарный коэффициент вытяжки $\Sigma\mu$ (то есть отношение площади поперечного сечения исходной заготовки к площади конечного прутка) после 4 проходов составил 10,5. Внешний вид слитка и прутка (конечная длина прутка достигает ~1400 мм) можно видеть на рис. 5.39 [380].

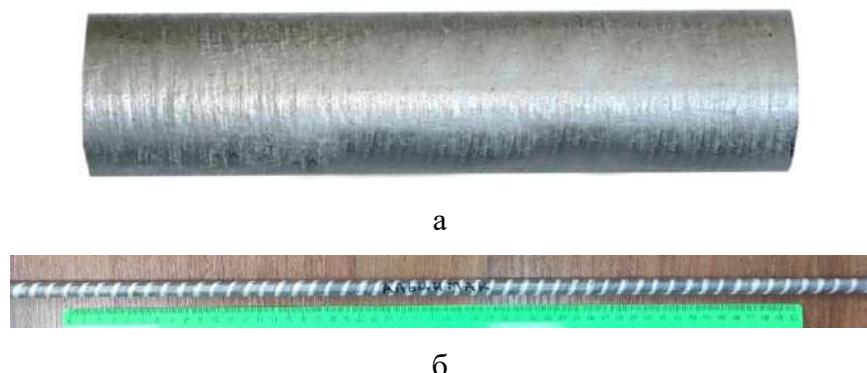
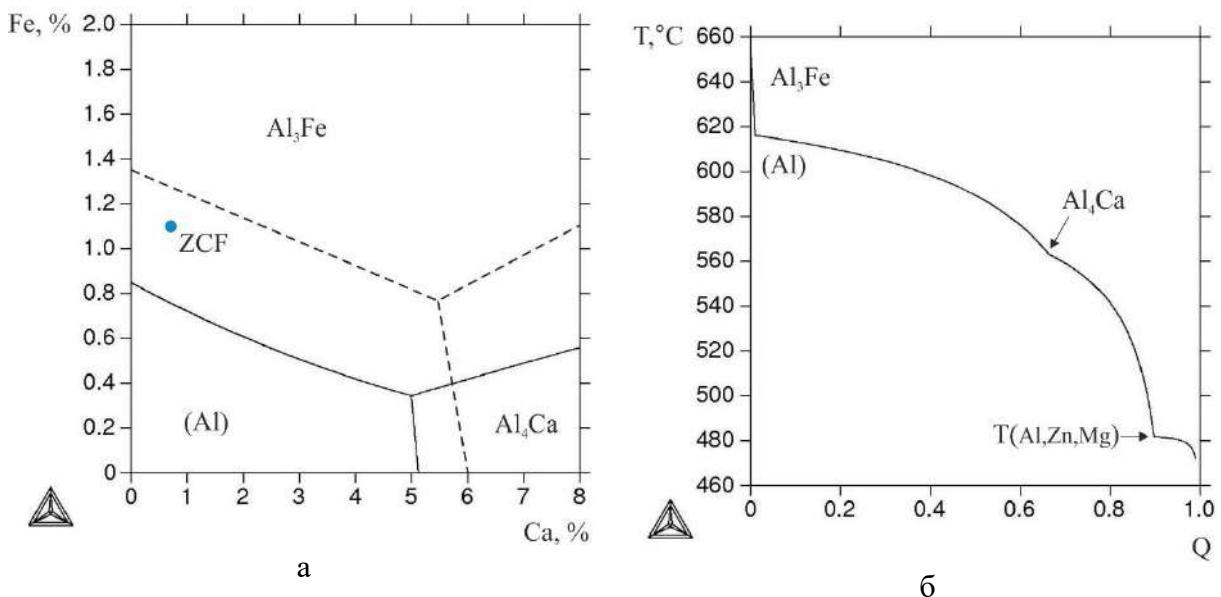


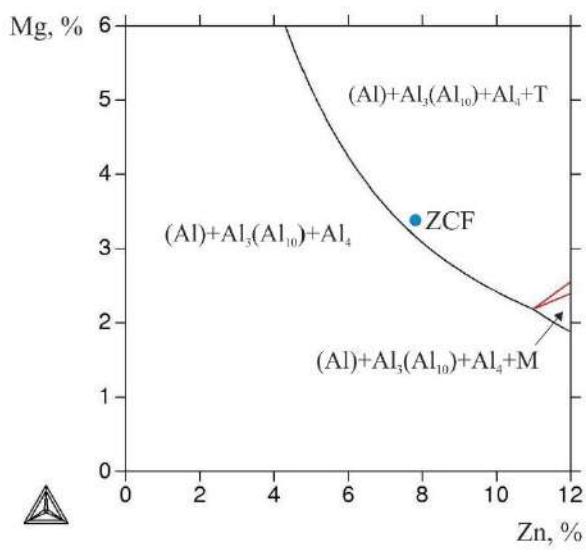
Рис. 5.39. Слиток экспериментального сплава, изготовленного методом ЭМК (а) и пруток после РСП из данного слитка (б) [380].

Таблица 5.28. Режимы РСП [380].

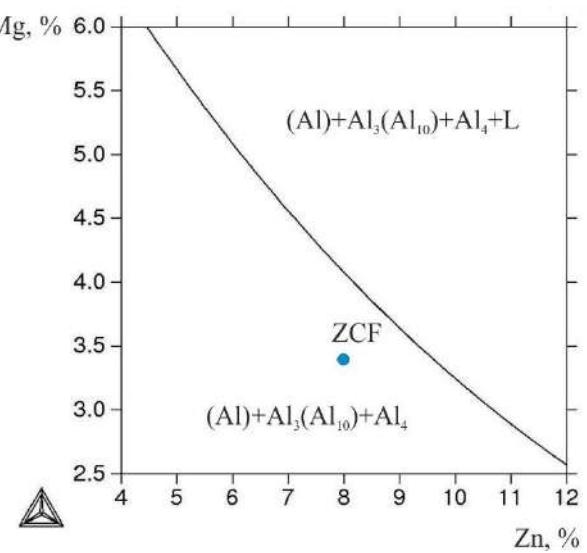
Проход No.	Диаметр заготовки (мм)	Диаметр прутка (мм)	Коэффициент вытяжки	Суммарный коэффициент вытяжки	Температура (°C)	Скорость вращения валков (об/мин)
1	33	24	1,89	1,89	450	50
2	24	18	1,78	3,36	450	50
3	18	13,5	1,78	5,98	450	50
4	13,5	10	1,75	10,47	450	90

В работе [380] перед прокаткой был проведен анализ фазового состава и структуры исходного слитка, что позволило оценить возможность его деформационной обработки. Как видно из поверхности ликвидус системы Al–Zn–Mg–Ca–Fe, рассчитанной при 8 % Zn и 3,3 % Mg (рис. 5.40а), сплав ZCF попадает в заэвтектическую область. Поэтому в равновесных условиях его кристаллизация должна начинаться с образования фазы Al_3Fe . Однако высокая скорость охлаждения, реализуемая в методе ЭМК, приводит к расширению области первичной кристаллизации (Al) (штриховая линия на рис. 5.40а), поэтому литая структура сплава является доэвтектической (рис. 5.41а). При этом размер дендритной ячейки (d) составляет ~ 7 мкм, а Fe связано во включения эвтектической фазы размером менее 3 мкм (рис. 5.41б). На основе известной зависимости между скоростью охлаждения (V) и величиной размера дендритной ячейки d [215], расчетное значение V (с использованием коэффициентов для сплава 7075 [217]) составляет 600 К/с. При этом в структуре отсутствуют игольчатые частицы, характерные для фазы Al_3Fe [381].



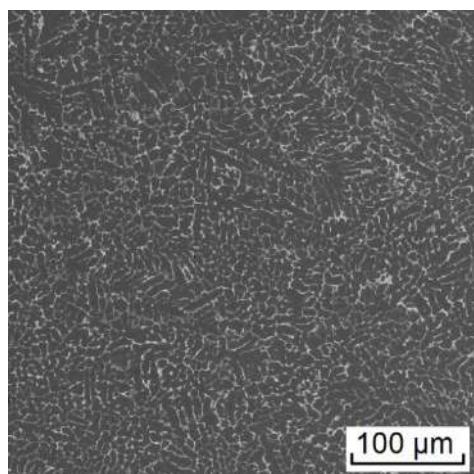


в

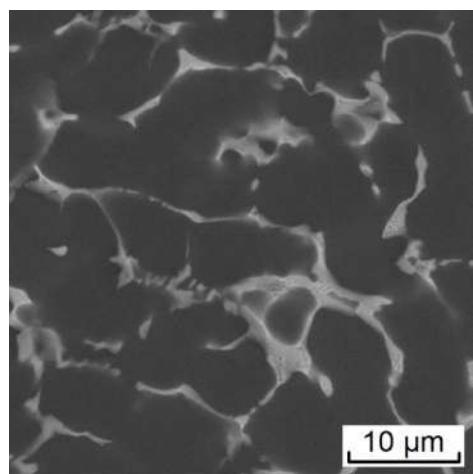


г

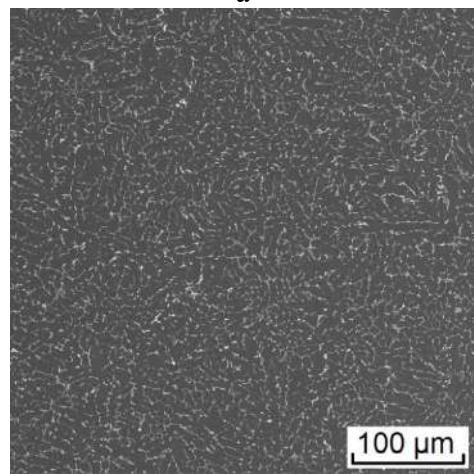
Рис. 5.40. Расчетные фрагменты диаграммы состояния Al-Zn-Mg-Ca-Fe (показано положение экспериментального сплава ZCF): (а) проекция поверхности ликвидус при 8 %Zn и 3,3%Mg; (б) зависимость массовой доли твердых фаз (Q) от температуры (по модели Sheil-Gulliver) для сплава ZCF; (в) изотермическое сечение при 0,8%Ca, 1,1%Fe и 450 °C; (г) изотермическое сечение при 0,8%Ca, 1,1%Fe и 500 °C [380].



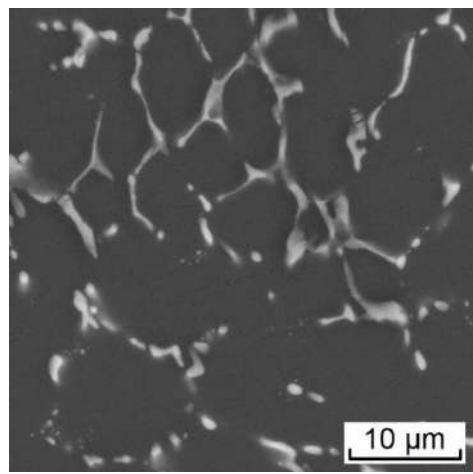
а



б



в



г

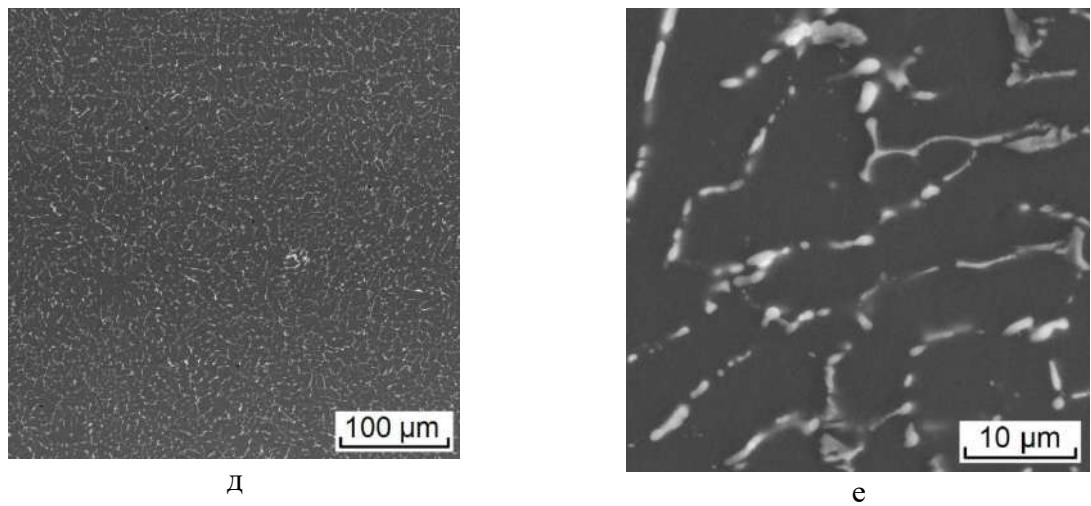


Рис. 5.41. Микроструктура (СЭМ) экспериментального сплава ZCF в литом состоянии (а, б) и после отжига при 450 °С (в, г) и 500 °С (д, е) [380].

По данным МРСА, полученным в работе [380], концентрации Zn и Mg в (Al) составляют ~4,7 и ~1,9 мас. % соответственно, что меньше, чем в сплаве (см. таблица 5.27). Расчет неравновесной кристаллизации по модели Sheil-Gulliver показывает образование фазы T ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$), обогащенной Zn и Mg при 480 °С (рис. 5.40б).

Нагрев при 450 °С в течение 3 часов приводит к практически полному растворению Zn и Mg в (Al). Это согласуется с изотермическим сечением системы Al–Zn–Mg–Fe–Ca, рассчитанным при 0,8% Ca, 1,1% Fe и 450 °С (рис. 5.40в) [380]. При этом морфология эвтектических включений Fe-содержащей фазы изменяется незначительно (рис. 5.41в, г). Поскольку данная фазовая область существует в широком температурном диапазоне, а именно между температурами сольвуса (450 °С) и равновесного солидуса (531 °С), то термообработку также проводили в 2-стадийном режиме: 450 °С, 3 ч + 500 °С, 3 ч. Как видно из рис. 5.41д, е, данный режим привел к сфероидизации Fe-содержащих частиц.

РСП прутка по выбранному режиму (см. таблицу 5.28) показала, что деформационная пластичность экспериментального сплава, содержащего более 1 % Fe, достаточна для получения прутка с суммарным коэффициентом вытяжки 10,5 (логарифмическая деформация 2,35) [380]. Видимых дефектов как снаружи (см. рис. 5.39б), так и внутри прутка обнаружено не было. В процессе деформации формируется структура, характерная для композитов. Глобулярные эвтектические частицы равномерно распределены в алюминиевой матрице (рис. 5.42). Наличие волокнистой структуры обнаружено только в центре прутка в продольном направлении (рис. 5.42а) [380].

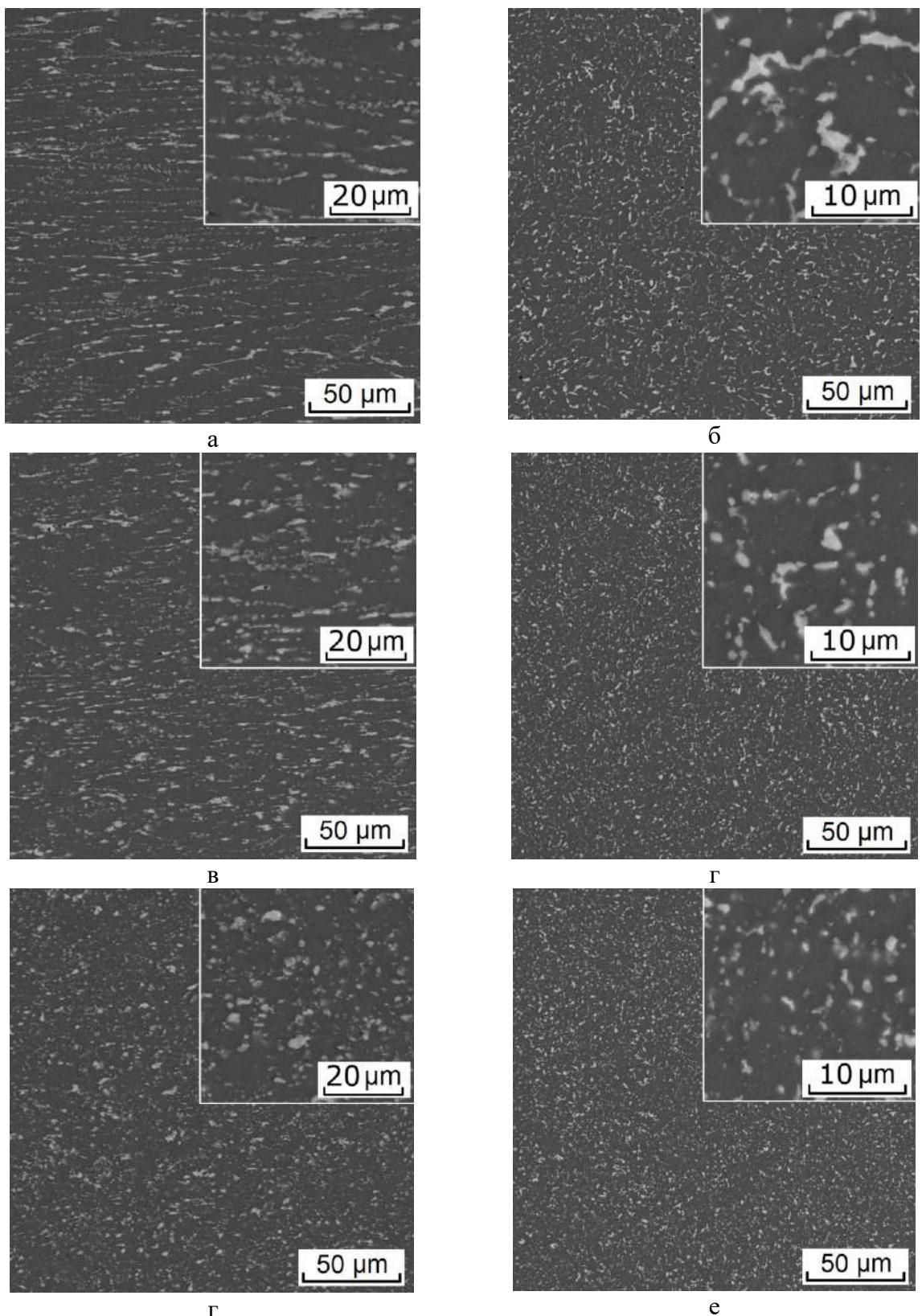


Рис. 5.42. Микроструктура (СЭМ) экспериментального сплава после РСП: а, б) центр; в, г) $\frac{1}{2}$ радиуса и д, е) край. а, в, г продольное сечение; б, г, е) поперечное сечение [380].

Для оценки степени упрочнения в полученных прутках после РСП в работе [380] было изучено влияние времени старения при 150°C на твердость (после закалки с 450°C).

Было обнаружено, что после 3-часовой выдержки твердость в центре прутка примерно на 20 HV ниже, чем в остальных зонах (рис. 5.43). Однако через 6 часов значения твердости практически выравниваются (195–200 HV).

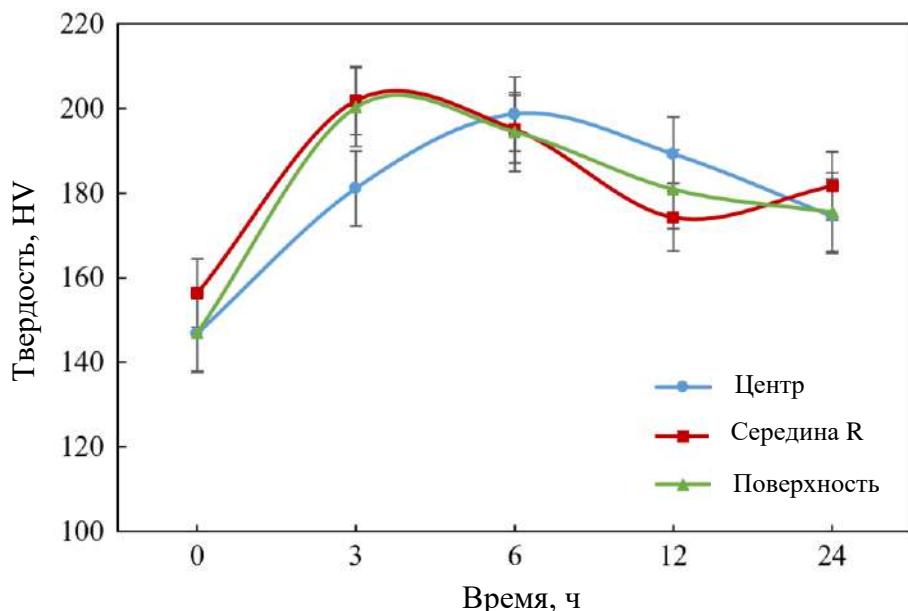


Рис. 5.43. Для экспериментального сплава после РСП зависимость твердость от времени старения при 150 °C (обработка на твердый раствор при 450 °C/1 ч + закалка в воду) [380].

5.6. Высокотемпературные испытания на сжатие модельных сплавов.

Рассмотренные выше кальцийсодержащие сплавы эвтектического типа могут быть перспективны в качестве материалов с повышенной жаропрочностью, что обусловлено высокой долей термически стабильных интерметаллидных включений, обладающих минимальной растворимостью в алюминиевой матрице. Кроме того, подробно изученные в Главе 3 силумины на базе системы Al-Si-Cu являются одними из наиболее используемых промышленных жарочных литьевых алюминиевых сплавов. В связи с последним представляется также актуальным изучение влияния малых добавок легкоплавких элементов (Sn, In) на прочностные свойства последних при повышенных температурах.

На рис.5.44 для силуминов, рассмотренных в Главе 3, составы которых представлены в таблице 3.6, с использованием комплекса физического моделирования «Gleeb System 3800» проводились испытания на сжатие при температурах 250 и 350 °C при скорости деформации 1 с^{-1} . Полученные кривые деформации при температуре 250 °C представлены на рис.5.44, тогда как сводные данные по прочностным свойствам в таблице 5.29.

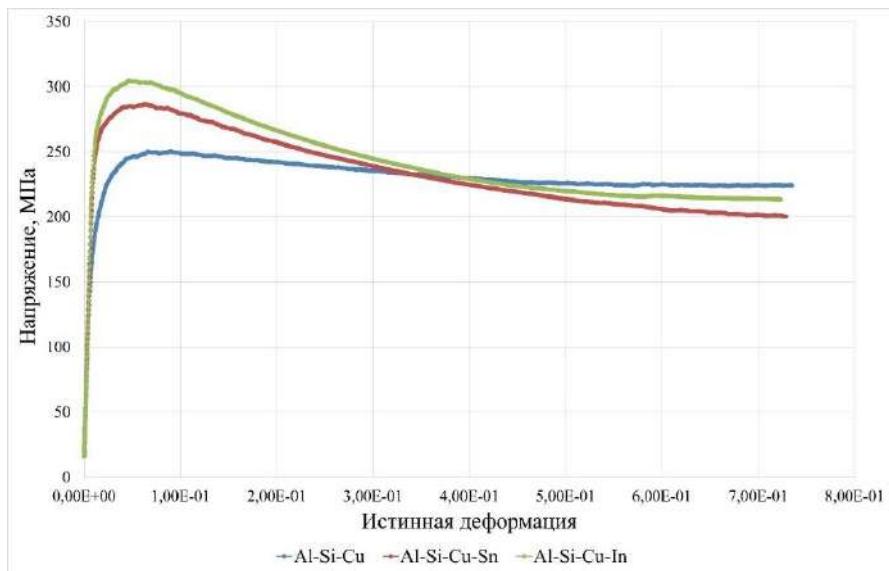


Рис.5.44. Кривые истинной деформации, полученные в ходе испытаний на одноосное сжатие при 250 °C и скорости деформации 1,0 с^{-1} цилиндрических образцов экспериментальных сплавов Al8Si3,5Cu, Al8Si3,5Cu0,1Sn и Al8Si3,5Cu0,1In после старения на максимальную твердость при 175 °C [247, 248].

Представленные на рис.5.44 и в таблице 5.29 данные выявили неожиданный результат. Действительно, согласно полученным данным сплавы с малой добавкой легкоплавкой составляющей обладают более высокими значениями прочностных свойств для обоих рассмотренных температур испытания 250 и 350 °C. При 250 °C предел текучести базового сплава Al8Si3,5Cu достигает значения 174 МПа, тогда как для сплава с Sn 245 МПа, а с In 260 МПа (таблица 5.29). Таким образом, при введение легкоплавких добавок наблюдается повышение предела текучести сплавов при 250 °C на весьма существенные значения, достигающие 40-50 %. При повышении температуры испытаний до 350 °C преимущества по пределу текучести от ведения малой добавки легкоплавкого элемента сохраняется и достигает примерно 12 % (113 МПа против 103 МПа) для сплава с Sn.

Таблица 5.29. Прочностные свойства при испытаниях на сжатия экспериментальных сплавов.

Сплав	Температура, °C	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

Для получения сравнительных данных и оценки уровня жаропрочности кальцийсодержащих сплавов на основе представленных выше результатов были выбраны составы доэвтектических сплавов, представленные в таблице 5.30.

Таблица 5.30. Химический состав экспериментальных кальцийсодержащих сплавов.

Обозначение	Химический состав, масс.%				
	Al	Ca	La	Ni	Mn
Al3Ca2La	Ост.	2,64	2,50	-	-
Al2,5Ca2Ni0,5La	Ост.	2,36	2,05	0,44	-
Al4,5Ca3Ni0,8Mn	Ост.	4,41	-	3,27	0,74
Al3Ca2La1Mn	Ост.	3,05	1,98	-	0,89
Al2,5Ca2Ni0,5La1Mn	Ост.	2,21	0,54	2,16	0,84
Al4Ca2,5Ni1,0La0,8Mn	Ост.	3,66	1,21	2,75	0,68

Результаты анализа микроструктуры кальцийсодержащих сплавов (рис.5.45) свидетельствуют о доэвтектическом строении для большинства из них, при этом следует отметить тонко дифференцированное строение эвтектики, в которой нельзя различить строение отдельных кристаллов. Также следует отметить, что суммарное количество эвтектических интерметаллидов для выбранных экспериментальных сплавов варьируется в интервале от 15 до 30 об.%, что минимум в два раза больше, чем доля эвтектического кремния для силумина Al8Si3,5Cu.

Результаты сравнительных испытаний при 350 °C показали, что оловосодержащий силумин Al8Si3,5Cu0,1Sn обладает наиболее высоким пределом текучести среди всех рассмотренных композиций. Преимущество последнего составляет от 5 % до 2,5 раз (таблица 5.29).

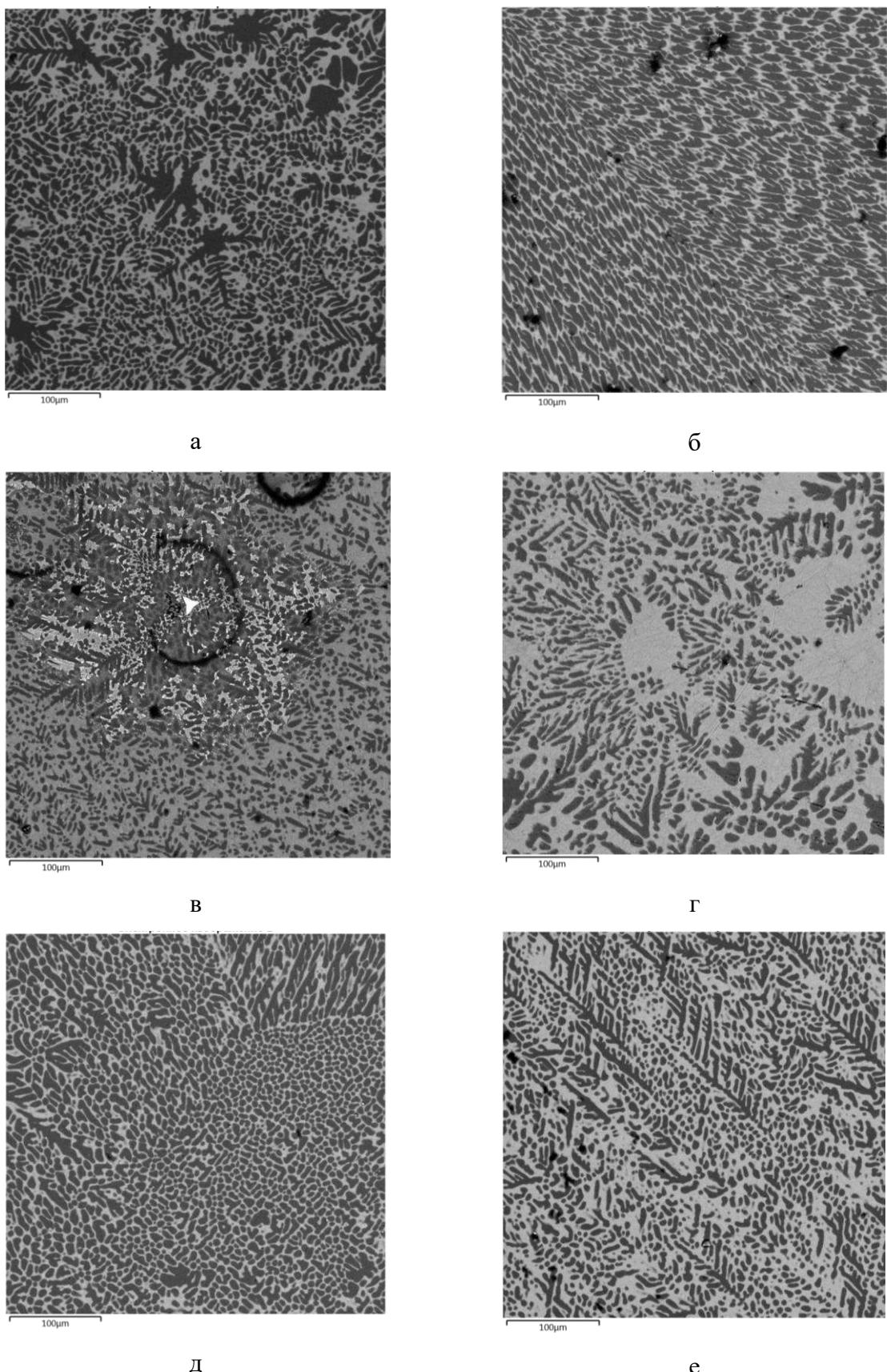


Рис.5.45. Микроструктуры экспериментальных сплавов: (а) Al₃Ca₂La, (б) Al_{2,5}Ca₂Ni_{0,5}La, (в) Al_{4,5}Ca₃Ni_{0,8}Mn, (г) Al₃Ca₂La₁Mn, (д) Al_{2,5}Ca₂Ni_{0,5}La₁Mn, (е) Al₄Ca_{2,5}Ni_{1,0}La_{0,8}Mn.

Таким образом, из результатов представленных высокотемпературных испытаний следует, что наиболее перспективным с точки зрения достижения максимальной жаропрочности являются именно термически упрочняемые сплавы с Al-Cu матрицей, дополнительно легированной малой добавкой легкоплавкого элемента (Sn или In). По всей видимости эффект от ведения легкоплавкой добавки заключается в стабилизации структуры продуктов старения – частиц θ' -фазы за счет снижения энергии на межфазной границе (Al)/ θ' . Следует отметить, что наличие кремния в составе Al-Si-Cu сплавов приводит к снижению их жаропрочности, из чего следует что в действительности сплавы с Al-Cu матрицей и с добавками (Sn и In) обладают более высоким потенциалом для достижения высокой жаропрочности. Замена кремния на другую эвтектообразующую добавку, но отличную от никеля Ni как в марочных сплавов типа АК4 или АЛ33 или дорогостоящих РЗМ, позволил ли бы существенно повысить перспективы внедрения таких сплавов в промышленное производство. В связи с последним далее рассмотрены научные основы конструирования новых термически упрочняемых сплавов на базе новой системы Al-Cu-Ca.

Заключение по Главе 5.

1. Проведены работы по получению деформируемых полуфабрикатов из слитка сплава Al4Ca1Fe0,6Si0,2Zr0,1Sc диаметром 150 мм, отлитого на промышленном комплексе непрерывного литья алюминиевых сплавов. В результате проведенных работ установлено, что не смотря на высокую долю интерметаллидных частиц эвтектического происхождения (более 15 масс.%), сплав обладает высокой технологичностью в процессе горячей деформации при температурах 400-450 °C и степенях деформации свыше 90 %. В частности, методом РСП получены прутки диаметром до 9 мм (суммарная степень деформации 99,6 %), листовой прокат толщиной 1-4 мм (суммарная степень деформации 90-97,5 %), а также проволока толщиной до 0,5 мм (суммарная степень деформации 99,7 %).
2. По результатам проведенных исследований разработан способ получения слитков из алюмо-матричного композиционного сплава (патент RU 2697683 С1 от 16.08.2019), а также способ получения деформированных полуфабрикатов из алюминиево-кальциевого композиционного сплава (патента: RU 2716566 С1 от 12.03.2020). Кроме того, разработана технологическая инструкция №ТИ 11.2072.2017-Т1 на плавку и литье алюминиево-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 алюминиево-кальциевых сплавов на промышленном оборудовании.

3. Были проведены расчетно-экспериментальные исследования для определения кристаллической структуры 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 $a = 9,024 \text{ \AA}$, $b = 10,200 \text{ \AA}$, $c = 9,062 \text{ \AA}$.

4. На основе термодинамических расчетов и экспериментальных данных построена проекция поверхности ликвидус вблизи алюминиевого угла системы Al-Ni-La с тройным эвтектическим равновесием $L \rightarrow (Al) + Al_4La(Al_{11}La_3) + Al_3Ni$.

5. На основе экспериментального и расчетного анализа предложена структура ранее неизученной тройной системы Al-Ca-La вблизи алюминиевого угла. Показано, что соединения $Al_4(Ca,La)$ и $Al_{11}(La,Ca)_3$ 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.

6. Выявлена значительная взаимная растворимость соединений $Al_4(Ca,La)$ и $Al_{11}(La,Ca)_3$ в тройной системе Al-Ca-La в области алюминиевого угла. Растворимость La в $Al_4(Ca,La)$ достигает 3,7 ат.%, что приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки c на 0,8 % и увеличению плотности соединения на 15 % (с 2,29 до 2,63 г/см³), а также снижению микротвердости на 16 % (с 178 до 150 HV). Растворимость Ca в $Al_{11}(La,Ca)_3$ составляет около 13,5 ат.%, что означает, что около 67,5 % атомов лантана замещены в соединении кальцием. Увеличение растворимости кальция приводит к заметному снижению микротвердости (с 404 HV до 330 HV) и плотности (с 3,94 г/см³ до 2,92 г/см³) соединения $Al_{11}(La,Ca)_3$.

7. Показана высокая технологичность алюмо-матричных композиционных материалов на базе Al-Ca-La-Mn как при получении отливок (показатель горячеломкости по карандашной пробе 4-6 мм), так и при деформационной обработки. В частности, продемонстрирована возможность получения листового проката и прутков после радиально-сдвиговой прокатки, а также проволоки после волочения.

8. Для экспериментального сплава Al-3 масс.%Ca-2масс.%La-1,5 масс.% Mn выявлены наиболее благоприятные режимы получения листового проката, обеспечивающие достижение предела прочности деформированных полуфабрикатов 240-290 МПа, предела текучести 200-250 МПа, при высоком относительном удлинении 5,5-15,5 %, Оценка механических свойств проволоки диаметром 0,5 мм после 1-часового отжига при 400 °C

выявила, что временное сопротивление на разрыв составляет 240 МПа, а предел текучести – 200 МПа не уступают таковым для промышленного жаропрочного проводникового сплава 01417.

9. Анализ структуры сплава Al-3 масс.%Ca-2 масс.%La-1,5 масс.%Mn с помощью атомно-зондовой томографии (АЗТ) показал, что КВД (при комнатной температуре, давлении 6 ГПа и 10 оборотов) вызывает сегрегацию атомов Ca и La по границам зерен и субзерен. Анализ концентраций элементов в твердом растворе на удалении от границ зерен и частиц показал, что в результате КВД предельная растворимость кальция в алюминии увеличивается в 10 раз до $0,06 \pm 0,01$ ат.%, а растворимость лантана составляет $0,002 \pm 0,001$ ат.%, что находится в пределах равновесного значения.

10. Анализ влияния отжига в диапазоне 100–200 °C сплава после КВД выявил дополнительное увеличение микротвердости до $\sim 3,1$ ГПа, что на ~ 25 % выше, чем для состояния после КВД. АЗТ анализ показал, что концентрация кальция в твердом растворе после старения снижается в ~ 2 раза до $\sim 0,03$ ат.% ($\sim 0,045$ масс.%), а марганца – в ~ 6 раз до $\sim 0,11$ ат.% ($\sim 0,23$ мас.%). Сравнивая экспериментальные данные по распределению частиц по размерам с данными об изменении химического состава твердого раствора, сделан вывод, что наблюдаемое упрочнение при отжиге обусловлено распадом пересыщенного твердого раствора кальция и марганца и образованием упрочняющих выделений размером 5-10 нм.

11. С использованием расчетно-экспериментальных методов проведен анализ фазовых равновесий в области алюминиевого угла четверной системе Al-Ca-Ni-La. 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 $L \rightarrow Al_4(Ca,La)+Al_9CaNi+Al_{11}(La,Ca)_3$.

12. Показано, что сплавы из диапазона концентраций Al-(2-4) масс.% Ca, (2-4) масс.% Ni и (1-3) масс.% La могут быть классифицированы как алюмо-матричные композиционные материалы, обладающие сверхтонкой доэвтектической структурой с суммарной объемной долей эвтектических интерметаллидов до 30 об.%.

13. Показано, что сплавы четверной системы Al-(2-4) масс.% Ca, (2-4) масс.% Ni и (1-3) масс.% La могут подвергаться дополнительному упрочнению (на ~ 25 %) за счет введения малых добавок Zr и Sc (0,2 и 0,1 масс.% соответственно). В соответствии с данными ПЭМ этот результат связан с формированием наночастиц (средний диаметр которых около 10-15 нм) фазы $L1_2$ ($Al_3(Zr,Sc)$) при отжиге сплава при 350-400 °C. Кроме того показано, что

благодаря высокой объемной доле эвтектических интерметаллидных фаз новые сплавы имеют низкие коэффициенты термического расширения и высокую термическую стабильность структуры и механических свойств.

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. В частности, опытные сплавы Al-3%Ca-(2-4)%Mg подвергали горячей прокатке при температуре 400-450 °C (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.

15. Горячая прокатка сплавов Al-3%Ca-(2-4)%Mg приводит к формированию композитной структуры, состоящей из относительно дисперсных интерметаллических частиц эвтектической фазы Al₄Ca, однородно распределенных в алюминиевой матрице, насыщенной магнием. Деформационная обработка при 400-450 °C приводит к формированию субзеренной структуры с типичным размером субзерен 1 мкм. На границах субзерен обнаруживаются дисперсные кристаллы частиц фазы Al₄Ca.

16. 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 %. 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.

17. Детальный анализ различных механизмов, влияющих на упрочнение, произведенный на примере сплава Al₃Ca₂Mg, показал, что вклад границ субзерен (более 60 % от уровня предела текучести) является наибольшим и значительно превосходит все остальные. Таким образом, добавление кальция в деформируемые сплавы Al-Mg позволяет повысить прочностные свойства за счет стабилизации субзеренной структуры, а не за счет упрочнения непосредственно интерметаллидными частицами фазы Al₄Ca.

18. 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 часов на производственной базе опытного завода «Авиаль» в виде слитков были использованы для получения присадочной сварочной проволоки диаметром 2,0 мм, предназначенной для сварки плавлением.

19. Для нового экспериментального сплава Al–8%Zn–3,3%Mg–0,8%–Ca–1,1%Fe получены цилиндрические слитки диаметром 33 мм на промышленной установке путем литья в электромагнитный кристаллизатор (ЭМК) по технологии ElmaCast. Показано, что метод ЭМК благодаря высокой скорости кристаллизации (~600 К/с) позволяет получить в литом состоянии высокодисперсную структуру со средним размером дендритной ячейки ~7 мкм, при этом все количество Fe связано в эвтектические включения со средним размером менее 3 мкм.

20. Формирования тонкой структуры эвтектики позволил полученные литье и гомогенизированные слитки сплава Al–8%Zn–3,3%Mg–0,8%–Ca–1,1%Fe подвергнуть деформационной обработке методом радиально-сдвиговой прокатки с высоким суммарным коэффициентом вытяжки 10,5 (логарифмическая деформация 2,35). Показано, что в результате РСП при 450 °C формируется структура, характерная для композитов: глобулярные частицы фаз, содержащих Ca и Fe, равномерно распределены в алюминиевой матрице, склонной к высокому дисперсионному упрочнению в процессе старения.

21. Механические испытания на сжатие при повышенных температурах 250 и 350 °C силуминов на базе Al8Si3,5Cu с малыми добавками Sn и In выявили существенное повышение прочностных свойств при введении легкоплавких добавок. В частности, показано, что введение малых добавок Sn и In позволяет повысить предел текучести силумина на базе Al8Si3,5Cu на 40-50 % при 250 °C и до 12 % при 350 °C в сравнении со сплавом без малой добавки.

22. Механические испытания на сжатие при повышенной температуре 350 °C 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 литьевыми силуминами на базе Al8Si3,5Cu с малыми добавками Sn и In, выявили существенные преимущества последних по уровню прочности. В частности, показано, что оловосодержащий силумин Al8Si3,5Cu0,1Sn обладает наиболее высоким пределом текучести среди всех рассмотренных композиций, преимущество которого составляет от 5 % до 2,5 раз.

23. Из представленных результатов следует, что наиболее перспективным с точки зрения достижения максимальной жаропрочности являются именно термически упрочняемые сплавы с Al–Cu матрицей, дополнительно легированные малой добавкой легкоплавкого элемента (Sn или In). Замена кремния на другую эвтекообразующую добавку, но отличную от никеля Ni или дорогостоящих РЗМ, позволил ли бы существенно повысить перспективы внедрения таких сплавов в промышленное производство.

Глава 6. Эвтектические системы на основе Al-Cu-Ca(-Si) для разработки термически упрочняемых литейных и деформируемых сплавов нового поколения.

В настоящее время в мировой практике разработки новых материалов на основе алюминия особое внимание уделяется системе на основе Al-Cu-PЗМ (PЗМ - редкоземельные элементы) [186, 314, 316, 381-383]. Следует отметить, что хотя система Al-Cu-PЗМ изучается в течение последних не менее пятнадцати лет, строение фазовой диаграммы Al-Cu-PЗМ остается спорной. Согласно представленным в Главе 1 данным, типичная структура сплавов на основе Al-Cu-PЗМ должна состоять из интерметаллидов, образующихся при затвердевании сплава посредством различных эвтектических превращений. Хорошо известно, что такой тип структуры весьма выгоден для технологий аддитивного производства [184]. Однако, несмотря на такие преимущества сплавов на основе Al-Cu-PЗМ, как хорошая технологичность при литье, а также достаточно высокие механические свойства при комнатной и повышенных температурах [381-385], высокая стоимость PЗМ и в меньшей степени Cu может препятствовать широкому использованию этой группы сплавов. Альтернативный подход – переход к системам на основе эвтектики Al-Ca. Следует отметить, что по имеющимся данным кристаллографическая структура соединений в бинарных и ройных системах на основе Al-Ca очень похожа на структуру соответствующих систем на основе Al-PЗМ. Как было показано выше [320, 351], существует значительная взаимная растворимость между фазами $Al_4(Ca,La)$ и $Al_{11}(La,Ca)_3$. Исследование алюминиевого угла системы Al-Ca-Fe [214, 281] показало, что тройное соединение $Al_{10}CaFe_2$ находится в равновесии с алюминием по аналогии с $Al_{10}CeFe_2$ [386] в тройной системе Al-Ce-Fe. Хотя тройная система Al-Ca-Cu ранее не изучалась, предварительный анализ литых [387] и деформируемых [388] сплавов Al-Ca-Cu показал ее перспективность для создания новых алюминиевых сплавов. Поскольку знание фазовых равновесий является фундаментальным вопросом при конструировании сплавов, одной из задач, поставленных в настоящей главе, явилось описание структуры ранее не изученной тройной системы Al-Cu-Ca. В результате комплексного анализа в тройной системе Al-Ca-Cu в области алюминиевого угла 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 и $Al_{27}Ca_3Cu_7$. Следует отметить, что фаза Al_8CaCu_4 имеет тот же структурный тип ($Mn_{12}Th$), что и фаза Al_8CeCu_4 , тогда как фаза $Al_{27}Ca_3Cu_7$ уникальна для системы Al-Ca-Cu.

6.1. Алюминиевый угол системы *Al-Ca-Cu*.

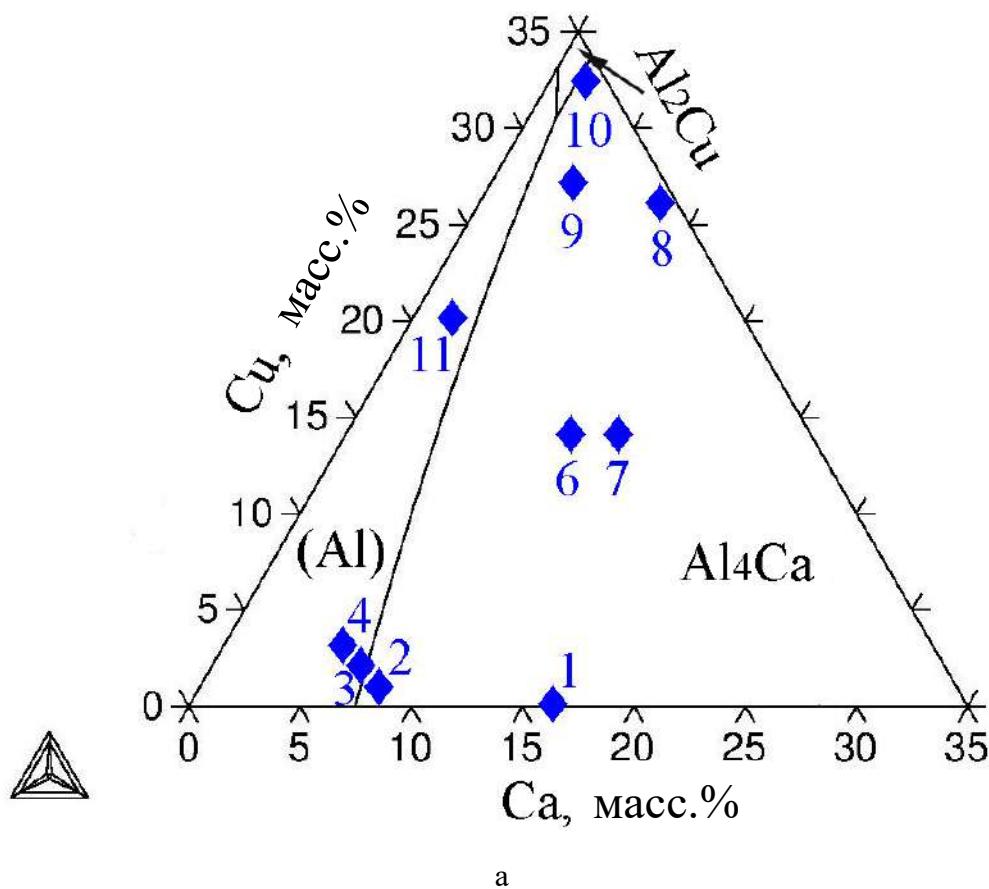
Для проведения исследований в работе [389] были выбраны модельные сплавы системы Al-Ca-Cu (таблица 6.1).

Таблица 6.1. Химический состав экспериментальных сплавов [389].

№	Обозначение	Химический состав, масс. % (ат.%)		
		Al	Ca	Cu
1	Al16Ca	Ост.	16,3 (11,2)	-
2	Al8Ca1Cu	Ост.	7,8 (5,2)	1,4 (0,6)
3	Al7Ca2Cu	Ост.	6,8 (4,6)	2,5 (1,1)
4	Al6Ca3,5Cu	Ост.	5,7 (3,8)	3,7 (1,6)
5	Al6,75Cu2,25Ca	Ост.	2,2 (1,5)	7,4 (3,2)
6	Al14Cu10Ca	Ост.	9,5 (7)	13 (6)
7	Al14Cu12Ca	Ост.	11 (8,1)	14 (6,5)
8	Al26Cu8Ca	Ост.	7,5 (5,8)	24 (11,8)
9	Al27Cu4Ca	Ост.	3,5 (2,7)	27 (13,3)
10	Al32Cu2,5Ca	Ост.	2,1 (1,7)	32 (16,3)
11	Al22Cu2Ca	Ост.	2,3 (1,7)	19 (8,8)

Аналогично представленным выше исследованиям, в работе [389] на начальном этапе тройное равновесие в алюминиевом углу системы Al-Ca-Cu рассчитано с использованием программы Thermo-Calc (база данных TTAL5). Для определения области первичной кристаллизации алюминиевого твердого раствора (Al) рассчитана поверхность ликвидус системы Al-Ca-Cu в области алюминиевого угла (рис.6.1а). Для проверки расчетных данных некоторые сплавы (отмечены на диаграмме) были исследованы экспериментально. Видно, что сплавы находятся преимущественно в заэвтектической области. Согласно расчетным данным, (Al) может находиться в равновесии с двумя известными интерметаллидами Al₄Ca и Al₂Cu. Однако микроструктурные исследования экспериментальных сплавов выявили существенные различия в фазовом составе по сравнению с расчетными данными. На рис.6.1б-ж представлена структура трех сплавов, из которых Al14Cu10Ca (№ 6) и Al26Cu8Ca (№ 8) относятся к области первичной кристаллизации фазы Al₄Ca, а третий сплав Al36Cu2,5Ca (№ 10) на границе областей первичной кристаллизации фаз Al₂Cu и Al₄Ca. Видно, что если сплав Al14Cu10Ca (рис.6.1б)

из-за интенсивного насыщения кальцием первичных кристаллов (рис.6.1д) в структуре можно отнести к фазе Al_4Ca , то для второго (рис.6.1в) и третьего сплавов (рис.6.1г) наблюдаются первичные кристаллы другого типа, одновременно насыщенные кальцием и медью (рис.6.1е, ж). Таким образом, полученные результаты структурного анализа позволяют заключить, что наблюдаемые первичные кристаллы относятся к новым фазам, поскольку данные о соединениях, одновременно насыщенных медью и кальцием отсутствуют. В работе [389] проведены детальные экспериментальные исследования структуры и фазового состава некоторых сплавов Al-Ca-Cu для анализа структуры и свойств наблюдаемых новых соединений. Часть исследований проведена для медленно закристаллизованных сплавов (со скоростью охлаждения расплава $\sim 0,02$ К/мин), фазовый состав которых на начальных этапах формирования должен быть близок к равновесному. Ниже приводится отдельно анализ для каждого обнаруженного интерметаллидного соединения.



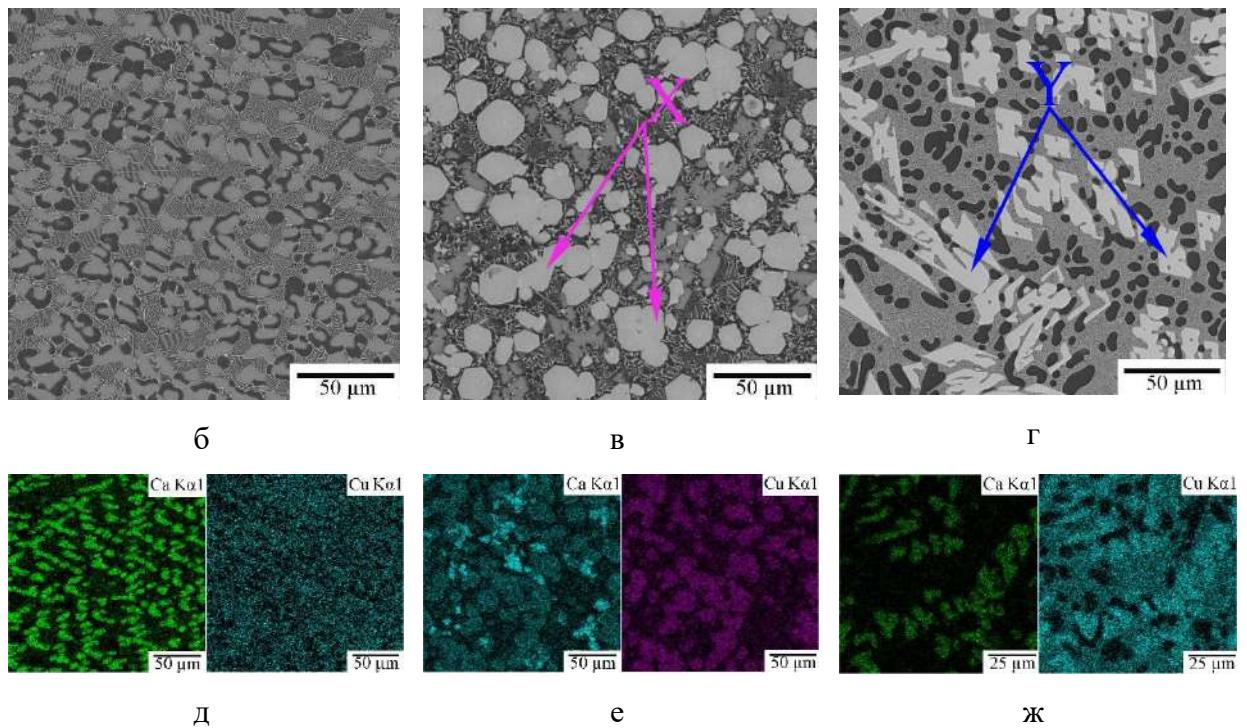


Рис.6.1. (а) Расчетная проекция поверхности ликвидус системы Al-Ca-Cu и микроструктура сплавов в литом состоянии (скорость охлаждения ~ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{с}$): (б) Al14Cu10Ca, (в) Al26Cu8Ca, (г) Al36Cu2,5Ca, а также поатомное картирование структуры сплавов: (д) Al14Cu10Ca, (е) Al26Cu8Ca, (ж) Al32Cu2,5Ca [389].

6.1.1. Анализ структуры и физико-механических свойств нового соединения $(\text{Al}, \text{Cu})_4\text{Ca}$.

Соединение Al_4Ca является преобладающей второй фазой в сплавах на основе Al-Ca, и поэтому его свойства в основном определяют свойства сплавов. Структура бинарного соединения Al_4Ca (рис.6.2а), образующегося в базовом сплаве Al16Ca (таблица 6.1), использовалась в работе [389] качестве эталона для дальнейших исследований. Из таблицы 6.2 видно, что доля фазы Al_4Ca в сплаве составляет около 60 об.%, т.е. выше, чем для алюминиевого твердого раствора (Al). Данные о содержании соединений в структуре, представленные в таблице 6.2, получены с помощью экспериментальных рентгеноструктурных исследований и расчетов на основе простого материального баланса, соответствующего составу сплавов (см. уравнения (6.1-6.3)) [389].

$$\begin{cases} C_{\text{Al}_{(\text{Al})}} \cdot Q_{(\text{Al})} + C_{\text{Al}_X} \cdot Q_X + C_{\text{Al}_Y} \cdot Q_Y = C_{\text{AAI}} \\ C_{\text{Ca}_{(\text{Al})}} \cdot Q_{(\text{Al})} + C_{\text{Ca}_X} \cdot Q_X + C_{\text{Ca}_Y} \cdot Q_Y = C_{\text{ACA}} \\ C_{\text{Cu}_{(\text{Al})}} \cdot Q_{(\text{Al})} + C_{\text{Cu}_X} \cdot Q_X + C_{\text{Cu}_Y} \cdot Q_Y = C_{\text{ACu}} \end{cases} \quad (6.1)$$

$$\Delta = \begin{bmatrix} C_{Al(Al)} & C_{Al_X} & C_{Al_Y} \\ C_{Ca(Al)} & C_{Ca_X} & C_{Ca_Y} \\ C_{Cu(Al)} & C_{Cu_X} & C_{Cu_Y} \end{bmatrix} \quad (6.2)$$

$$\Delta^{-1} \cdot \begin{bmatrix} C_{Al} \\ C_{Ca} \\ C_{Cu} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{(Al)} \\ Q_X \\ Q_Y \end{bmatrix} \quad (6.3)$$

где (C_{Al}, C_{Ca}, C_{Cu}) 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.

Согласно имеющимся сведениям о строении бинарной диаграммы состояния Al-Ca [105], эвтектической точке со стороны алюминия соответствует $\sim 7,6$ масс.% Ca. Как видно из рис.6.2а, структура сплава Al16Ca является сильно заэвтектической и содержит крупные первичные кристаллы фазы Al_4Ca , имеющие пластинчатую первьевую структуру [389]. МРСА подтвердил, что наблюдаемые кристаллы прекрасно соответствуют известному стехиометрическому составу Al_4Ca и имеют микротвердость около 180 HV, что несколько ниже ранее сообщавшегося значения [105]. Добавление 1 и 2 масс.% Cu в околоэвтектические сплавы Al8Ca и Al7Ca (рис.6.2б-г), соответственно, приводит к формированию заэвтектической структуры с типичной пластинчатой морфологией первичных кристаллов. Из-за относительно тонкой структуры первичных кристаллов сплав Al7Ca2Cu (рис.6.2в) в работе [389] был также получен в процессе медленного охлаждения при кристаллизации, приводящего к образованию гораздо более крупных первичных кристаллов, которые можно использовать для анализа их химического состава. МРСА первичных кристаллов показал, что концентрация Ca по-прежнему хорошо согласуется со стехиометрической концентрацией 20 ат.%, при этом также наблюдалось дополнительное растворение меди в этих кристаллах (таблица 6.2). Сделано предположение, что наблюдаемое соединение представляет собой фазу $(Al,Cu)_4Ca$ – твердый раствор на основе Al_4Ca , где атомы меди замещают атомы алюминия. Дальнейший рентгеноструктурный анализ подтвердил это предположение (рис.6.3). При этом наблюдаемая растворимость увеличивается с увеличением содержания меди в сплаве. Действительно, для следующего сплава серии – Al6Ca3,5Cu – растворимость меди достигает существенных 6,5 ат.% (13

масс.%). Следует отметить, что этот сплав имеет тонкую эвтектическую структуру (рис.6.2д) даже после медленной кристаллизации (рис.6.2е), а доля интерметаллида $(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}$ достигает ~28 об.% (таблица 6.2) [389]. Следует отметить, что для другой эвтектической системы Al-Si, которая в настоящее время используется при создании сплавов, наиболее широко используемых для метода СЛП, максимальная доля эвтектических кристаллов составляет около 12 об.%, тогда как для Al-Ce-Cu она еще ниже. Таким образом, сплавы на основе новой системы можно рассматривать как естественные композиционные материалы, имеющие высокую долю вторых фаз, которые в случае приобретения дисперсного строения (например, после СЛП) могут приводить к существенному упрочнению [349, 390].

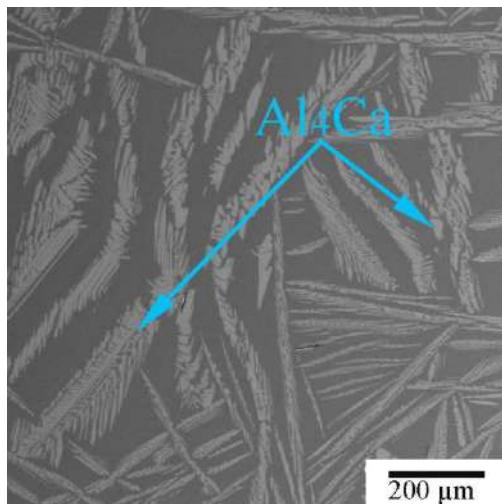
Таблица 6.2. Химический состав, массовая доля (Q_m), объемная доля (Q_v) и микротвердость (HV) соединения $(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}$, обнаруженного в сплавах, полученных при определенной скорости охлаждения (V_s) в интервале кристаллизации [389].

Сплав	V_s , °C/c	Фаза	Химический состав (MPCA), ат. (масс.)%			Q_m (Q_v), % (расчет)	Q_v , % (РФА анализ)	HV
			Al	Ca	Cu			
Al16Ca	~ 10	Al ₄ Ca	Oст.	20 ±0,2 (28± 0,3)	-	53 (58)	60 ±1,5	180
Al8Ca1Cu	~ 10	(Al,Cu) ₄ Ca	Oст.	20 ±0,2 (27± 0,3)	2,1 ±0,2 (5± 0,3)	30 (34)		-
Al7Ca2Cu	~ 10	(Al,Cu) ₄ Ca	Oст.	19,3 ±0,2 (26± 0,3)	3,5 ±0,2 (7± 0,3)	26 (28)	-	-
Al5.5Ca3Cu	~ 10^{-4}	(Al,Cu) ₄ Ca	Oст.	19,0 ±0,2 (24± 0,3)	6,5 ±0,2 (13± 0,3)	21 (23)	28	-

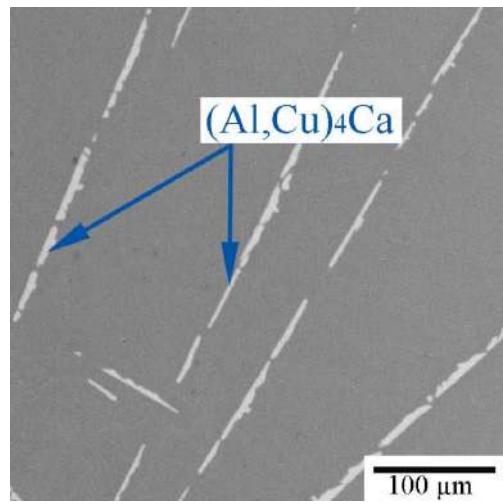
Al14Cu10Ca	~10	(Al,Cu) ₄ Ca	Ост.	20,0 ±0,2 (25± 0,3)	8,0 ±0,2 (16± 0,3)	31 (33)	28	270
Al26Cu8Ca	~10	(Al,Cu) ₄ Ca	Ост.	20,0 ±0,2 (25± 0,3)	10,0 ±0,2 (19± 0,3)	6,5 (7,7)	10	-

Рассмотренные выше сплавы Al8Ca1Cu, Al7Ca2Cu, Al6Ca3,5Cu расположены на границе между бинарной и тройной фазовыми областями (Al)+(Al,Cu)₄Ca/(Al)+(Al,Cu)₄Ca+X(AlCaCu), и содержат незначительное количество третьей новой фазы X(AlCaCu) (рассмотрена ниже). Дальнейшие исследования в работе [389] проведены для сплавов с преобладающим содержанием меди, расположенные глубоко в тройной фазовой области (Al)+(Al,Cu)₄Ca+X(AlCaCu). На рис.6.2ж показана сильно заэвтектическая структура сплава Al14Cu10Ca. Наблюдаемые два типа первичных кристаллов принадлежат фазам X(AlCaCu) и (Al,Cu)₄Ca, причем количество последней является наибольшим (таблица 6.2). Стоит отметить, что морфология кристаллов фазы (Al,Cu)₄Ca является более компактной, чем для сплавов, описанных выше. Модифицирование морфологии кристаллов соединения (Al,Cu)₄Ca можно объяснить влиянием изменения параметров кристаллической структуры, происходящих в результате изменения его химического состава. МРСА анализ выявил дополнительное увеличение растворимости меди до 8 ат.% (16 масс.%). Испытания на микротвердость первичных кристаллов (Al,Cu)₄Ca показали значение ~270 HV [389], что значительно выше, чем для бинарного соединения Al₄Ca (~180 HV, таблица 6.2). Увеличение микротвердости можно объяснить твердорастворным упрочнением. В работе [389] также отмечается, что замещение около 20 % атомов Ca на La в фазе Al₄(Ca,La) приводит к заметному снижению микротвердости соединения на ~16 % (со 178 до 150 HV). Существенное увеличение содержания меди в сплаве Al26Cu8Ca (рис.6.2з) привело к образованию большого количества первичных кристаллов фазы X(AlCaCu) (ярких и ограненных кристаллов). Однако присутствие некоторого количества первичных кристаллов фазы (Al,Cu)₄Ca все еще можно наблюдать, и результаты МРСА выявили дальнейшее увеличение растворимости меди до 10 ат.% или 19 масс.% (таблица 6.2). Последующее варьирование составов сплавов в работе [389] не выявило существенных отличий в составе соединения (Al,Cu)₄Ca по сравнению с описанным выше. Последнее

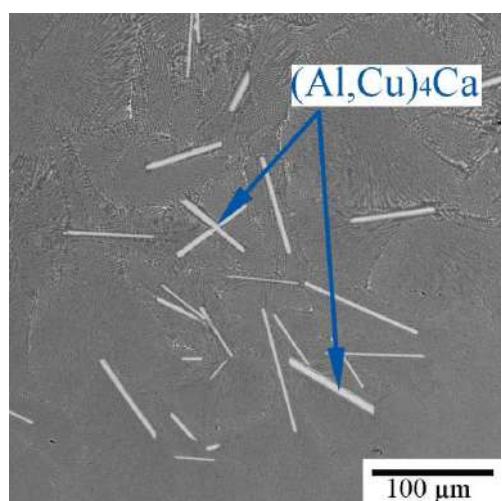
обстоятельство позволяет предположить, что полученные экспериментальные данные по растворимости меди в фазе $(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}$ являются полными.



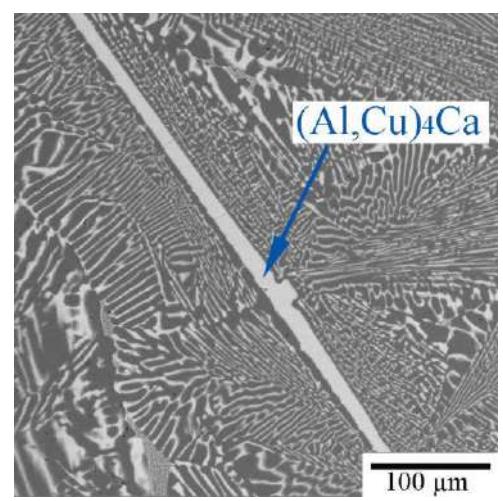
а



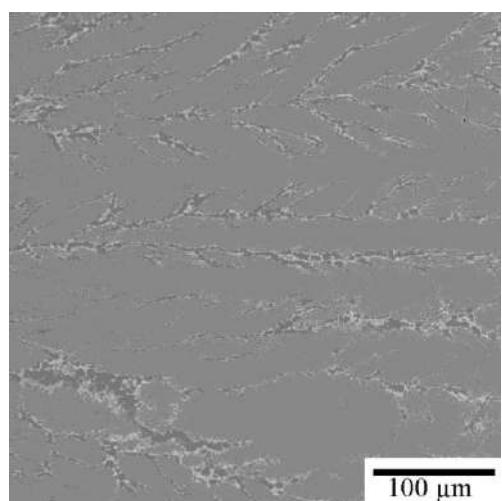
б



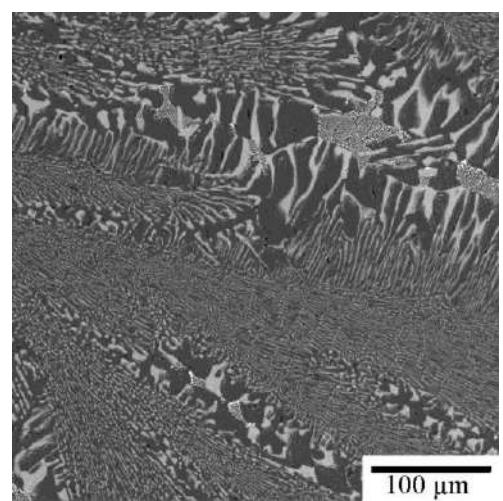
в



г



д



е

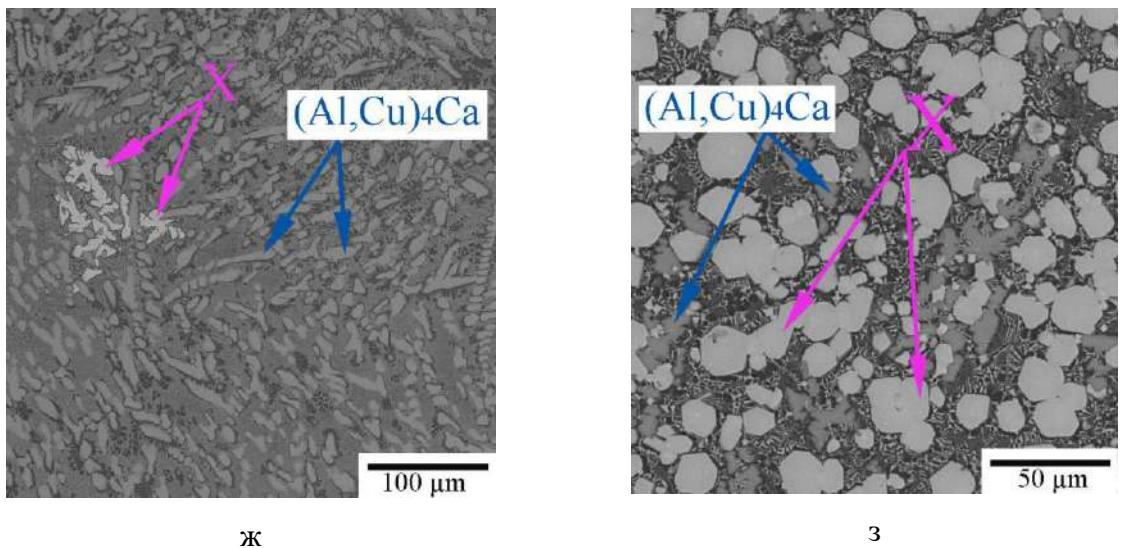


Рис.6.2. СЭМ микроструктура сплавов: (а) Al16Ca, (б) Al8Ca1Cu, (в, г) Al7Ca2Cu, (д, е) Al6Ca3,5Cu, (ж) Al14Cu10Ca, (з) Al26Cu8Ca для скоростей охлаждения при кристаллизации (а, б, в, д, ж, з) 10 °C/c и (г, е) 0,02 °C/c [389].

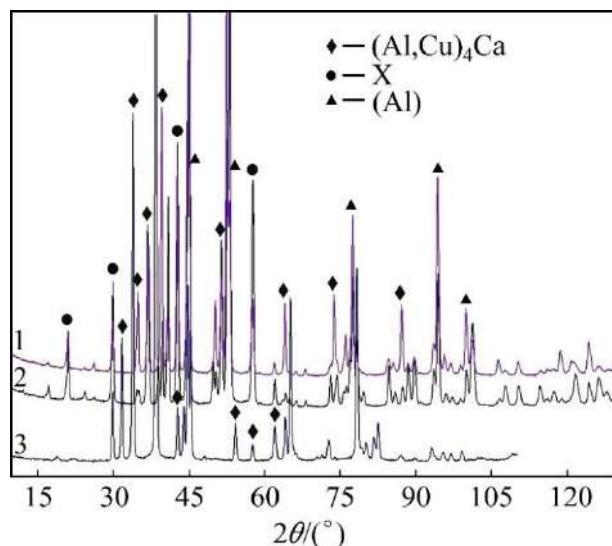


Рис.6.3. Данные РФА для сплавов Al14Cu10Ca (1) (СоК α -излучение), (2) Al26Cu8Ca (СоК α -излучение) и (3) Al5,5Ca3Cu (CuК α -излучение) [389].

Кристаллическая структура фазы $(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}$ в зависимости от химического состава детально изучена в работе [389] методом РФА. Результаты представлены в таблице 6.3. Фаза $(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}$ имеет тетрагональную структуру типа D1.3. Видно, что увеличение растворимости меди до 10 ат.% приводит к заметному уменьшению параметра a примерно на 3 % и увеличению параметра c примерно на 1 %. Наблюдаемое изменение параметров решетки уменьшает атомный объем соединения примерно на 10 %. Уменьшение атомного объема в сочетании с внедрением тяжелых атомов меди приводит к постепенному

увеличению плотности соединения. Действительно, плотность основного бинарного соединения Al_4Ca составила около 2,22 г/см³. Растворение 10 ат. % Cu увеличивает плотность соединения до 2,79 г/см³, что несколько выше, чем у чистого алюминия, и на 26 % выше, чем у базового бинарного соединения.

Таблица 6.3. Влияние растворимости меди в фазе $(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}$ на ее кристаллическую структуру и плотность [389].

Растворимость Cu, ат.%	Параметры решетки (РФА анализ), Å		Атомный объем, 10 ⁻² нм ³	Изменение атомного объема, %	Плотность, г/см ³	Изменение плотности, %
	a	c				
0	4,372	11,282	2,156	0	2,22	0
6,5	4,228	11,356	2,030	-5,9	2,56	15,2
8	4,220	11,375	2,026	-6,1	2,61	17,5
10	4,212	11,392	1,934	-10,3	2,79	26,0

6.1.2. Анализ структуры и физико-механических свойств нового соединения $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$.

Некоторые из обсуждавшихся выше сплавов относились к тройной фазовой области $(\text{Al})+(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}+ \text{X}(\text{AlCaCu})$ с новым ранее не описанным тройным соединением $\text{X}(\text{AlCaCu})$. Для выявления структуры этого соединения в работе [389] были проведены исследования СЭМ (рис.6.4) и рентгеноструктурный анализ (рис.6.5). Как было показано для сплава $\text{Al}_{26}\text{Cu}_8\text{Ca}$ (рис.6.2з), его структура содержит большое количество компактных ярких ограненных кристаллов. Подобные первичные кристаллы наблюдаются так же и в сплаве $\text{Al}_{22}\text{Cu}_2\text{Ca}$ (рис.6.4а). По данным МРСА данные кристаллы в обоих сплавах имеют совершенно одинаковый состав (таблица 6.4). Рентгенографический анализ показал, что эти кристаллы имеют примитивную кристаллическую структуру типа BaHg_{11} с пространственной группой $\text{Pm}3\text{m}$ (символ Пирсона $t\bar{1}0/1$). По данным СЭМ и РФА эту интерметаллидную фазу следует рассматривать как стехиометрическое тройное соединение $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$ [389]. По данным РФА (таблица 6.4) параметр решетки данного соединения можно оценить как $\sim 8,514$ Å, что соответствует плотности соединения $\sim 3,45$ г/см³. Микротвердость составляет около 420 HV, что значительно выше, чем у $(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}$, а также выше, чем у кристаллов типа $\text{Al}_{11}\text{P}3\text{M}_3$, для которых она составляет ~ 400 HV. Описанная кристаллическая структура фазы визуализирована на рис.6.6. На рис.6.4б показана структура нового перспективного сплава $\text{Al}_{6,75}\text{Cu}_{2,25}\text{Ca}$, содержащая

дисперсную эвтектику. Этот сплав также можно считать природным композитом, так как по данным РФА он содержит около 16 об.% интерметаллидов $(Al_{27}Ca_3Cu_7 + (Al,Cu)_4Ca)$ с превалирующим количеством $Al_{27}Ca_3Cu_7$ фазы (~13,5 об.%, см. таблица 6.3). МРСА этих кристаллов для медленно закристаллизованного сплава (рис. 6.4б) выявил аналогичный химический состав (таблица 6.4). Таким образом, квазибинарное сечение $(Al) + Al_{27}Ca_3Cu_7$ также можно считать перспективным для создания новых алюминиевых сплавов с естественно композитной структурой [389].

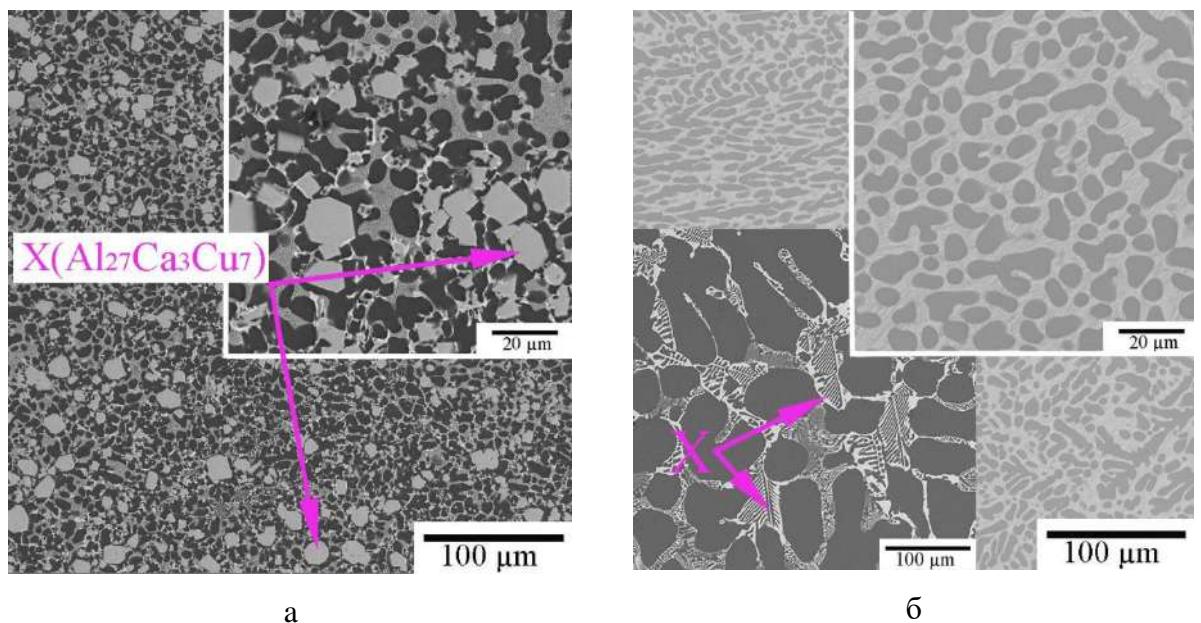


Рис.6.4. СЭМ-микроструктура литых сплавов: (а) $Al_{22}Cu_2Ca$, (б) $Al_{6,75}Cu_2,25Ca$ (для скоростей охлаждения $10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ и $0,02\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (слева внизу)) [389].

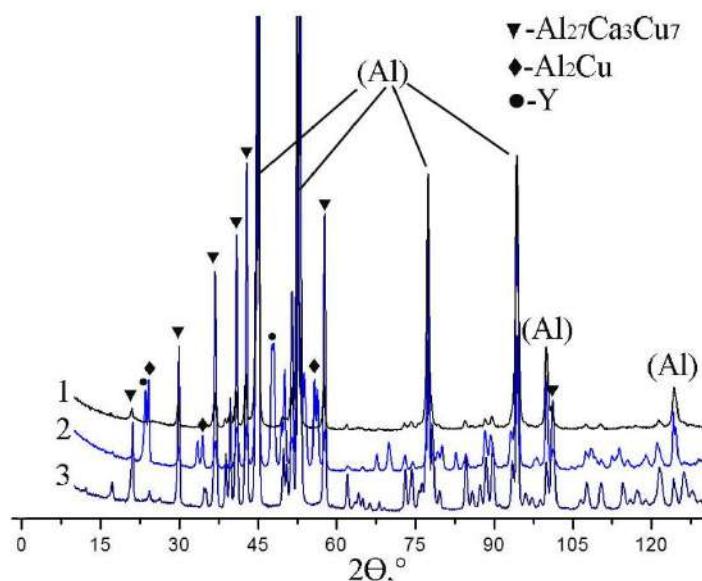


Рис. 6.5. Данные рентгеноструктурного анализа сплавов $Al_{6,75}Cu_2,25Ca$ (СоК α -излучение), (2) $Al_{22}Cu_2Ca$ (СоК α -излучение) и 3) $Al_{26}Cu_8Ca$ (СоК α -излучение) [389].

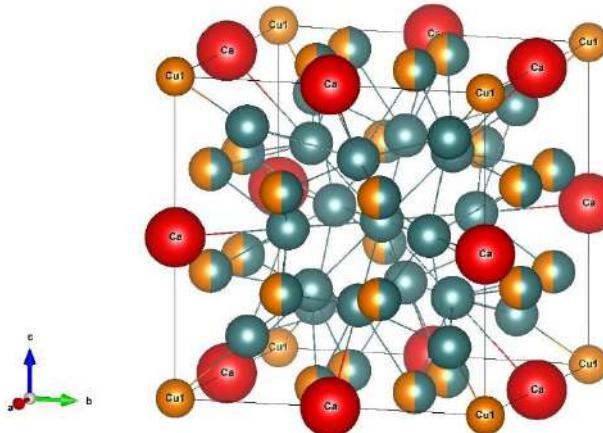


Рис. 6.6. Визуализация кристаллической решетки фазы $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$ [389].

Таблица 6.4. Химический состав, объемная доля (Q_v), параметры решетки, микротвердость (HV) и расчетная плотность фазы $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$, обнаруженной в сплавах, полученных при определенной скорости охлаждения (V_s) в интервале кристаллизации [389].

Сплав	V_s , $^{\circ}\text{C}/\text{s}$	Химический состав (МПСА), ат. (масс.)%			Q_v , % (РФА)	a параметр решетки (РФА), \AA	HV	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$
		Al	Ca	Cu				
Al22Cu2Ca	10	Ост.	8,0 (9,2)	21,0 (38,1)	15	8,512	-	
Al26Cu8Ca	10	Ост.	8,0 (9,2)	21,0 (38,1)	56	8,516	420	3,45
Al6,75Cu2,25Ca	0,02	Ост.	8,0 (9,2)	21,0 (38,1)	13,5	8,514	-	

6.1.3. Анализ структуры и физико-механических свойств нового соединения Al_8CaCu_4 .

В изучаемой в работе [389] системе Al-Ca-Cu обнаружено еще одно новое стехиометрическое тройное соединение $\text{Y}(\text{AlCaCu})$, находящееся в равновесии с алюминием в сплавах с преобладающим содержанием меди. С целью получения высокой доли этой фазы были приготовлены и изучены сплавы Al-(2,5-5) масс.% Ca-Cu с содержанием меди, близким к эвтектической точке в бинарной системе Al-Cu. Анализ микроструктуры сплавов, произведенный в [389], выявил наличие большого количества

ярких первичных кристаллов с ограненной структурой (рис.6.7). МРСА показал схожий состав этих кристаллов (таблица 6.5). В структуре сплава Al27Cu4Ca также присутствует незначительная доля серых первичных кристаллов, которые, однако, соответствуют фазе Al₂₇Ca₃Cu₇ (рис.6.7б). Рентгенографический анализ показал (рис.6.9), что кристаллическая решетка новой фазы имеет тетрагональную структуру (символ Пирсона tI26/1) типа Mn₁₂Th, такую же, как и для известной фазы Al₈CeCu₄ из тройной системы Al-Ce-Cu. Формула нового соединения была принята как Al₈CaCu₄. Кристаллическая структура фазы проиллюстрирована на рис.6.8. Микротвердость (~505 HV) и плотность (4,57 г/см³) фазы Al₈CaCu₄ являются самыми высокими среди других Ca содержащих соединений, описанных в данной системе [389].

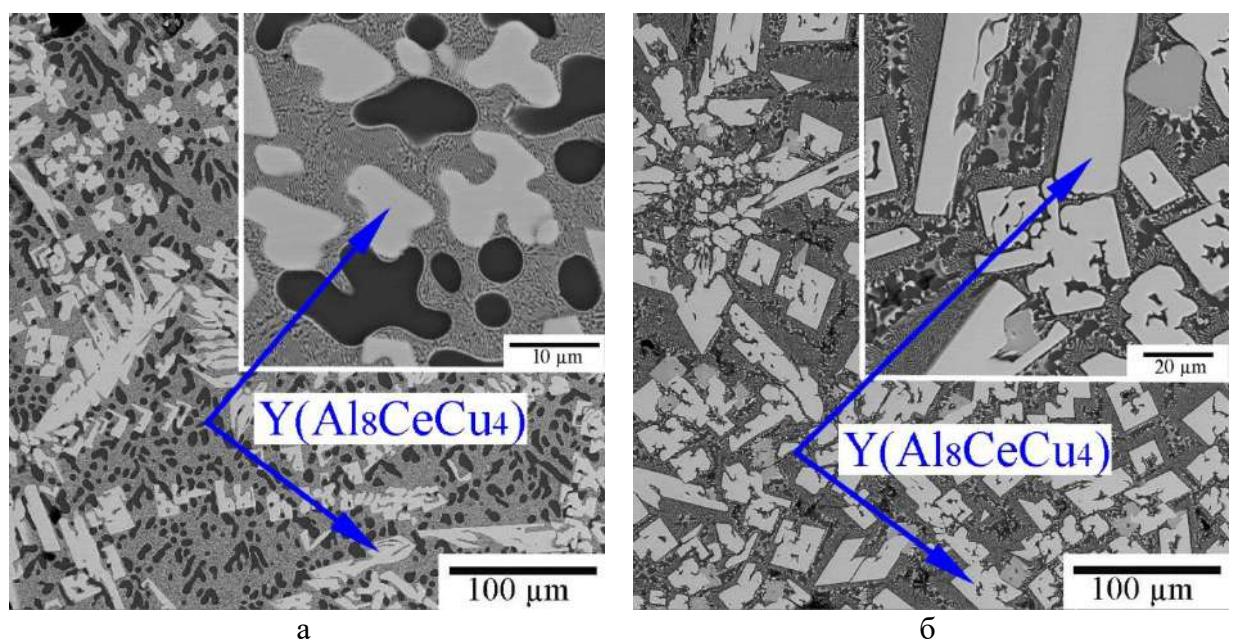


Рис.6.7. СЭМ-микроструктура литых сплавов: (а) Al₃₂Cu_{2,5}Ca, (б) Al₂₇Cu₄Ca, полученных при скорости охлаждения в интервале кристаллизации 10 °C/c [389].

Таблица 6.5. Химический состав, объемная доля (Q_v), параметры решетки, микротвердость (HV) и расчетная плотность фазы Al₈CaCu₄ в сплавах, полученных при определенной скорости охлаждения (Vs) в интервале кристаллизации [389].

Сплав	Vs, °C/c	Химический состав (МРСА), ат. (масс.)%			Q _v , % (РФА)	Параметры решетки (РФА), Å		HV	Плотность, г/см ³
		Al	Ca	Cu		a	c		
Al ₃₆ Cu _{2,5} Ca	10	Ост.	7,5	33	27	8,800	5,140	-	-
Al ₂₇ Cu ₄ Ca	10	Ост.	7,5	33	51	8,803	5,141	505	4,57

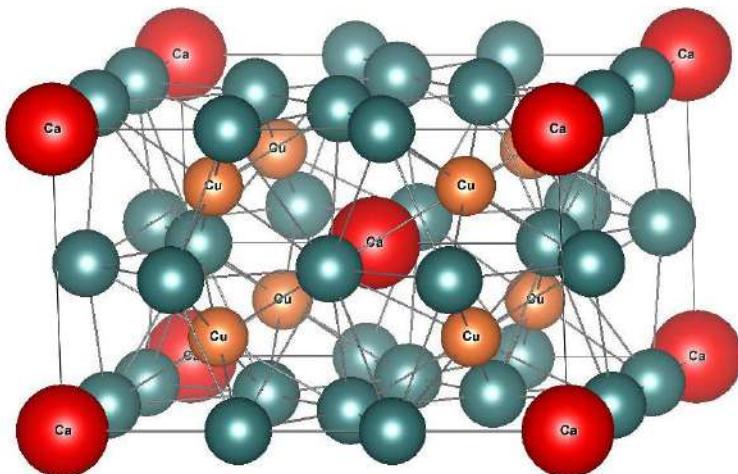


Рис.6.8. Визуализация кристаллической решетки фазы Al_8CaCu_4 [389].

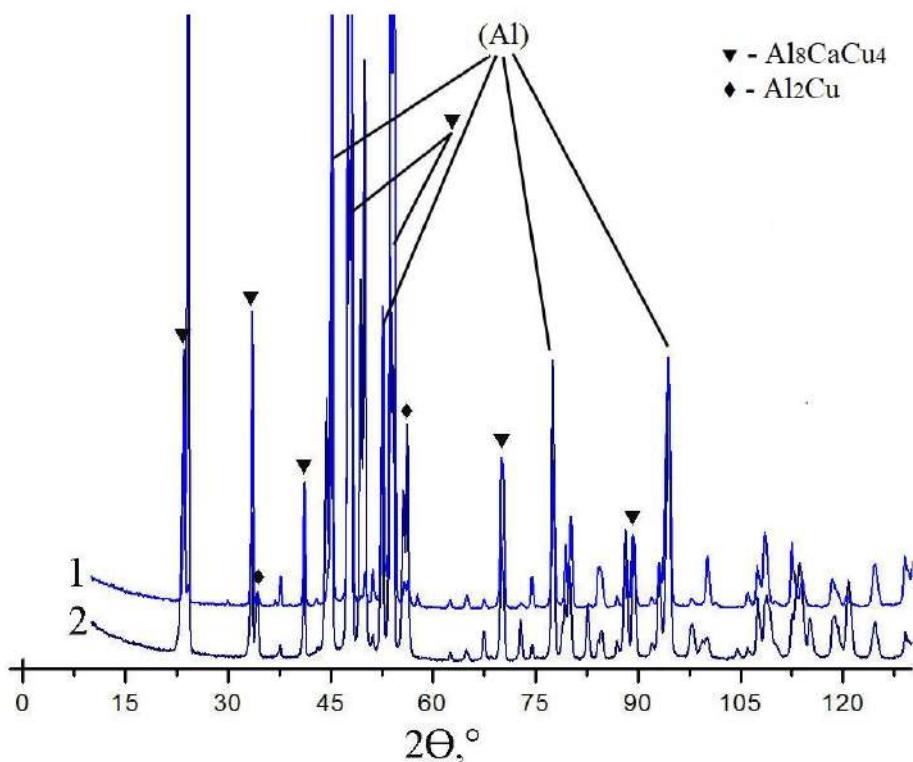


Рис.6.9. Данные РФА для литых сплавов $\text{Al}_{27}\text{Cu}_4\text{Ca}$ (1) (СоК α -излучение) и (2) $\text{Al}_{32}\text{Cu}_{2,5}\text{Ca}$ (СоК α -излучение) [389].

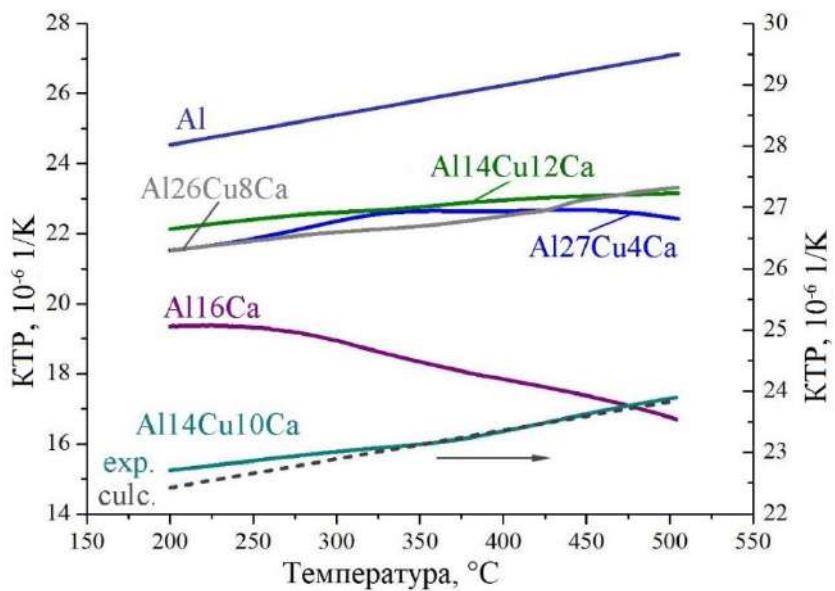
Благодаря высокой доле вторых фаз коэффициент термического расширения (КТР) естественных композитов может существенно отличаться в сравнении с обычными сплавами. КТР во многом определяет возникновение термических напряжений и, следовательно, технологичность материалов при литье или применительно к аддитивным технологиям. Некоторые изученные сплавы с высокой долей вторых фаз в работе [389] были подвергнуты дилатометрическим исследованиям с целью оценки КТР новых соединений. Выбранные для анализа сплавы и данные РФА об их фазовом составе представлены в таблице 6.6. Для анализа сделано допущение, что вклад фаз в общий КТР

может быть учтен аддитивно. Для подтверждения этого предположения в начале проведены исследования для двойного сплава Al16Ca, содержащего около 62 об.% фазы Al₄Ca. На основе полученных данных проведен анализ КТР бинарного соединения, и полученные экспериментальные результаты сравнивались с литературными данными. Первоначально полученные кривые КТР для всех изученных сплавов показаны на рис.6.10а [389]. Можно отметить, что значения КТР экспериментальных сплавов несколько ниже, чем у чистого алюминия. Однако, хотя суммарная доля вторых фаз во всех исследованных сплавах примерна одинаковая наименьший КТР имеет сплав Al16Ca. При этом, начиная примерно с 250 °C, кривая КТР демонстрирует плавное снижение во всем остальном диапазоне температур до 500 °C. Из общей кривой зависимости КТР в работе [389] была получена кривая КТР для соединения Al₄Ca (рис. 6.10б). Видно, что ниже 250 °C КТР изменяется незначительно и составляет около $16 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹. Начиная с этого момента, наблюдается постепенное снижение, достигающее $\sim 11 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ при 500 °C. По имеющимся данным [391, 392] КТР Al₄Ca составляет $14 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ (в среднем для диапазона от 20 до 300 °C), что достаточно близко к оценке, сделанной в данной работе. Дилатометрическое исследование сплава Al27Cu4Ca, содержащего около 50 об.% фазы Al₈CaCu₄, позволило построить кривую КТР отдельно для данного соединения (рис.6.10б). Видно, что его КТР незначительно меняется с температурой и может быть принят равным $\sim 18 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ при 200-500 °C. Исследование сплава Al26Cu8Ca позволило построить кривую КТР для соединения Al₂₇Cu₇Ca₃. КТР последнего оказался несколько выше, чем у Al₈CaCu₄, и по оценке составил $20-21 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ при 200-500 °C [389]. КТР соединения (Al,Cu)₄Ca оценивался в работе [389] по данным, полученным для сплава Al14Cu12Ca. Видно, что растворение Cu в Al₄Ca приводит к заметному увеличению его КТР. Действительно, КТР соединения (Al,Cu)₄Ca меняется незначительно в зависимости от температуры и составляет около 20×10^{-6} K⁻¹ по сравнению с $11-16 \times 10^{-6}$ K⁻¹ для базового бинарного соединения Al₄Ca. Для дополнительного подтверждения адекватности проведенной оценки КТР новых соединений на основе полученных данных был рассчитан КТР сплава Al14Cu10Ca (таблица 6.6) и сравнен с его экспериментальной кривой КТР (рис.6.10а). Видно, что расчетная кривая достаточно хорошо описывает экспериментальную.

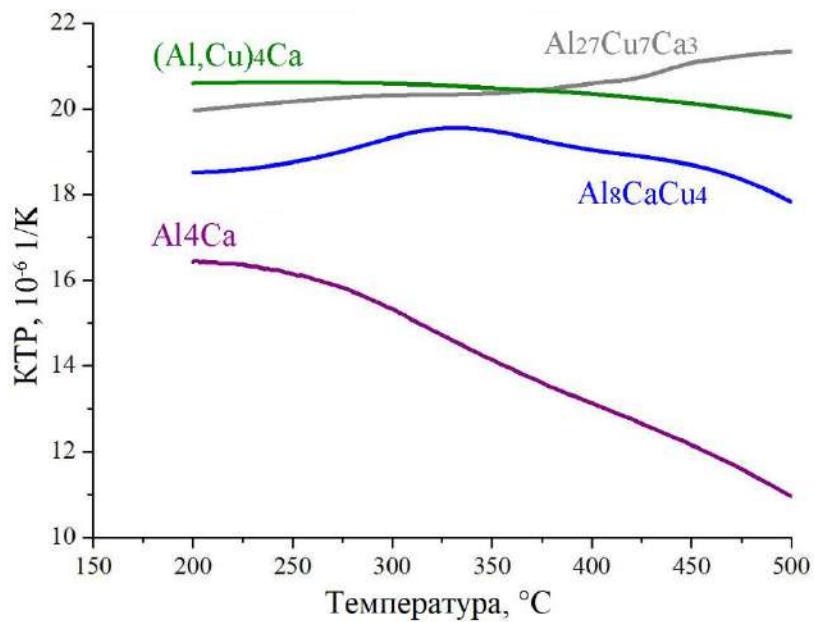
Таблица 6.6. Определенная с помощью рентгеноструктурного анализа доля фаз в сплавах, использованных для измерения КТР соединений [389].

Сплав	Объемная доля фаз определенная методом РФА, об. %.			
	(Al,Cu) ₄ Ca	Al ₂₇ Cu ₇ Ca ₃	Al ₈ CaCu ₄	Al ₄ Ca

Al27Cu4Ca	-	-	51	-
Al26Cu8Ca	10	56	-	-
Al14Cu12Ca	40	17	-	-
Al14Cu10Ca	28	21	-	-
Al16Ca	-	-	-	62



а



б

Рис.6.10. Зависимость КТР от температуры: (а) для сплавов Al27Cu5Ca, Al26Cu8Ca, Al14Cu12Ca и Al16Ca, а также расчетная (пунктирная линия) и экспериментальная зависимость КТР для сплава Al14Cu10Ca (правая ось Y) и (б) зависимости КТР для соединений Al4Ca, (Al,Cu)4Ca, Al27Cu7Ca3 и Al8CaCu4 [389].

6.1.4. Распределение фазовых областей в алюминиевом углу системы $Al-Ca-Cu$ при комнатной температуре.

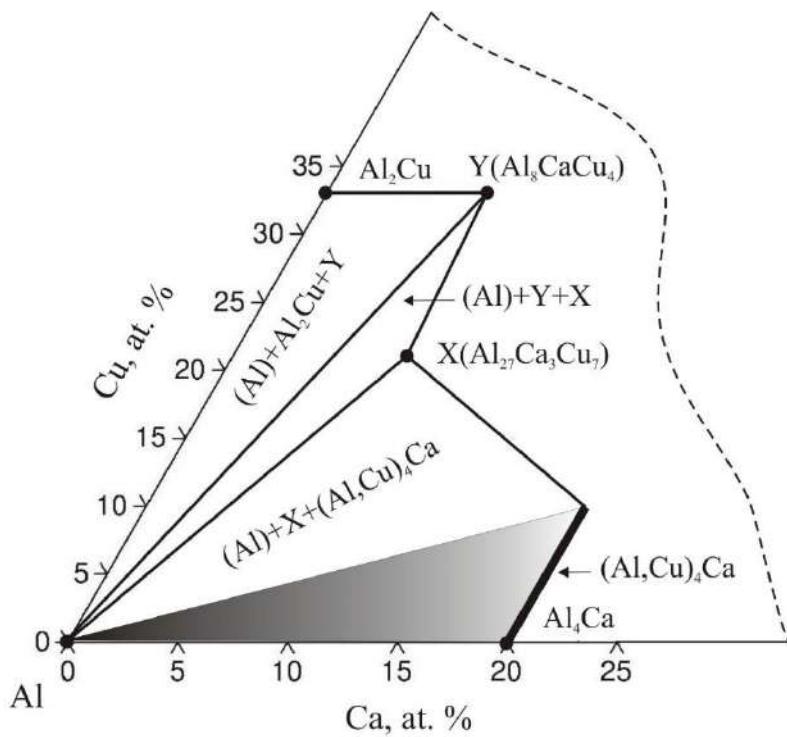


Рис.6.11. Предложенное распределение фазовых областей системе $Al-Ca-Cu$ при комнатной температуре [389].

Как отмечалось выше, некоторые сплавы системы, особенно принадлежащие бинарной фазовой области $(Al)+(Al,Cu)_4Ca$ и квазибинарному разрезу $(Al)+Al_{27}Ca_3Cu_7$, могут рассматриваться в качестве перспективной основы для конструирования новых естественных алюмо-матричных композитов. Действительно, тонкая литая структура эвтектики в сочетании с большой долей вторых фаз обеспечивает большой потенциал этих сплавов для технологий СЛП. Однако при проектировании новых сплавов необходима информация о распределении фазовых областей в зависимости от температуры и химического состава. На основе полученных результатов в работе [389] предложено распределение фазовых областей в твердом состоянии (рис.6.11) при комнатной температуре. Согласно рис.6.11, присутствуют три тройные фазовые области: $(Al)+Al_2Cu+Al_8CaCu_4$, $(Al)+Al_8CaCu_4+Al_{27}Ca_3Cu_7$ и $(Al)+(Al,Cu)_4Ca+Al_{27}Ca_3Cu_7$. Благодаря заметной растворимости меди в фазе $(Al,Cu)_4Ca$ также можно наблюдать наличие широкой двухфазной области $(Al)+(Al,Cu)_4Ca$. Кроме того, следует отметить два квазибинарных разреза $(Al)+Al_8CaCu_4$ и $(Al)+Al_{27}Ca_3Cu_7$. Видно, что экспериментальная диаграмма имеет гораздо более сложную структуру по сравнению с расчетной (рис.6.1a) [389].

6.1.5. Проекция поверхности ликвидус системы Al-Ca-Cu в области алюминиевого угла.

Для более детального анализа тройной системы, в частности, для анализа поверхности ликвидус, а также для установления возможности конструирования термически упрочняемых сплавов, то есть допускающих высокую растворимость меди в алюминиевом твердом растворе, в работе [393] были изучены дополнительные экспериментальные композиции. В работе [393] для исследований были получены новые сплавы, составы которых представлены в таблице 6.7 и на расчетной диаграмме Al-Ca-Cu на рис.6.12. Образцы для исследований были получены в виде плоских слитков 10x20x180 мм. Скорость охлаждения в форме составляла около 10 К/с. Для достижения близкого к равновесному состоянию часть сплавов аналогичным образом переплавляли и медленно закристаллизовывали в камере печи со скоростью охлаждения около 0,02 К/с.

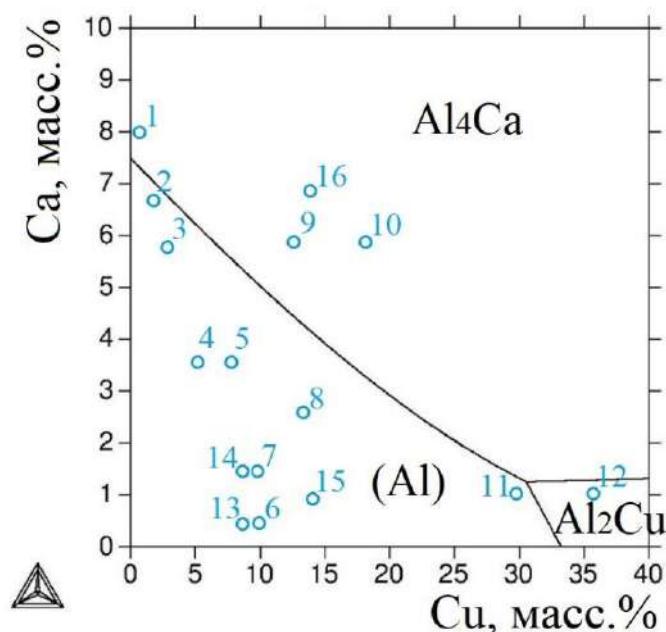


Рис.6.12. Состав выбранных экспериментальных сплавов отмечен на проекции поверхности ликвидус системы Al-Ca-Cu, рассчитанной с помощью программы Thermo-Calc [393].

Таблица 6.7. Химический состав экспериментальных сплавов [393].

№	Сплав	Химический состав, масс. %		
		Al	Ca	Cu
1	Al1,0Cu8,0Ca	Ост.	8,8	1,6
2	Al2,2Cu6,7Ca	Ост.	6,6	2,5
3	Al3,4Cu5,6Ca	Ост.	5,6	3,6

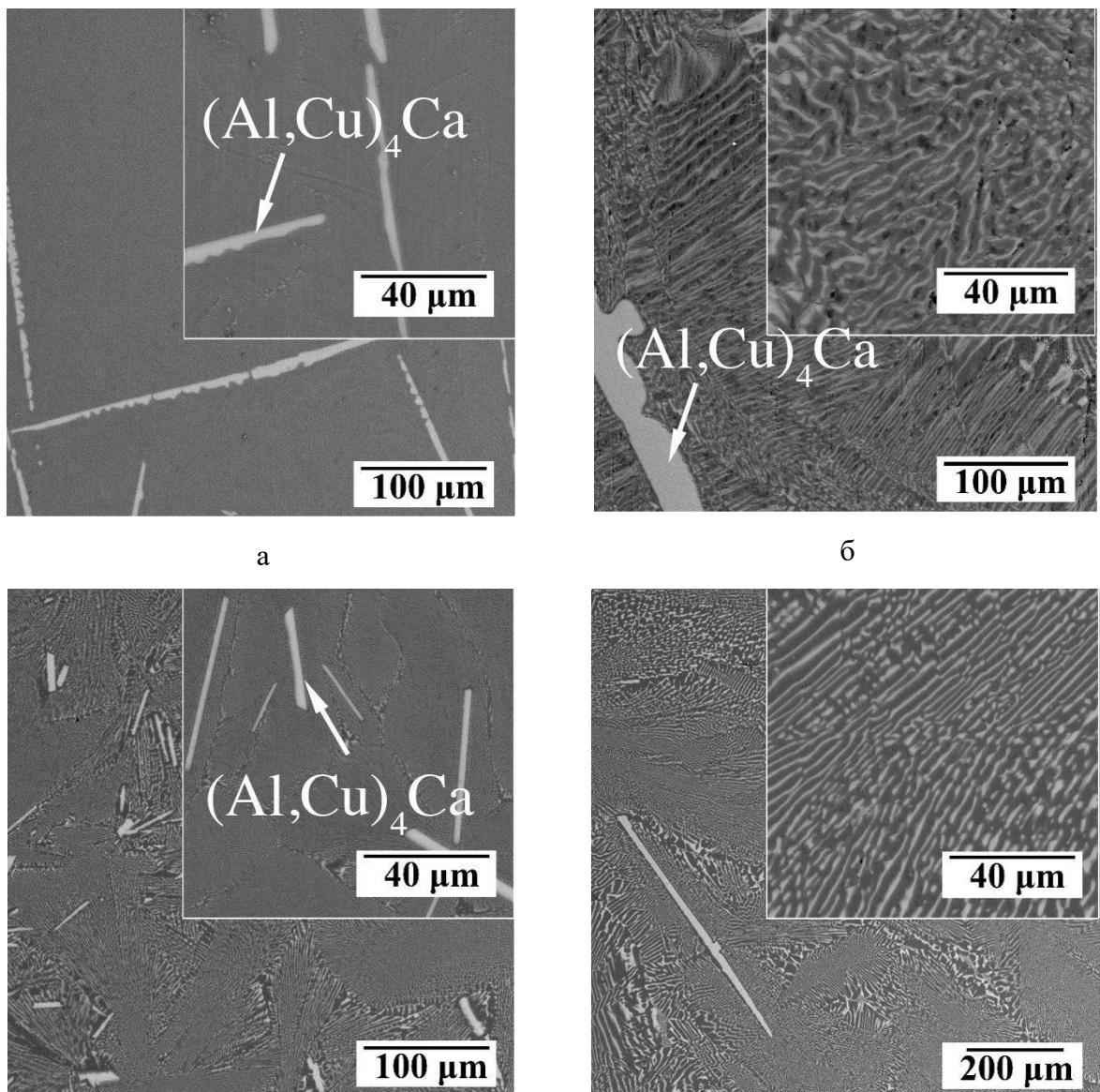
4	Al5,6Cu3,5Ca	Ост.	3,9	6,6
5	Al9,0Cu3,5Ca	Ост.	3,5	9,0
6	Al10Cu0,5Ca	Ост.	0,35	9,0
7	Al10Cu1,5Ca	Ост.	1,2	9,0
8	Al14Cu2,5Ca	Ост.	2,5	14,0
9	Al14Cu6,0Ca	Ост.	6,5	13,0
10	Al18Cu6,0Ca	Ост.	6,0	15,0
11	Al30Cu1,0Ca	Ост.	1,0	27,0
12	Al36Cu1,0Ca	Ост.	1,5	35,0
13	Al9,0Cu0,5Ca	Ост.	0,4	8,2
14	Al9,0Cu1,5Ca	Ост.	0,8	8,5
15	Al14Cu1,0Ca	Ост.	1,1	13,2
16	Al14Cu7,0Ca	Ост.	8,3	14,2
17	Al3Ca0,5Cu	Ост.	2,7	0,5
18	Al3Ca1Cu	Ост.	3,0	1,0

Сплавы Al10Cu0,5Ca и Al10Cu1,5Ca подвергали гомогенизационному отжигу при температуре 530 °C в течение 10 ч. Слитки Al3Ca0,5Cu и Al3Ca1Cu без предварительного отжига подвергали горячей прокатке (при 300 °C) до толщины получаемых листовых образцов 2 мм (суммарная степень обжатия 80 %).

Экспериментальное построение проекции поверхности ликвидус в системе требует выявления областей первичной кристаллизации фаз. Согласно представленным выше данным в равновесии с (Al) могут находиться три интерметаллидные Ca-содержащие фазы: (Al,Cu)₄Ca, Al₂₇Ca₃Cu₇ и Al₈CaCu₄. Для выявления областей первичной кристаллизации каждой из них в работе [393] детально изучена структура некоторых сплавов, относящихся к соответствующим областям. Области первичной кристаллизации идентифицировались по типу первичных кристаллов, наблюдаемых в структуре.

Для идентификации области первичной кристаллизации фаз были выбраны заэвтектические сплавы [393]. В сплаве Al1,0Cu8,0Ca наблюдаемые первичные кристаллы (рис.6.13а, б) имеют типичную игольчатую структуру и по данным спектрального анализа для быстро и медленно закристаллизованных сплавов (таблица 6.8) принадлежат фазе (Al,Cu)₄Ca. Первичные кристаллы образуются на фоне дисперсной эвтектики в быстро закристаллизованном сплаве (рис. 6.13а). Медленное охлаждение приводит к огрублению структуры эвтектики (рис. 6.13б). Сплав Al2,2Cu6,7Ca, содержащий меньше Ca и больше

Cu, также имеет заэвтектическую структуру с менее вытянутыми и, как правило, более дисперсными первичными кристаллами (рис. 6.13в), которые также можно четко идентифицировать как фазу $(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}$ (таблица 6.8). Эвтектика выглядит однородной, но несколько более грубой. В сплаве Al14Cu6,0Ca с избытком меди наряду с первичными кристаллами фазы $(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}$ наблюдается небольшая доля крупных кристаллов другого типа, ярких на вид и имеющих компактную ограненную морфологию (рис. 6.13д). МРСА (таблица 6.8) выявил химический состав данных кристаллов, которые оказались соответствующими фазе $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$ [393]. После медленной кристаллизации сплава Al14Cu6,0Ca (рис. 6.13е) наблюдаются только первичные кристаллы фазы $(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}$ (отмечены стрелкой). Последний факт позволяет предположить, что сплав Al14Cu6,0Ca относится к области первичной кристаллизации фазы $(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}$, но находится вблизи границы $(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}/\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$.



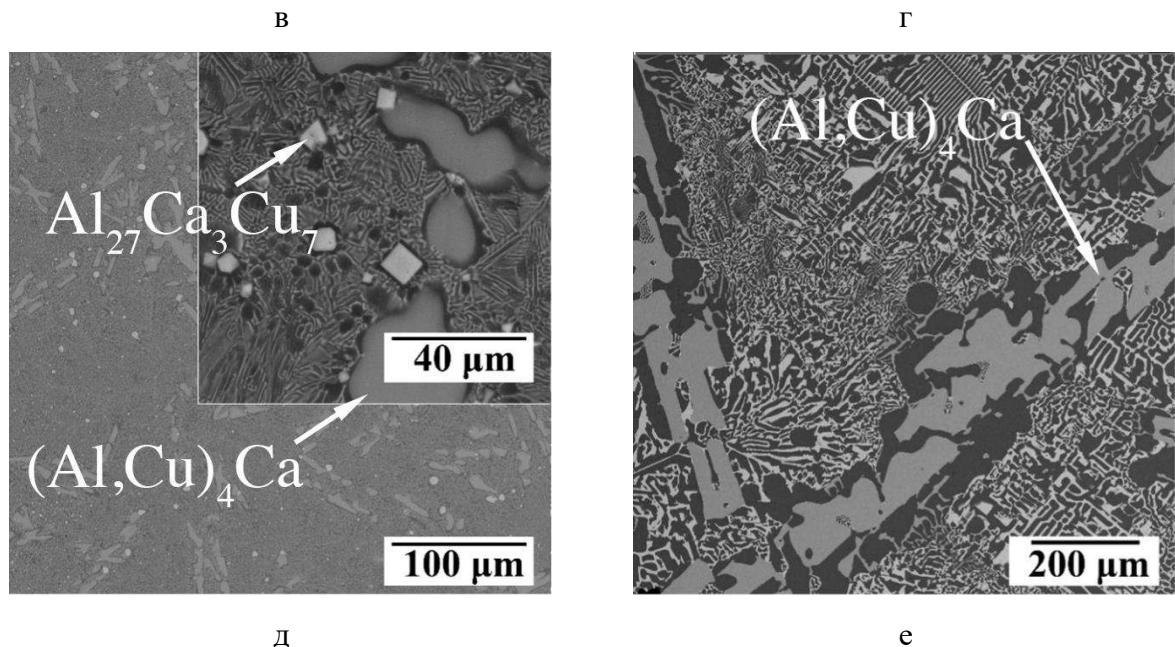


Рис. 6.13. СЭМ микроструктура сплавов: (а, б) Al11,0Cu8,0Ca, (в, г) Al12,2Cu6,7Ca, (д, е) Al14Cu6,0Ca для скоростей охлаждения (а, в, д) 10 К/с и (б, г, е) 0,02 К/с [393].

Таблица 6.8. Химический состав фаз в сплавах, полученных при различной скорости охлаждения (Vs) в интервале кристаллизации [393].

Сплав	Vs, К/с	Химический состав, масс.%			Идентификация фазы
		Al	Ca	Cu	
Al11,0Cu8,0Ca	10	Ост.	19,6	2,0	(Al,Cu) ₄ Ca
	0,02	Ост.	19,3	2,1	(Al,Cu) ₄ Ca
Al12,2Cu6,7Ca	10	Ост.	19,3	3,3	(Al,Cu) ₄ Ca
	0,02	Ост.	19,0	3,8	(Al,Cu) ₄ Ca
Al14Cu6,0Ca	10	Ост.	19,0	8,0	(Al,Cu) ₄ Ca
		Ост.	8,0	19,0	Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇
	0,02	Ост.	19,0	8,0	(Al,Cu) ₄ Ca
		Ост.	8,0	19,0	Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇
Al18Cu6,0Ca	10	Ост.	19,2	8,3	(Al,Cu) ₄ Ca
		Ост.	7,9	18,9	Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇
	0,02	Ост.	8,0	20,0	Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇
Al14Cu2,5Ca	10	Ост.	8,0	20,0	Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇
	0,02	Ост.	8,0	20,0	Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇
Al30Cu1,0Ca	10	Ост.	6,6	30,1	Al ₈ CaCu ₄
Al36Cu1,0Ca	10	Ост.	6,0	30,5	Al ₈ CaCu ₄

	0,02	Ост.	7,8	33	Al ₈ CaCu ₄
Al _{3,4} Cu _{5,6} Ca	0,02	Ост.	19,3	6,5	(Al,Cu) ₄ Ca
Al _{5,6} Cu _{3,5} Ca	0,02	Ост.	-	2,0	(Al)
		Ост.	19,1	7,6	(Al,Cu) ₄ Ca
		Ост.	7,8	17,6	Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇
Al _{9,0} Cu _{3,5} Ca	0,02	Ост.	-	1,8	(Al)
		Ост.	19,7	8,1	(Al,Cu) ₄ Ca
		Ост.	7,4	18,2	Al ₂₇ Ca ₃ Cu ₇

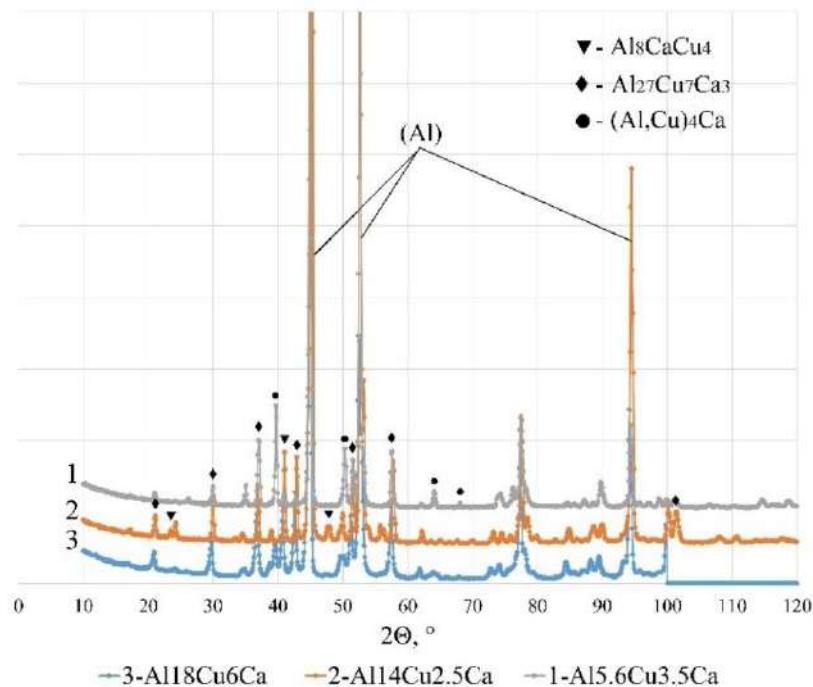


Рис. 6.14. Данные РФА для сплавов Al_{5,6}Cu_{3,5}Ca (1), Al₁₄Cu_{2,5}Ca (2) и Al₁₈Cu₆Ca (3). СоK α -излучение [393].

Сплавы Al₁₄Cu_{2,5}Ca и Al₁₈Cu_{6,0}Ca были проанализированы в работе [393] с целью уточнения границ области первичной кристаллизации соединения Al₂₇Ca₃Cu₇. Для сплава Al₁₈Cu_{6,0}Ca также наблюдаются два типа крупных первичных кристаллов (рис. 6.15а). Яркие ограненные кристаллы на рис. 6.15а идентифицируются как фаза Al₂₇Ca₃Cu₇, химический состав которой (таблица 6.8) идеально соответствует составу кристаллов рассмотренного выше сплава Al₁₄Cu_{6,0}Ca. Второй тип кристаллов – серые и удлиненные, принадлежат фазе (Al,Cu)₄Ca. Данные РФА (рис.6.14) сплава Al₁₈Cu_{6,0}Ca хорошо подтверждают его фазовый состав, состоящий из обоих упомянутых соединений. Однако после медленной кристаллизации (рис. 6.15б) наблюдаются только первичные кристаллы фазы Al₂₇Ca₃Cu₇ (таблица 6.8). Последний факт подтверждает принадлежность сплава к

области первичной кристаллизации фазы $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$, но вблизи границы $(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}/\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$. Сплав $\text{Al}14\text{Cu}2,5\text{Ca}$ после ускоренного охлаждения имеет доэвтектическую структуру (рис. 6.15в) с единичными первичными кристаллами фазы $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$ (таблица 6.8). Присутствие этой фазы в структуре также хорошо подтверждается рентгеноструктурным анализом (рис. 6.14). На рентгенограмме, наряду с отражениями, соответствующими соединению $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$, также наблюдаются пики, принадлежащие фазе Al_8CaCu_4 . После медленного затвердевания сплав имеет доэвтектическую структуру (рис. 6.15г) с высокой долей эвтектики. Полученные результаты свидетельствуют о том, что сплав находится на границе двух областей первичной кристаллизации $(\text{Al})/\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$ и одновременно вблизи точки тройной эвтектики.

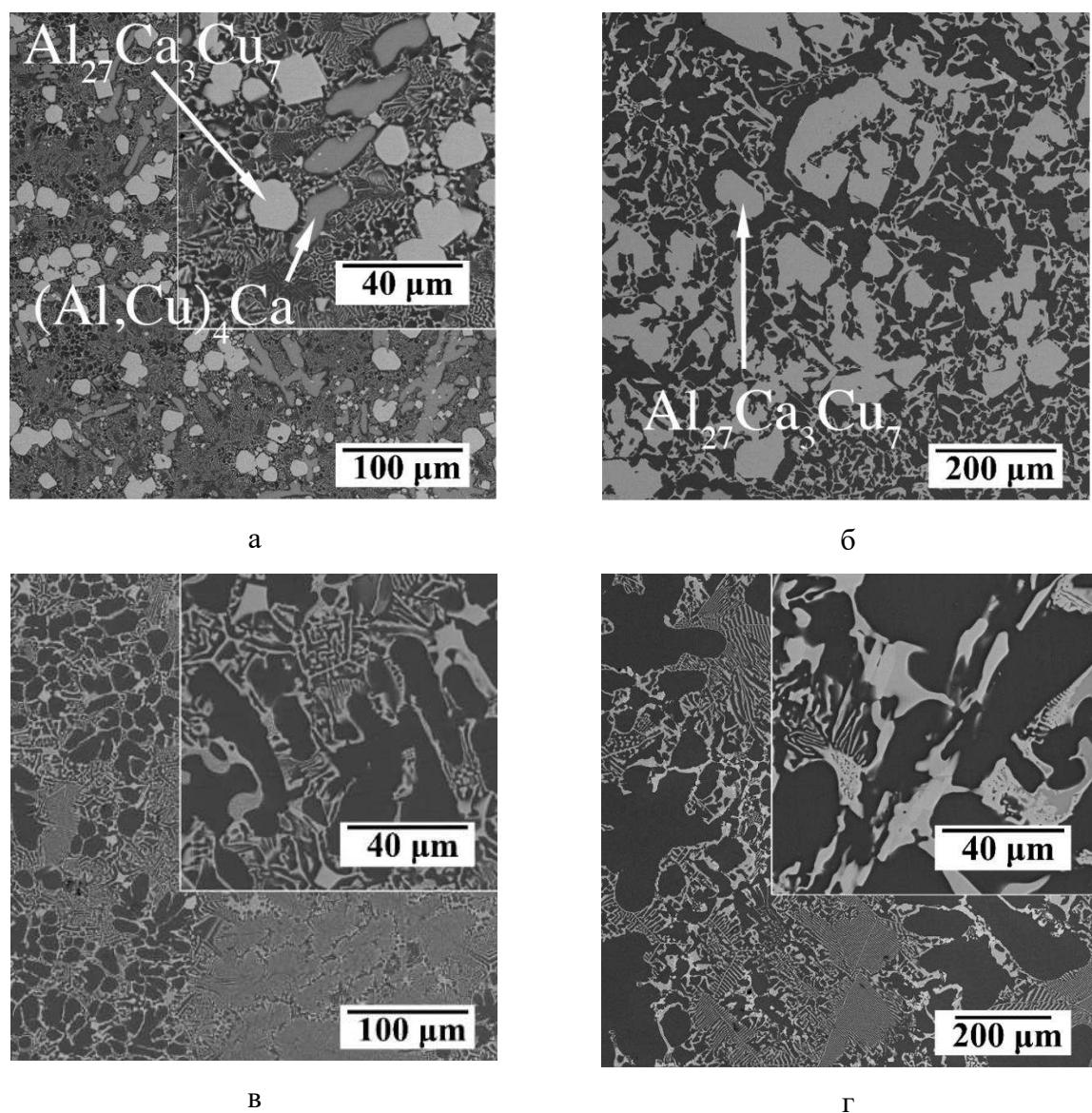
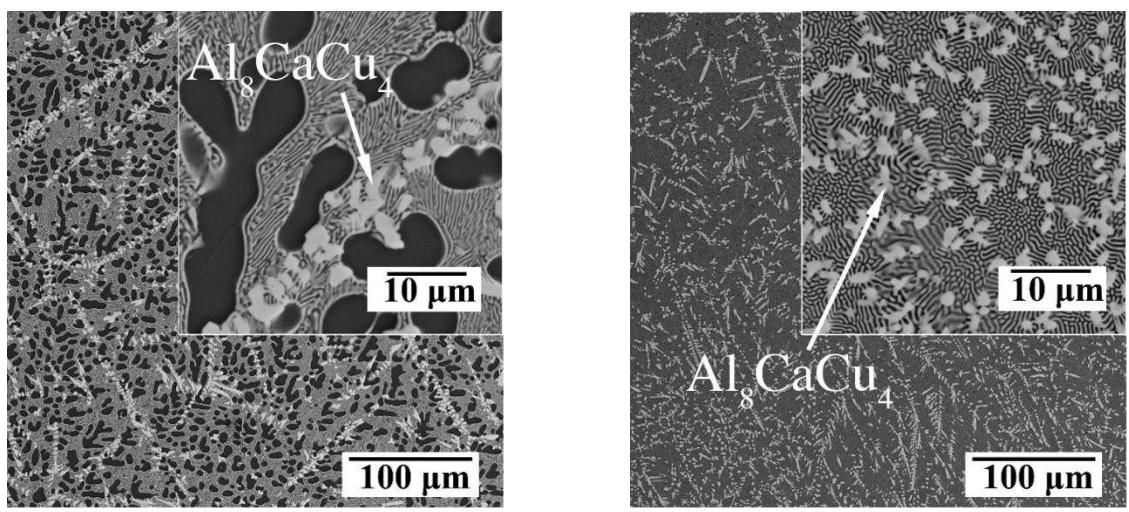


Рис. 6.15. СЭМ микроструктура сплавов: (а, б) $\text{Al}18\text{Cu}6,0\text{Ca}$, (в) $\text{Al}14\text{Cu}2,5\text{Ca}$, для скоростей охлаждения (а, в) 10 К/с и (б) 0,02 К/с [393].

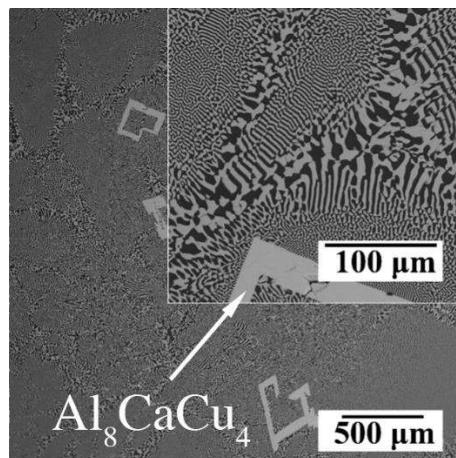
Сплавы Al30Cu1,0Ca и Al36Cu1,0Ca были проанализированы в работе [393] с целью уточнения границ области первичной кристаллизации другого тройного соединения Al₈CaCu₄, находящегося в равновесии с алюминием в этой системе. В микроструктуре обоих сплавов присутствуют яркие первичные кристаллы (рис. 6.16а, б), которые по данным спектрального анализа (таблица 6.8) имеют избыток меди по сравнению с рассмотренными выше Ca-содержащими фазами. Химический состав этих кристаллов, полученных после медленной кристаллизации, несколько отличается от состава, полученного после ускоренного охлаждения. Последнее обстоятельство может быть связано с относительно тонкой структурой кристаллов, полученных после быстрого охлаждения, что препятствует точным измерениям. Таким образом, наблюдаемые первичные кристаллы вполне соответствуют фазе Al₈CaCu₄. Можно также отметить, в структуре сплава Al36Cu1,0Ca (рис. 6.16в) после медленной кристаллизации также выявляются одиночные первичные кристаллы фазы Al₈CaCu₄ [393]. Последний факт позволяет утверждать, что состав сплава находится вблизи точки тройной эвтектики.

Наконец, в работе [393] исследована структура доэвтектических сплавов с первичными кристаллами алюминия (Al). Видно, что сплавы Al3,4Cu5,6Ca (рис. 6.17а, б), Al5,6Cu3,5Ca (рис. 6.17в, г) и Al9,0Cu3,5Ca (рис. 6.17д, е) имеют тонкую доэвтектическую структуру. Сплавы также получены при медленном охлаждении в процессе кристаллизации, приводящем к укрупнению структурных составляющих. Результаты спектрального анализа (таблица 6.8) позволяют установить, что эвтектика в сплавах образована соединениями (Al,Cu)₄Ca и Al₂₇Ca₃Cu₇. Рентгеновский анализ сплава Al5,6Cu3,5Ca (рис. 6.14) хорошо подтверждает наличие этих соединений в структуре.



а

б



в

Рис. 6.16. СЭМ микроструктура сплавов: (а) Al30Cu1,0Ca, (б, в) Al36Cu1,0Ca для скоростей охлаждения (а, б) 10 К/с и (в) 0,02 К/с [393].

Приведенные экспериментальные данные позволяют установить границы областей первичной кристаллизации рассматриваемых фаз. Примечательно, что анализ, проведенный в работе [393] не выявил следов перитектических превращений. Таким образом, предложено эвтектическое строение диаграммы с двумя квазибинарными разрезами: (Al)-Al₂₇Ca₃Cu₇ и (Al)-Al₈CaCu₄ (рис. 6.18). Действительно, расположение сплавов на диаграмме в соответствии с типом наблюдаемых в структуре первичных кристаллов позволяет предположить существование трех нонвариантных эвтектических и двух квазибинарных эвтектических фазовых превращений (таблица 6.9). Следует отметить, что по сравнению с системой Al-Ce-Cu, содержащей один квазибинарный разрез (Al)-Al₈CeCu₄ и два нонвариантных эвтектических превращения (при ~12%Cu, 7%Ce, E1; ~32%Cu, 0,5%Ce, E2), алюминиевый угол системы Al-Ca-Cu более предпочтителен для конструирования естественных алюроматричных композитов с высокой долей вторых фаз. Действительно, согласно [393] точка тройной эвтектики E1 ($L \rightarrow (Al) + (Al,Cu)_4Ca + Al_{27}Ca_3Cu_7$) в новой системе Al-Ca-Cu расположена при типичном для промышленных сплавов содержании меди (таблица 6.9), тогда как для системы Al-Ce-Cu требуется гораздо более высокая концентрация меди (~ 12% Cu для эвтектической точки E1). Следует отметить, что предложенное положение точки E3 в системе Al-Ca-Cu очень близко к расположению точки E2 в системе Al-Ce-Cu. По сравнению с другой медьсодержащей тройной системой, в которой третий компонент имеет очень ограниченную растворимость в алюминии, т.е. Al-Cu-Fe [164], положение этой точки также достаточно близко (~32,5%Cu, 0,3%Fe) к точке E3. Таким образом, можно заключить, что положение E3 в работе [393] установлено с приемлемой точностью.

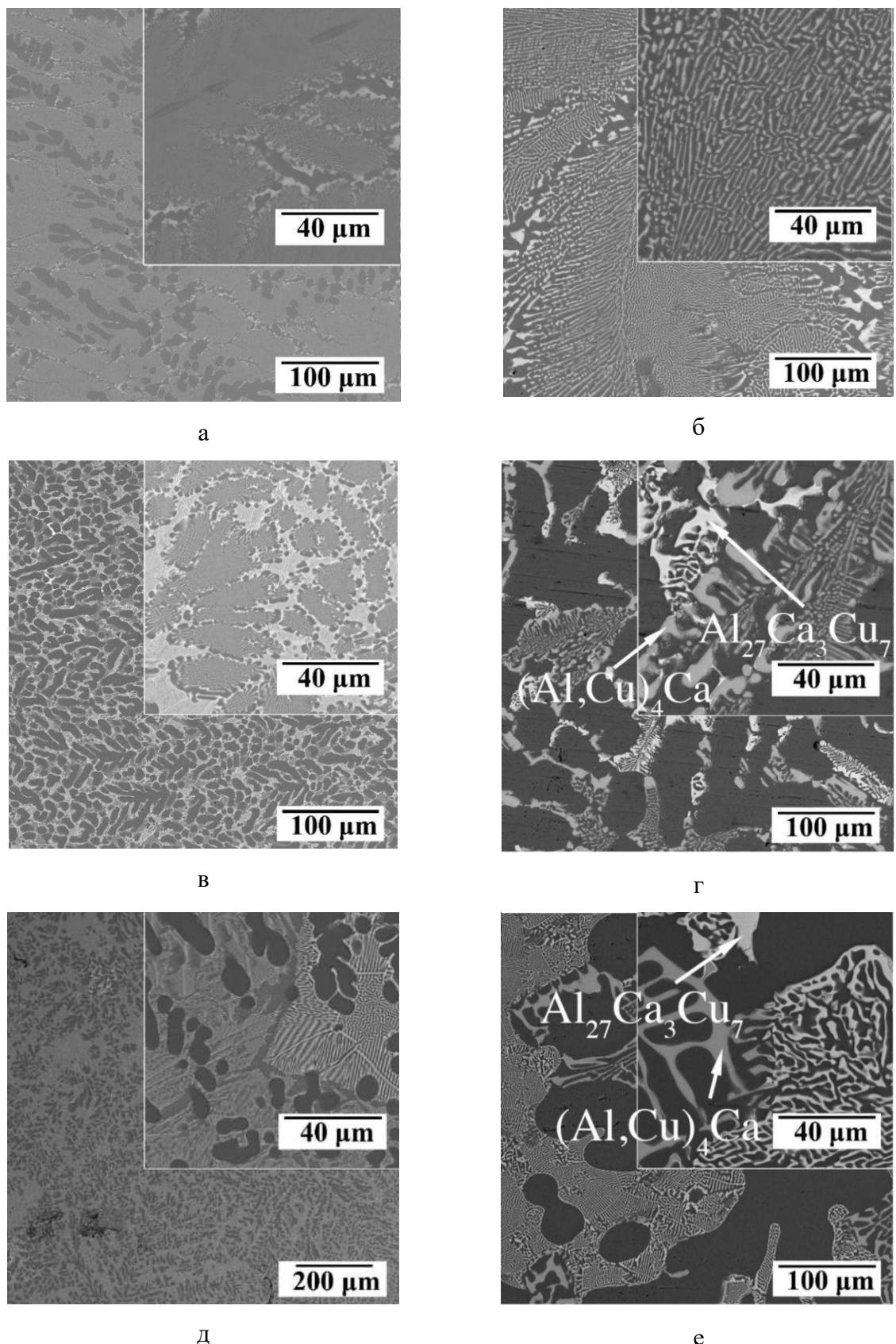


Рис.6.17. СЭМ микроструктура сплавов: (а, б) Al3,4Cu5,6Ca , (в, г) Al5,6Cu3,5Ca , (д, е) Al9,0Cu3,5Ca для скоростей охлаждения (а, в, д) 10 К/с и (б, г, е) 0,02 К/с [393].

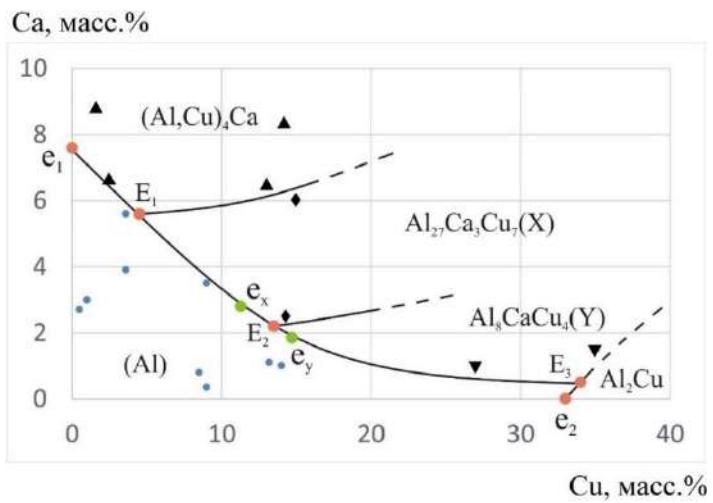
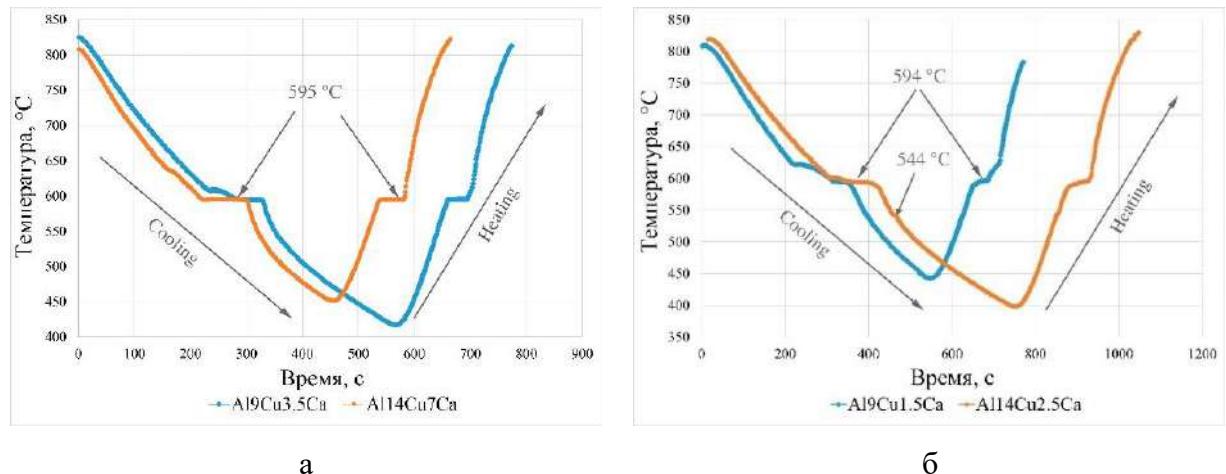


Рис.6.18. Экспериментальная проекция поверхности ликвидус системы Al-Ca-Cu в области алюминиевого угла. Символами отмечены составы сплавов, в которых наблюдался определенный тип первичных кристаллов [393].

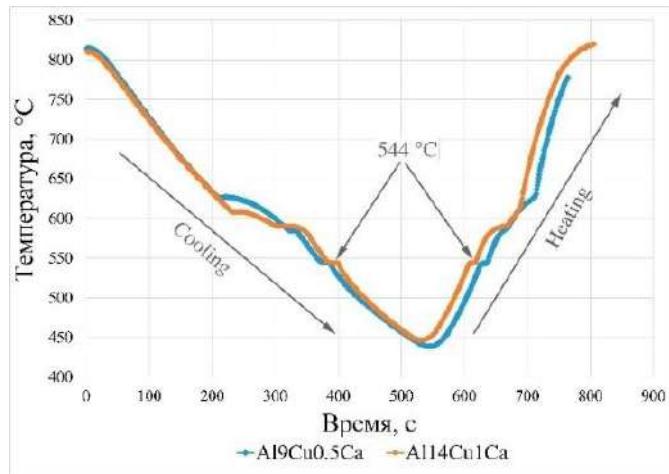
Таблица 6.9. Координаты нонвариантных фазовых превращений [393].

Фазовое превращение	Точка на рис.6.18	Химический состав, масс.%			T, °C
		Al	Ca	Cu	
L→(Al)+(Al,Cu)4Ca+Al27Ca3Cu7	E1	Ост.	5,6	4,5	595
L→(Al)+Al27Ca3Cu7+Al8CaCu4	E2	Ост.	2,2	13,5	594
L→(Al)+Al8CaCu4+Al2Cu	E3	Ост.	0,5	34	544
L→(Al)+Al27Ca3Cu7	ex	Ост.	2,8	11,3	596
L→(Al)+Al8CaCu4	ey	Ост.	1,8	14,7	596



а

б



в

Рис.6.19. Кривые охлаждения для сплавов: (а) Al9Cu3,5Ca и Al14Cu7Ca, (б) Al9Cu1,5Ca и Al14Cu2,5Ca и (в) Al9Cu0,5Ca и Al14Cu1Ca [393].

Для оценки температуры нонвариантных фазовых превращений некоторые сплавы из соответствующих фазовых областей в работе [393] были подвергнуты термическому анализу с целью построения кривых охлаждения и нагрева (рис. 6.19). Температура нонвариантного превращения визуализируется как площадка с постоянной температурой. Сплавы Al9Cu3,5Ca и Al14Cu7Ca были выбраны потому, что они относятся к тройной фазовой области $(\text{Al})+(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}+\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$ и их кристаллизация должна завершиться при температуре эвтектического превращения E1. Термический анализ показал (рис. 6.19а), что температура эвтектического превращения $\text{L}\rightarrow(\text{Al})+(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}+\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$ составляет около ~ 595 °C, что на ~ 22 °C ниже, чем температура превращения $\text{L}\rightarrow(\text{Al})+\text{Al}_4\text{Ca}$ в бинарной системе [106]. Следующие два сплава Al9Cu1,5Ca и Al14Cu2,5Ca относятся к другой тройной фазовой области $(\text{Al})+\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7+\text{Al}_8\text{CaCu}_4$ и их затвердевание должно закончиться при температуре эвтектического превращения E2. Анализ показал, что температура данного превращения также близка к 594-595 °C [393]. Следует отметить, что, поскольку положения эвтектических точек ex и ey в квазибинарных сечениях достаточно близки к нонвариантной эвтектической точке E2, разница температур также должна быть незначительной. Для более точного определения этих температур необходимы дополнительные прецизионные исследования. Примечательно, что на термических кривых сплава Al14Cu2,5Ca имеется еще одна очень узкая площадка при ~ 544 °C (отмечена стрелкой на рис. 6.19б). Это превращение является следствием достаточно высокой растворимости меди в алюминии (о которой речь пойдет ниже), приводящей к появлению неравновесной эвтектической реакции $\text{L}\rightarrow(\text{Al})+\text{Al}_8\text{CaCu}_4+\text{Al}_2\text{Cu}$. Напротив, равновесная кристаллизация двух последних сплавов Al9Cu0,5Ca и Al14Cu1Ca должна закончиться

этим тройным превращением, температура которого составляет около 544 °C (рис. 6.19в). Эта температура близка к температуре эвтектического превращения $L \rightarrow (Al) + Al_2Cu$ в бинарной системе (548 °C) и тройной эвтектики в соответствующих точках в системах Al-Ce-Cu (545 °C) и Al-Ce-Fe (542 °C).

6.1.6. Изотермический разрез системы Al-Ca-Cu в области алюминиевого угла при 530 °C.

Для системы Al-Ce-Cu растворимость меди в (Al) достигает 5,7 масс.% в тройной фазовой области $(Al) + Al_8CeCu_4 + Al_2Cu$ и 5,7 масс.% в квазибинарном разрезе $(Al) + Al_8CeCu_4$, поэтому сплавы из этих фазовых областей могут быть склонны к дисперсионному твердению. Температура отжига в диапазоне 530–540 °C обычно используется для обработки на твердый раствор перед закалкой сплавов на основе Al-Cu. Некоторые сплавы новой системы были исследованы в работе [393] после длительного отжига при температуре 530 °C, который, как ожидается, приведет к растворению большей части неравновесной эвтектической фазы Al_2Cu . Анализ показал, что растворимость меди в (Al) в тройной фазовой области $(Al) + Al_{27}Ca_3Cu_7 + (Al,Cu)_4Ca$ может быть оценена в несколько десятых процента. Однако в остальной части фазовой диаграммы растворимость меди в (Al) может быть достаточно высокой. Для исследований были выбраны два сплава Al10Cu1,5Ca (рис. 6.20а) и Al10Cu0,5Ca (рис. 6.20б). Количество фазовый состав сплавов теоретически оценивался на основе стехиометрического баланса (формулы 6.1–6.3). Для доэвтектического сплава Al10Cu1,5Ca из тройной фазовой области $(Al) + Al_{27}Ca_3Cu_7 + Al_8CaCu_4$ (таблица 6.10) МРСА алюминиевой матрицы выявил растворимость меди до ~2,4 масс.%. Для сплава Al10Cu0,5Ca, относящегося к другой тройной фазовой области $(Al) + Al_8CaCu_4 + Al_2Cu$ (таблица 6.10), растворимость меди находится вблизи предела растворимости, т.е. ~5,1 масс.% [393], что близко к таковому для бинарной Al-Cu и тройной системы Al-Ce-Cu при той же температуре. Таким образом, сплавы, относящиеся к квазибинарному разрезу $(Al) + Al_8CaCu_4$ и к тройной фазовой области $(Al) + Al_8CaCu_4 + Al_2Cu$, также могут быть склонны к дисперсионному твердению. Однако для заметного эффекта упрочнения 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 меди. Однако переход к более сложным системам на основе Al-Ca-Cu может помочь решить этот вопрос за счет перераспределения меди между алюминиевым раствором и эвтектическими фазами. Полученный изотермический разрез системы при 530 °C представлен на рисунке 6.21.

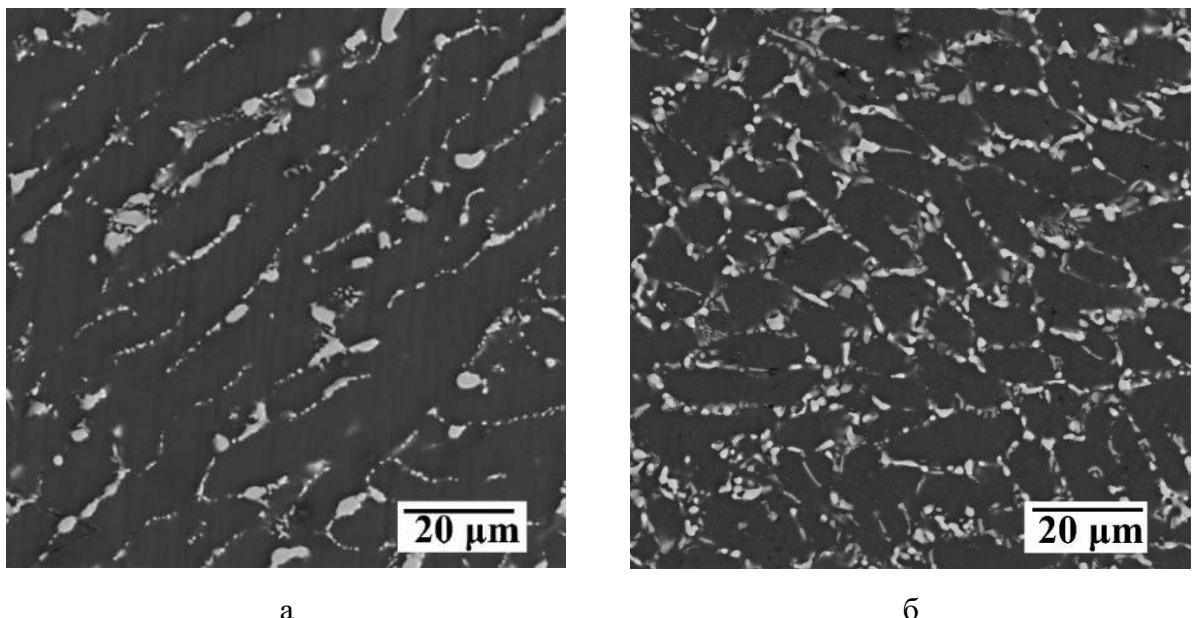


Рис.6.20. СЭМ-микроструктура сплавов: (а) Al10Cu0,5Ca и (б) Al10Cu1,5Ca после гомогенизационного отжига при 530 °C в течение 12 ч [393].

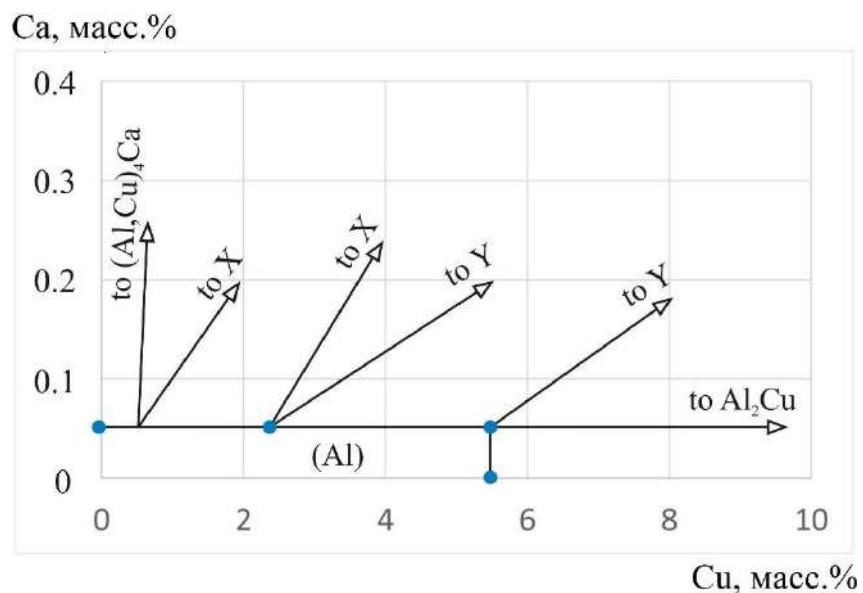


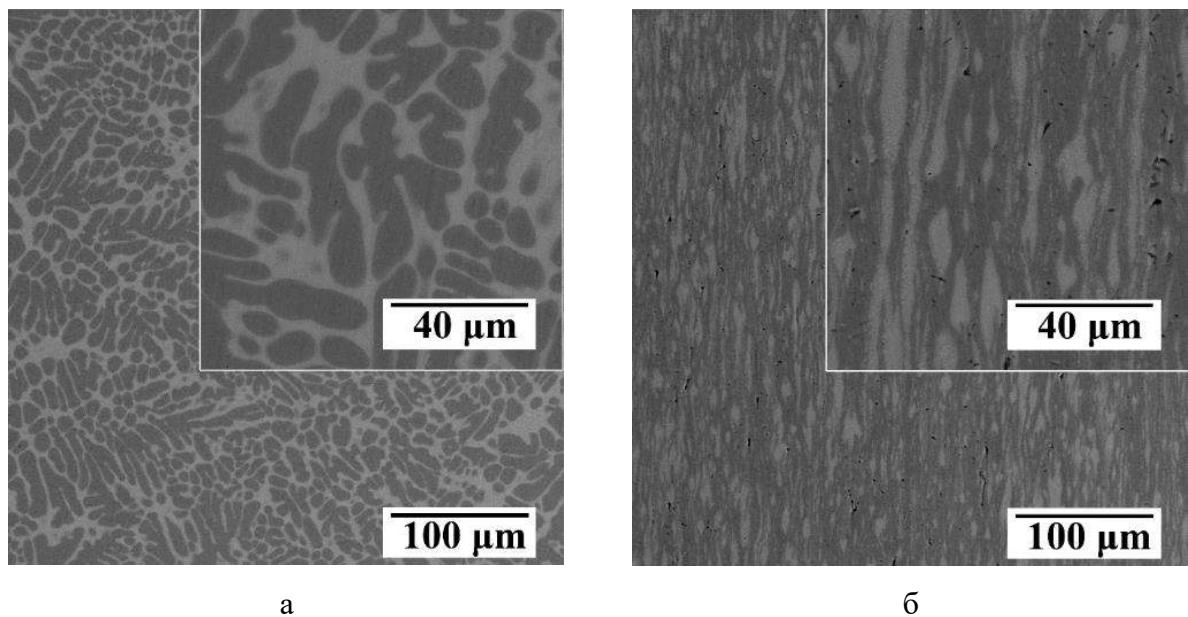
Рис.6.21. Изотермический разрез системы Al-Ca-Cu в области алюминиевого угла при 530 °C. X — фаза $\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$, Y — фаза Al_8CaCu_4 [393].

Таблица 6.10. Измеренный химический состав алюминиевой матрицы (Al) после гомогенизации и рассчитанные доли вторых фаз [393].

Сплав	Химический состав, масс.%			Доля вторых фаз, масс.% (об.%)		
	Al	Cu	Ca	Al_8CaCu_4	Al_2Cu	$\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$
Al10Cu0,5Ca	Ост.	$5,1 \pm 0,2$	-	6,2 (3,9)	3,3 (2,2)	-
Al10Cu1,5Ca	Ост.	$2,4 \pm 0,2$	-	11,0 (7,0)	-	6,9 (5,7)

6.2. Примеры алюмо-матричных композиционных материалов на основе $Al-Ca-Cu$.

Перспективность данной системы для создания новых сплавов эвтектического типа с естественной композиционной структурой продемонстрирована в работе [393] на примере сплавов $Al_3Ca0,5Cu$ и Al_3Ca1Cu . Действительно, как видно из рис. 6.22, оба сплава являются доэвтектическими (рис. 6.22а, в) и имеют в литом состоянии сверхтонкую структуру эвтектики. Оба сплава находятся вблизи границы фазовых областей $(Al)+(Al,Cu)_4Ca/(Al)+(Al,Cu)_4Ca+Al_{27}Ca_3Cu_7$ с преобладающей содержанием эвтектической фазы $(Al,Cu)_4Ca$. Сплавы без предварительного отжига подвергали горячей прокатке при умеренной температуре $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ с получением листового проката толщиной 2 мм (суммарная степень деформации 80 %). Микроскопический анализ (рис. 6.22б, г) не выявил существенного измельчения структуры при деформационной обработке. Действительно, эвтектические колонии литой структуры все еще хорошо различаются, но вытягиваются в направлении прокатки.



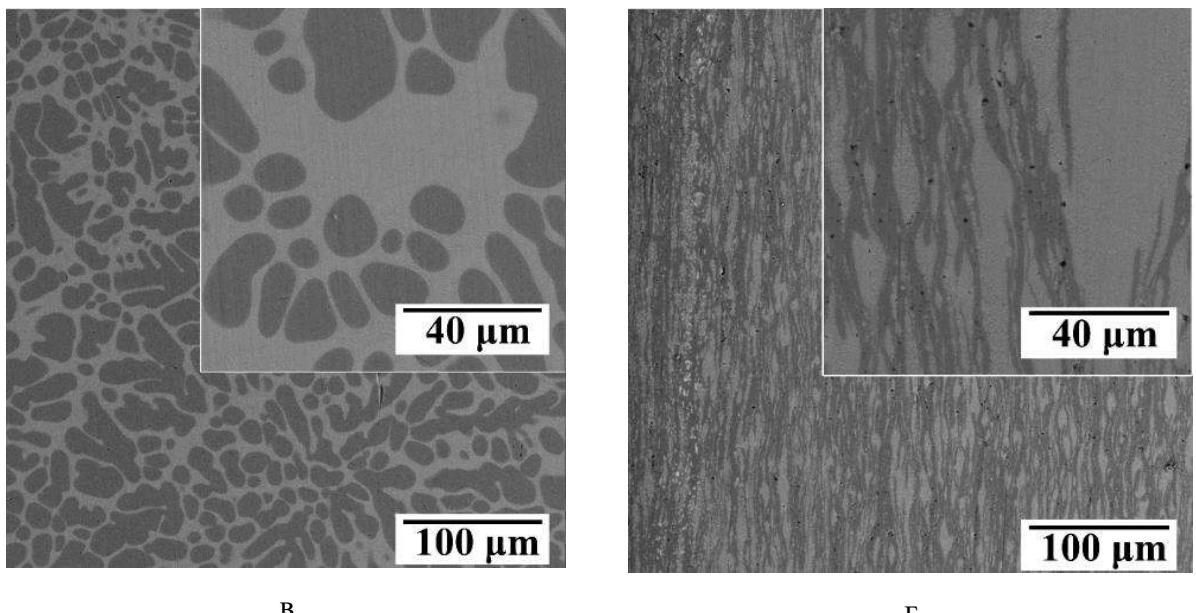


Рис.6.22. СЭМ микроструктура сплавов: (а, б) Al3Ca0,5Cu, (в, г) Al3Ca1Cu. (а и в) литье, (б и г) горячекатаные при 300 °C [393].

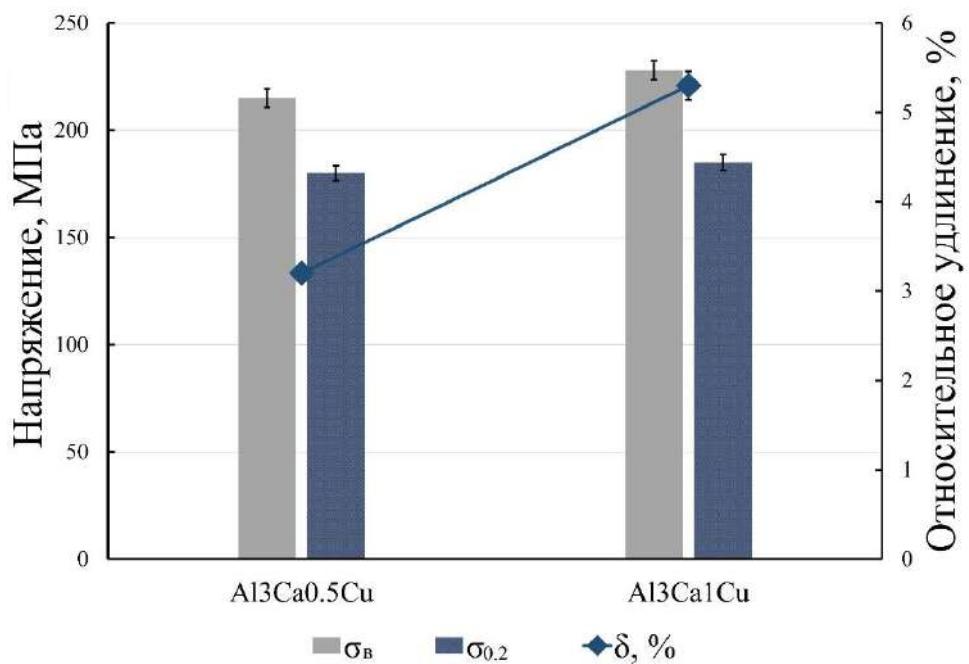


Рис.6.23. Механические свойства сплавов Al3Ca0,5Cu и Al3Ca1Cu, полученных в виде листового проката толщиной 2 мм при прокатке при 300 °C [393].

Твердость обоих сплавов после прокатки примерно одинаковая $\sim 60 \text{ HV}$. Полученные горячекатаные листы также подвергли испытаниям на одноосное растяжение. Данные о механических свойствах представлены на рис. 6.23. Полученный уровень механических свойств является умеренным, но приемлемым для модельных тройных сплавов.

Действительно, сравнивая эти сплавы с ближайшими аналогами, содержащими близкое или большее [195] количество кальция, а также вместо меди более дорогие редкоземельные металлы или никель, предел прочности которых составляет 190–303 МПа, предел текучести 85–220 МПа и относительное удлинение 0,5–9,0% [30, 195], можно видеть, что наблюдаются близкие механические свойства, причем сплавы сравнения содержат и дополнительные упрочняющие добавки. Следует также отметить, что благодаря как эвтектическому строению, так и наличию большого количества нерастворимых алюминидов, новая система и сплавы на ее основе могут быть перспективными для аддитивных технологий, таких как селективное лазерное плавление.

Следует также отметить, что незначительное увеличение содержания меди от 0,5 до 1,0 масс.% приводит к незначительному увеличению прочности и значительно большему увеличению пластичности (рис.6.23). Истоки последнего факта не ясны, и необходимы более детальные исследования для определения причин, лежащих в основе этого явления.

Как было отмечено выше сплавы с высоким содержанием эвтектики могут представлять интерес для технологий аддитивного формообразования. С целью изучения возможности применения новых материалов в данных технологиях для экспериментального сплава на базе Al-Ca-Cu 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 (см. Приложение 9).

6.3. Новая четверная эвтектическая система *Al-Cu-Ca-Si* для конструирования дисперсионно-твердеющих сплавов.

Высокопрочные и жаропрочные литейные алюминиевые сплавы необходимы для проектирования современных двигателей внутреннего сгорания. Например, прогнозируется, что пиковые рабочие температуры в области головки блока цилиндров в будущих двигателях с более высокой удельной мощностью вырастут до ~300–350 °C [394, 395]. Литейные алюминиевые сплавы на основе Al–Cu (сплавы типа 206 или AM5) относятся к числу наиболее жаропрочных из-за формирования при старении относительно термостабильной θ' -фазы. Ранее был предложен жаропрочный сплав на базе Al–Cu, микролегированный Mn и Zr, получивший название ACMZ [396, 397] или RR350 [398, 399]. Сплав содержит в качестве продуктов старения θ' -фазу, которая проявляет повышенную стойкость к коагуляции до 350 °C из-за образования сегрегаций Mn и Zr на межфазной

границе Al/θ' [396-400]. Последний факт приводит к уменьшению межфазной энергии и стабилизации выделений метастабильной θ' -фазы. Благодаря повышенной стойкости выделений θ' к коагуляции сплавы типа ACMZ имеют более высокий предел текучести ~ 105 МПа при 300 $^{\circ}C$ по сравнению с ~ 56 МПа для марочного сплава Al–Cu 206 [396].

Отличительной особенностью сплава RR350 является наличие эвтектообразующих добавок Ni и Co. Образование эвтектических составляющих по границам дендритных ячеек или зерен снижает скорость ползучести при условии, что деформация при ползучести контролируется зернограничным механизмом, таким как зернограничное скольжение [399, 401]. Миллиган и др. в работе [399] сравнили скорости диффузионной ползучести сплавов ACMZ и RR350 и пришли к выводу, что RR350 обладает лучшим сопротивлением диффузионной ползучести по сравнению с ACMZ за счет более высокой объемной доли эвтектических составляющих. Следует также отметить, что одно из ключевых технологических свойств — склонность к горячеломкости, определяющая возможность изготовления сложных отливок и деталей методами аддитивных технологий, сильно зависит от доли эвтектической фазы в структуре. Действительно, сопротивление к горячеломкости сплавов ACMZ увеличивается с увеличением содержания меди [402]. Когда количество Cu превышает его максимальную растворимость в алюминии (5,7 масс.-%), избыток Cu образует крупные нерастворимые кристаллы фазы θ - Al_2Cu в процессе кристаллизации по эвтектическим реакциям. Предел текучести сплавов ACMZ не меняется при содержании меди от 6 до 9 масс.%. Однако пластичность при температурах до 250 $^{\circ}C$ заметно снижается из-за увеличения объемной доли крупных и хрупких кристаллов θ -фазы [186].

Приведенный выше анализ позволяет предположить, что наличие эвтектической составляющей может обеспечить улучшение технологических и эксплуатационных свойств. Однако на сегодняшний день остается актуальным вопрос совмещения алюминиевой матрицы на основе Al–Cu с эвтектическими системами (кроме Al–Si–Cu, являющейся основой промышленных сплавов силуминов). Увеличение доли эвтектики за счет увеличения содержания Cu приводит к общему огрублению микроструктуры, а добавление Ni ограничивается его высокой ценой и плотностью. Кроме того, Ni в системе Al–Cu приводит к образованию различных интерметаллидов, например Al_7Cu_4Ni и $Al_3(CuNi)_2$ [164], имеющих неблагоприятную морфологию и снижающих растворимость Cu в алюминии. Исследования [382-386, 403, 404] показали, что сплавы на основе Al–Cu–P3M обладают высокой стойкостью к горячеломкости и хорошим сочетанием механических свойств при комнатной и повышенных температурах. Однако основные недостатки систем Al–P3M в целом те же, что перечислены выше. Кроме того, редкоземельные металлы

относительно тяжелые и очень дорогие, кроме того, также могут приводить к образованию промежуточных соединений, например типа Al_8P3MCu_4 , которые снижают растворимость Cu в Al. Последний факт вынуждает значительно увеличить содержание Cu в сплавах на базе Al-Cu-Re для получения более высокого эффекта дисперсионного твердения [183].

Согласно вышеприведенным данным, кальций может явиться эффективной эвтектикообразующей добавкой взамен Ni или РЗМ в сплавах на основе Al-Cu. Ранее были предложены новые сплавы на основе Al-Zn-Mg-Ca, сочетающие в себе алюминиевую матрицу Al-Zn-Mg и эвтектические включения $(Al,Zn)_4Ca$ [405]. Несмотря на возможность достижения в этих сплавах высокой твердости (~220 HV) после старения [405], выделения метастабильной $\eta(MgZn_2)$ -фазы, обеспечивающие упрочнение [380], менее термостойки по сравнению с медьсодержащими. Переход к системе на основе Al-Cu-Ca может помочь решить последнюю проблему. Однако как это показано выше, анализ тройной системы Al-Ca-Cu выявил сильную тенденцию к образованию множества интерметаллидов: $(Al,Cu)_4Ca$, $Al_2Ca_3Cu_7$ и Al_8CaCu_4 , которые связывают медь и таким образом снижаются растворимость в алюминии. Последнее снижает эффект дисперсионного твердения и, следовательно, требует значительного избытка меди по сравнению с кальцием для достижения высокого упрочнения при старении. С другой стороны, более ранние данные [105] в совокупности с результатами других исследований [189, 214] систем на основе Al-Ca-Si позволяют утверждать, что алюминиевый твердый раствор может находиться в равновесии с тройным соединением Al_2Si_2Ca , имеющим благоприятную морфологию в составе эвтектики. По данным [105], тройная система Al-Ca-Si содержит квазибинарный разрез $(Al)-Al_2CaSi_2$, эвтектическая точка которого имеет состав 1–1,2 масс.% Ca и 1,4–1,7 масс.% Si при 637 °C. Эти данные свидетельствуют о том, что превышение концентрации кремния над кальцием не менее чем в 1,1–1,4 раза может обеспечить попадание в фазовую область $(Al)-Al_2CaSi_2$ в тройной системе. Большой избыток кремния должен приводить к появлению в структуре свободного кремния, что заведомо нежелательно с точки зрения жаропрочности. Кроме того, избыток кальция над кремнием должен привести к образованию фазы Al_4Ca , что также нежелательно. Образование этого соединения неизбежно приведет к обеднению медью алюминиевого твердого раствора.

Таким образом, предлагается создать новый сплав путем объединения алюминиевой матрицы Al-Cu с эвтектической системой Al-Ca-Si с получением структуры, содержащей алюминиевую матрицу, склонную к дисперсионному твердению (за счет образования при старении θ' -фазы) и эвтектические кристаллы фазы Al_2CaSi_2 . Фактически предложенная идея требует изучения алюминиевого угла ранее неизученной четверной системы Al-Cu-Ca-Si с целью выявления фазовых областей, обеспечивающих требуемый эффект

дисперсионного твердения при содержании меди 4-6 масс.%, характерной для большинства промышленных литьевых и деформируемых сплавов на базе Al-Cu системы.

В работе [406] для исследований были выбраны и подготовлены несколько модельных сплавов системы Al-Cu-Ca-Si, составы которых представлены в таблице 6.11. Сплавы получались путем литья в графитовую форму размером 10x20x180 мм. Скорость охлаждения в форме составляла около 10 К/с. Для получения относительно равновесной структуры при кристаллизации сплавы также получали в процессе медленной кристаллизации в камере печи со скоростью охлаждения около 0,02 К/с.

Таблица 6.11. Фактический химический состав экспериментальных сплавов и их показатель горячеломкости (ПГ) [406].

№	Обозначение	Содержание элементов, масс. %					ПГ, мм
		Al	Cu	Ca	Si	Fe	
1	Al-5Cu	Ост.	4,9	-	-	0,02	>16
2	Al-5Cu-4Si	Ост.	5,4	-	4,3	0,03	8
3	Al-5Cu-3Ca	Ост.	4,9	3,0	-	0,05	6
4	Al-5Cu-1,4Ca-0,8Si	Ост.	4,8	1,3	0,8	0,02	>16
5	Al-5Cu-1,4Ca-1,2Si	Ост.	5,1	1,3	1,0	0,03	16
6	Al-5Cu-1,4Ca-1,6Si	Ост.	5,0	1,3	1,6	0,03	16
7	Al-5Cu-1Ca-1,4Si	Ост.	4,8	1,0	1,4	0,04	16
8	Al-12Cu-7,5Ca-5Si	Ост.	11,5	6,4	3,5	0,01	-

Сплавы, полученные со скоростью охлаждения 10 К/с, далее подвергались гомогенизационному отжигу (сплавы №№ 1, 3-7) при 530 °C в течение 10 ч с последующей закалкой в воду при комнатной температуре (~23 °C). Сплав № 2 был отожжен при температуре 510 °C в течение 10 ч с последующей закалкой в воду. Закаленные образцы сплавов №№1-7 дополнительно подвергались старению при температуре 175 °C (448 K) с различной выдержкой.

Кроме того, для некоторых из экспериментальных сплавов, которые могут представлять интерес с точки зрения промышленного применения, была изучена склонность к горячеломкости по карандашной пробе. Результаты анализа также представлены в таблице 6.11.

6.3.1. Теоретический анализ фазовых равновесий.

Для облегчения предварительного анализа системы Al-Cu-Ca-Si с использованием программы Thermo-Calc и базы данных TTAL5 в работе [406] также был проведен термодинамический расчет проекции поверхности ликвидус (рис.6.24). Расчет выявляет присутствие трех интерметаллидных соединений Al_4Ca , Al_2Cu и Al_2Si_2Ca , находящиеся в равновесии с алюминием и одно нонвариантное эвтектическое превращение $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_2Cu + Al_2Si_2Ca$ в алюминиевом углу системы Al-5 масс.% Cu-Ca-Si.

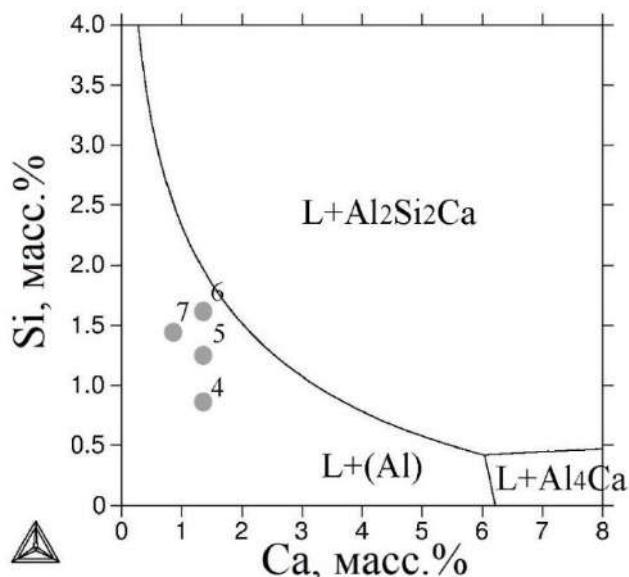


Рис. 6.24. Проекция поверхности ликвидус системы Al-5 мас.% Cu-Ca-Si. На диаграмме также отмечены составы некоторых из экспериментальных сплавов из таблицы 6.11 [406].

Термодинамический расчет проекции поверхности ликвидус в алюминиевом углу четверной системы при постоянном содержании меди 5 масс.% (рис.6.24) выявил простую эвтектическую структуру, образованную (Al) в равновесии с тремя хорошо известными соединениями: Al_2Si_2Ca , Al_4Ca и Al_2Cu [406]. Однако, как было показано выше, алюминиевый угол тройной системы Al-Ca-Cu содержит три соединения: $(Al,Cu)_4Ca$, $Al_{27}Ca_3Cu_7$ и Al_8CaCu_4 , присутствие которых не учитывается в существующих термодинамических базах данных. Как следует из предложенной структуры системы Al-Ca-Cu требуемая растворимость меди в (Al) (~5,0 масс.%) может быть достигнута для сплавов, относящихся к квазибинарному разрезу $(Al) + Al_8CaCu_4$ и к тройной области $(Al) + Al_8CaCu_4 + Al_2Cu$. Однако при промышленно применимом содержании меди в сплавах 4-7 масс.% доля кальция в этом случае должна составлять несколько десятых процента.

Таким образом, для получения необходимой растворимости меди в (Al) следует предотвратить образование указанных выше кальций- и медьсодержащих соединений. Политермический разрез системы Al-5 масс.%Cu-Ca-Si, построенный для суммарного содержания Ca и Si 2 масс.% (рис.6.25а), позволяет предположить, что при содержании Ca более 1 масс.% можно ожидать образования в процессе кристаллизации соединения Al₄Ca (хотя на самом деле возможно образование всех трех соединений (Al,Cu)₄Ca, Al₂₇Ca₃Cu₇ и Al₈CaCu₄). С другой стороны, при содержании Si выше 1-1,2 масс.% весь кальций должен быть связан в тройное соединение Al₂Si₂Ca [406]. Если образование соединений (Al,Cu)₄Ca, Al₂₇Ca₃Cu₇ и Al₈CaCu₄ неизбежно влечет за собой снижение растворимости меди в (Al), то полное связывание Ca с Al₂Si₂Ca может, напротив, гарантировать необходимое растворение меди в алюминии. Анализ совместного влияния кальция и кремния (рис. 6.25б) на фазовый состав с использованием расчетного изотермического разреза при 530 °C (температура близкая к температуре, традиционно используемая при термообработке сплавов на основе Al-Cu) показал, что искомая фазовая область (Al)+Al₂Cu+Al₂Si₂Ca достаточно широкая [406]. Экспериментальные сплавы №№ 6 и 7 относятся к этой области, и, следовательно, для них можно ожидать требуемого эффекта дисперсионного твердения, в то время как для сплавов №№ 5 и 4, относящихся к фазовой области (Al)+Al₄Ca+Al₂Cu+Al₂Si₂Ca, существует риск того, что могут образовываться нежелательные соединения, содержащие Ca и Cu.

6.3.2 Анализ микроструктуры экспериментальных сплавов Al-5Cu-Ca-Si.

Для экспериментальных исследований структуры, фазового состава и эффекта дисперсионного твердения в работе [406] использовались четвертичные модельные сплавы Al-5Cu-Ca-Si (таблица 6.11) с содержанием меди ~5 % и суммарным содержанием Ca и Si до 3 масс.%. Объектами сравнения для оценки влияния четвертого компонента служили тройные сплавы Al-5Cu-4Si и Al-5Cu-3Ca. Сплавы изучались в двух исходных состояниях:

- после ускоренной кристаллизации с последующим высокотемпературным гомогенизирующими отжигом, приводящим к образованию около равновесной структуры;
- после медленной кристаллизации, способствующей формированию на начальных этапах кристаллизации около равновесного фазового состава с крупнозернистой структурой, позволяющей более точно проводить анализ состава кристаллов с использованием метода МРСА.

Тройной сплав Al-5Cu-3Ca имеет типичную доэвтектическую структуру (рис.6.26а), подробно описанную ранее [393]. Хорошо видно, что эвтектика состоит из двух типов кристаллов: первые - светлые на вид, вторые - более темные и компактные кристаллы. Оба

типа кристаллов склонны к фрагментации и сфероидизации при высокотемпературном отжиге. Для крупных светлых кристаллов МРСА выявил состав, который можно интерпретировать (с учетом ошибки измерения из-за малого размера кристаллов) как соединение $Al_{27}Ca_3Cu_7$ (таблица 6.12) [406]. Более темные кристаллы слишком дисперсны даже для такого полуколичественного анализа. Однако после медленного охлаждения (рис.6.26б) кристаллы становятся достаточно крупными для более точного анализа. Как и следовало ожидать, светлые кристаллы прекрасно соответствуют фазе $Al_{27}Ca_3Cu_7$, а более темные – фазе $(Al,Cu)_4Ca$ (таблица 6.12) [393]. Растворимость меди в (Al) после гомогенизационного отжига низкая и составляет около 1,2 масс.% [402].

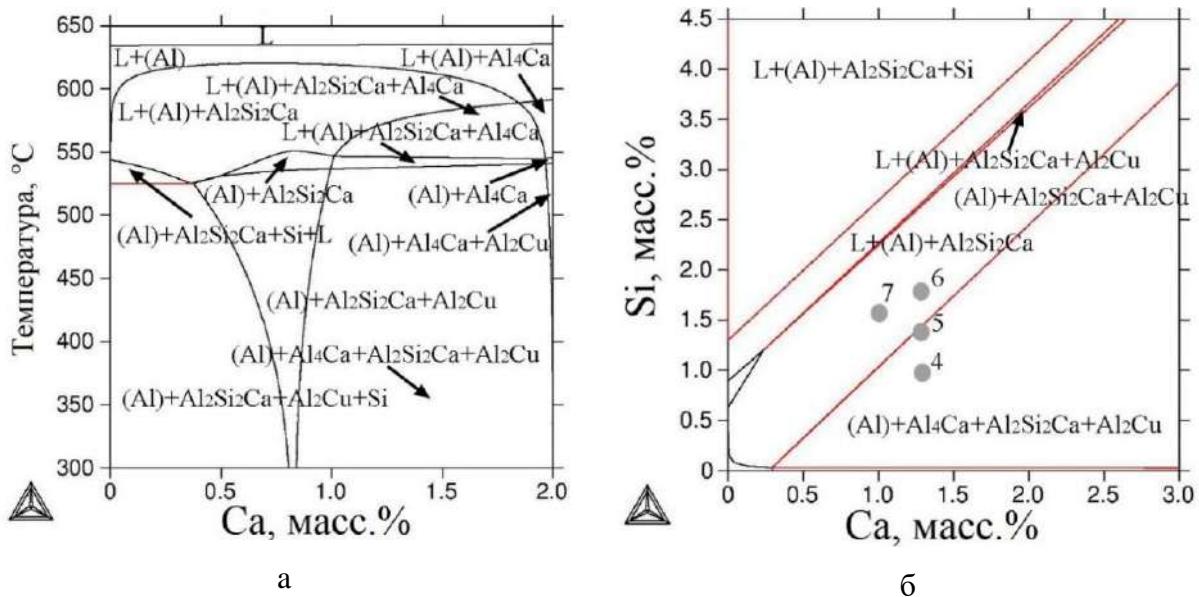


Рис. 6.25. а) Политермический разрез системы Al-Cu-Ca-Si при 93 масс. % Al, 5 масс. % Cu при общем содержании Ca и Si 2 масс. % и б) изотермический разрез Al-5 % Cu-Ca-Si системы при 530 °C. Кружками отмечены составы некоторых экспериментальных сплавов, представленных в таблице 6.10 [406].

Уменьшение содержания кальция в два раза и добавление 0,8 масс.% Si в четверичной сплав Al-5Cu-1,4Ca-0,8Si приводят к образованию доэвтектической структуры, в целом аналогичной тройному сплаву (рис. 6.26в) [406]. Можно видеть формирование первообразных эвтектических колоний, которые при больших увеличениях оказываются состоящими из коротких стержнеобразных ярких и серых кристаллов, склонных к фрагментации при высокотемпературном отжиге. Растворимость меди в (Al) заметно увеличилась до 2,3 масс.% (таблица 6.12), что, однако, еще недостаточно для получения высокого упрочнения при старении. После медленной кристаллизации структура становится значительно грубее (рис. 6.26г), и внутри эвтектики можно наблюдать

образование длинных пластинчатых кристаллов. По данным атомного картирования (рис.6.26г) эти длинные кристаллы одновременно насыщены кальцием, медью и кремнием [402]. Некоторые эвтектические колонии сохранили исходную тонкую внутреннюю структуру и, согласно атомному картированию, состоят в основном из кальция и меди. Количественный спектральный анализ показал, что растворимость меди в (Al) такая же, как и после высокотемпературного отжига сплава, полученного при более высокой скорости кристаллизации (таблица 6.12). Последнее обстоятельство означает, что фазовое равновесие, достигаемое при медленной кристаллизации, достаточно близко к равновесному состоянию. Спектральный анализ отдельных кристаллов выявил наличие тройного соединения Al_8CaCu_4 , состав которого соответствует описанному ранее [389]. Однако наряду с тройной фазой в работе [406] было обнаружено и ранее не описанное четверное соединение с гипотетической формулой $Al_2CaSiCu$. Как будет показано далее, фаза $Al_2CaSiCu$ является стехиометрическим соединением с примерно равным содержанием Ca, Cu и Si.

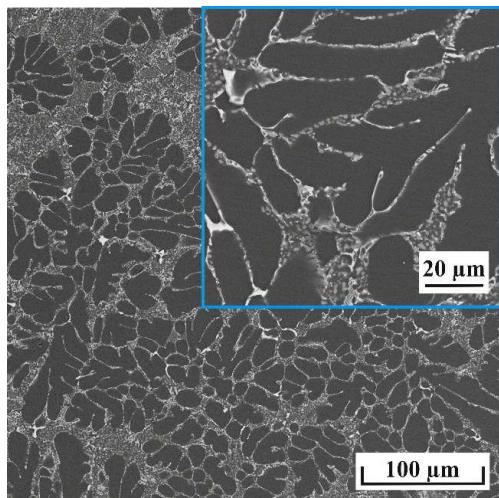
Таблица 6.12. Химический состав фаз, обнаруженных в сплавах, полученных при различных скоростях охлаждения (Vs) в интервале кристаллизации [406].

Сплав	Vs, K/c	Химический состав, ат.-% /масс.-%				Идентификац ия фазы
		Al	Ca	Cu	Si	
Al-5Cu-3Ca	10	Ост.	-	0,52/1,2	-	(Al)
		Ост.	6,0	16,5	-	$Al_27Ca_3Cu_7$
	0,02	Ост.	-	0,57/1,38	-	(Al)
		Ост.	8,1	19,0	-	$Al_27Ca_3Cu_7$
		Ост.	19,6	7,9	-	$(Al,Cu)_4Ca$
		Ост.	-	0,98/2,30	<0,01	(Al)
Al-5Cu-1,4Ca-0,8Si	10	Ост.	-	1,0/2,37	-	(Al)
		Ост.	7,73	32,0	-	Al_8CaCu_4
	0,02	Ост.	20,0	18,3	18,3	$Al_2CaSiCu$
		Ост.	-	1,6/3,7	<0,01	(Al)
Al-5Cu-1,4Ca-1,2Si	10	Ост.	5,05	22,83	-	Al_8CaCu_4
		Ост.	9,3	10,3	10,5	$Al_2CaSiCu$
		Ост.	-	1,6/3,7	-	(Al)
	0,02	Ост.	18,0	-	32,0	Al_2Si_2Ca
		Ост.	19,3	18,4	19,8	$Al_2CaSiCu$
		Ост.	-	-	-	

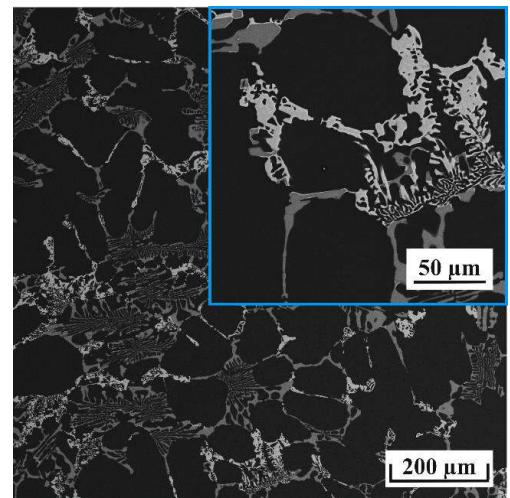
		Ост.	-	30,0	-	Al ₂ Cu
Al-5Cu-1,4Ca-1,6Si	10	Ост.	-	1,7/3,93	0,09/0,09	(Al)
		Ост.	5,7	24,4	-	Al ₈ CaCu ₄
		Ост.	19,5	-	37,0	Al ₂ Si ₂ Ca
		Ост.	10,5	11,1	12,8	Al ₂ CaSiCu
	0,02	Ост.	-	1,78/4,1	0,14/0,14	(Al)
		Ост.	-	30,0	-	Al ₂ Cu
		Ост.	17,3	-	36,02	Al ₂ Si ₂ Ca
		Ост.	19,7	18,2	19,6	Al ₂ CaSiCu
Al-5Cu-1Ca-1,4Si	10	Ост.	-	2,0/4,61	0,07/0,07	(Al)
	0,02	Ост.	-	2,1/4,72	0,07/0,07	(Al)
		Ост.	-	30,0	-	Al ₂ Cu
		Ост.	19,1	-	38,0	Al ₂ Si ₂ Ca
		Ост.	19,4	18,1	19,5	Al ₂ CaSiCu
Al-5Cu-4Si	10	Ост.	/4,0	-	/0,81	(Al)
	0,02	Ост.	/1,9	-	/0,75	(Al)
Al-12Cu-5Si-7,5Ca	10	Ост.	-	/2,4	/0,1	(Al)
		Ост.	20,1	-	37,9	Al ₂ Si ₂ Ca
		Ост.	19,8	15,5	18,2	Al ₂ CaSiCu
	0,02	Ост.	-	/2,57	-	(Al)
		Ост.	7,67	32,8	-	Al ₈ CaCu ₄
		Ост.	20,6	17,1	18,1	Al ₂ CaSiCu

Дальнейшее увеличение содержания кремния привело к образованию эвтектических колоний в сплаве Al-5Cu-1,4Ca-1,2Si, структура которых заметно отличается от структуры ранее описанных сплавов (рис.6.26д). Эвтектические колонии значительно тоньше и состоят из удлиненных серых кристаллов, претерпевающих частичную фрагментацию при высокотемпературном отжиге. Согласно атомному картированию (рис.6.26е), произведенному в работе [406], эти кристаллы одновременно насыщены кальцием и кремнием, тогда как медь распределена более равномерно. Анализ отдельных кристаллов выявил в структуре следы соединений Al₈CaCu₄ и Al₂CaSiCu (таблица 6.12). Атомное картирование крупных кристаллов, образовавшихся при медленной кристаллизации (рис. 6.26ж, з), выявило наличие кристаллов, насыщенных кальцием и кремнием, тогда как другие кристаллы были насыщены исключительно медью. Растворимость меди в (Al)

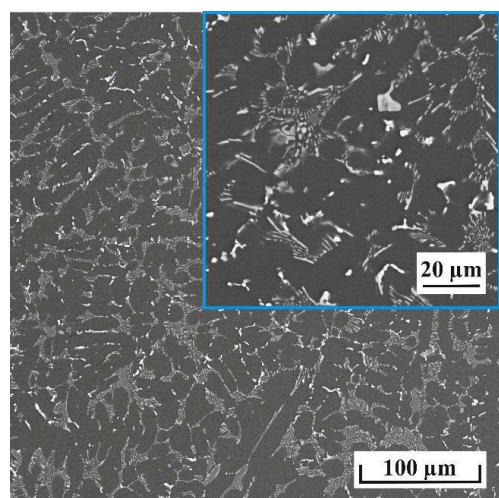
аналогична той, которая наблюдается после отжига. Составы крупных отдельных кристаллов были измерены с хорошей точностью. Полученные данные четко выявили наличие трех соединений: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}$, Al_2CaSiCu и Al_2Cu (таблица 6.12).



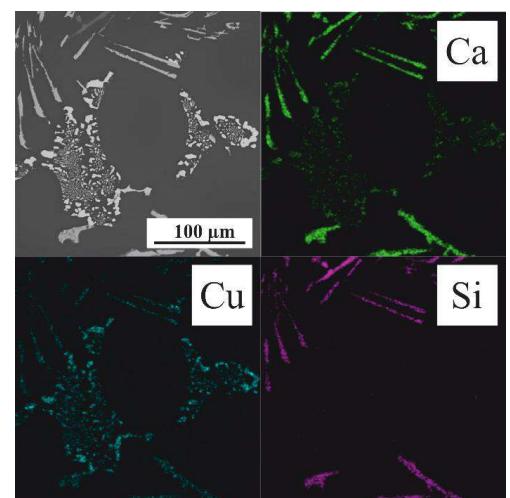
а



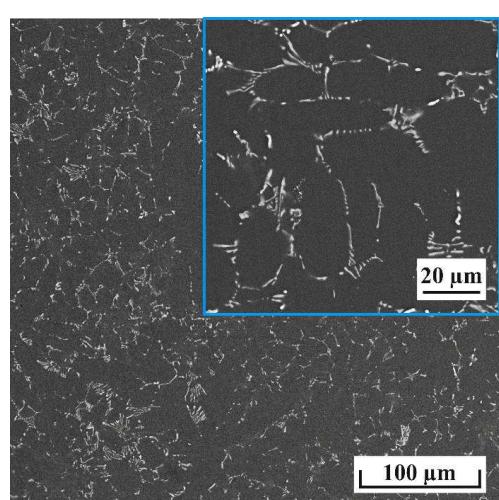
б



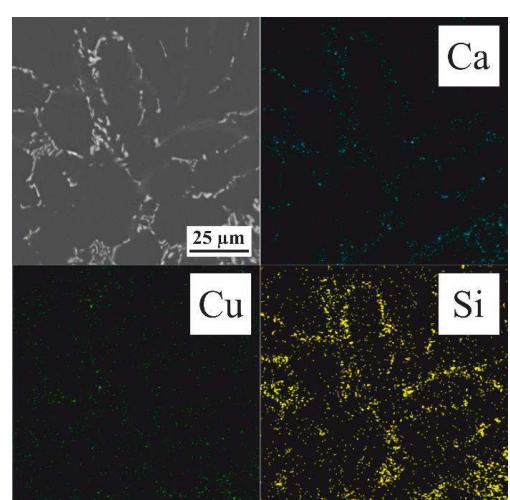
в



г



д



е

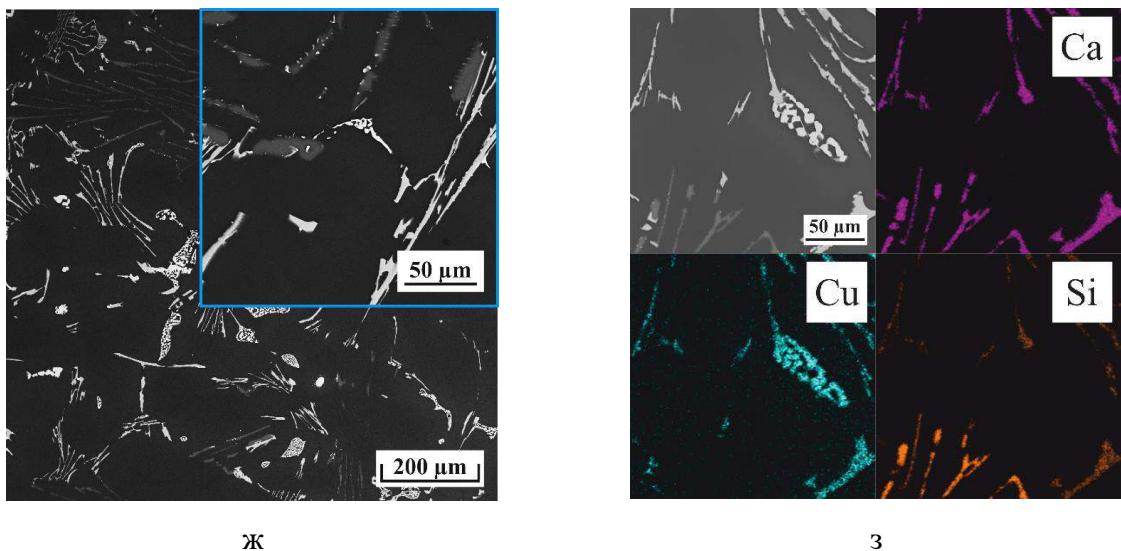
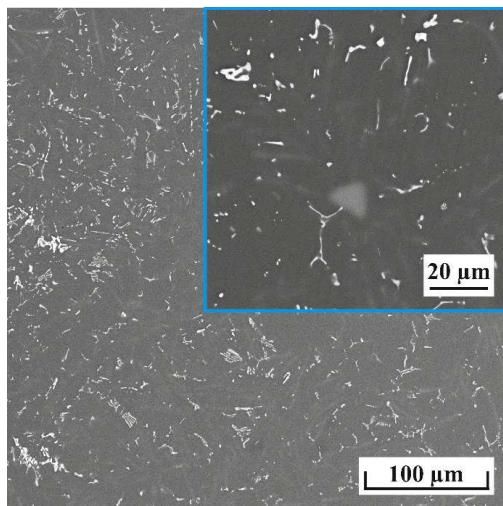


Рис.6.26. СЭМ микроструктура сплавов: (а, б) Al-5Cu-3Ca, (в, г) Al-5Cu-1,4Ca-0,8Si, (д, е, ж, з) Al-5Cu-1,4Ca-1,2Si для скорости охлаждения (а, в, д, е) 10 К/с с последующим отжигом при 530 °С в течение 10 ч и (б, г, ж, з) 0,02 К/с [406].

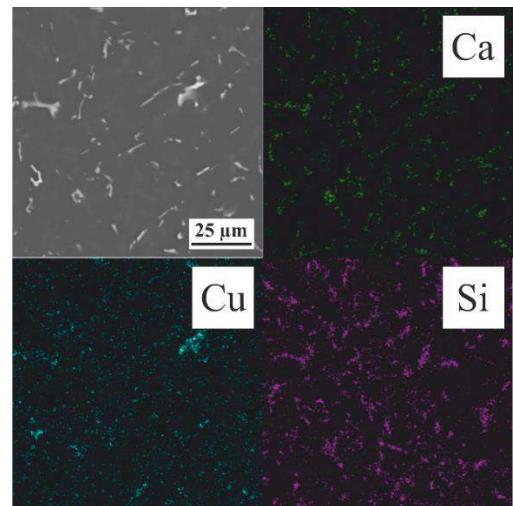
Увеличение содержания кремния в сплаве Al-5Cu-1,4Ca-1,6Si свыше содержания кальция привело к образованию эвтектической структуры, отличающейся от описанных выше наличием большого количества малоконтрастных серых пластинчатых кристаллов. (рис.6.27а, б). Также наблюдались отдельные первичные кристаллы с ограненной структурой (рис.6.27а). Поэтому этот сплав можно отнести к заэвтектическим. Согласно атомному картированию (рис.6.27б), указанные кристаллы одновременно насыщены Ca и Si [406]. МРСА подтвердил принадлежность малоконтрастных серых кристаллов к фазе Al_2Si_2Ca . Кроме того, наблюдается присутствие небольшого количества фаз Al_8CaCu_4 и $Al_2CaSiCu$ (таблица 6.12). Растворимость меди в (Al) достаточно высокая и значительно выше по сравнению с описанными выше сплавами. Медленно закристаллизованная структура (рис.6.27в,г) в целом аналогична структуре сплава Al-5Cu-1,4Ca-1,2Si и состоит из тех же компонент. В частности, методом МРСА в работе [406] обнаружено присутствие следующих соединений Al_2Si_2Ca , $Al_2CaSiCu$ и Al_2Cu (таблица 6.12).

Уменьшение концентрации кальция в сплаве Al-5Cu-1Ca-1,4Si способствует образованию эвтектической структуры с редкими и дисперсными яркими кристаллами (в основном принадлежащими фазе Al_8CaCu_4) и большого количества упомянутых выше малоконтрастных серых пластинчатых кристаллов (рис.6.27д, е) [406]. Последние по данным МРСА относятся фазе Al_2Si_2Ca . Растворимость меди достаточно высокая, практически такая же, как в бинарном сплаве Al-5Cu после аналогичной термообработки

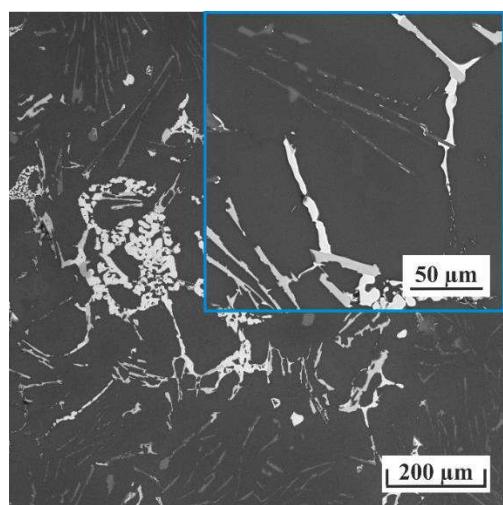
(таблица 6.12). Медленно закристаллизованная структуру сплава имеет такой же вид (рис.6.27ж, з), что и для вышеупомянутых сплавов и содержит те же фазы (таблица 6.12).



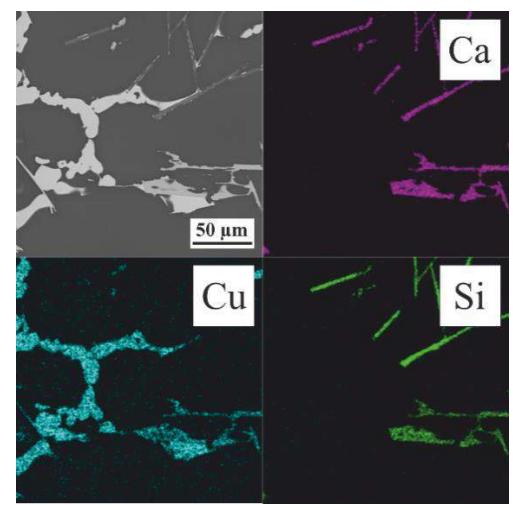
а



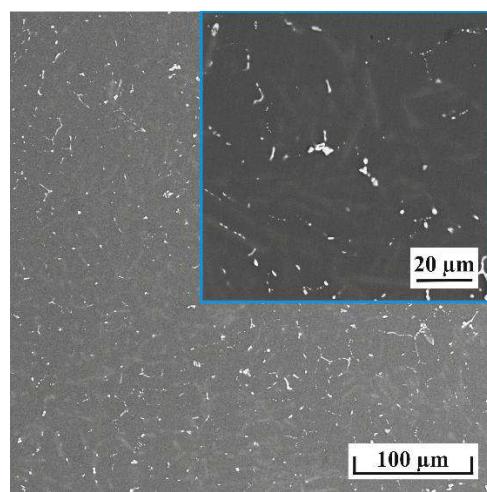
б



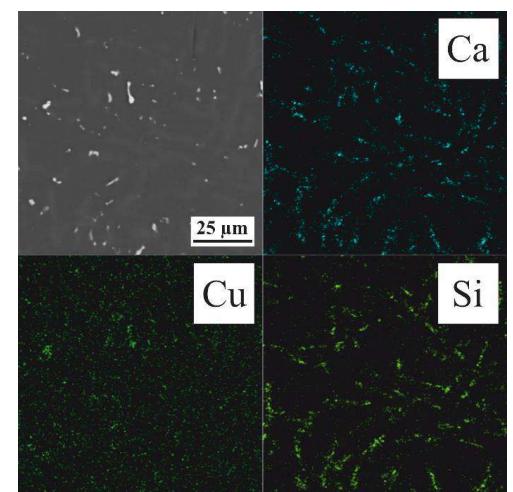
в



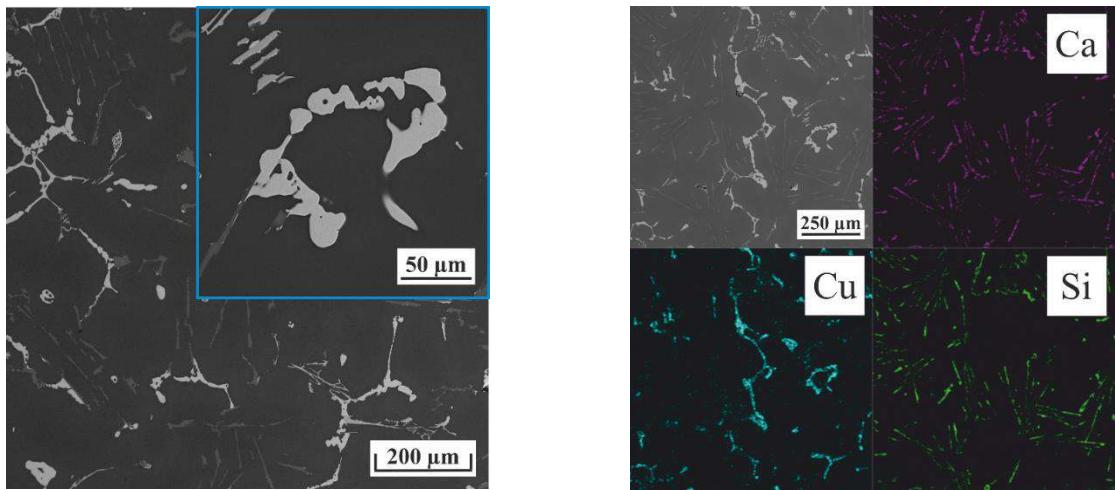
г



д



е



ж

з

Рис. 6.27. СЭМ микроструктура сплавов: (а, б, в, г) Al-5Cu-1,4Ca-1,6Si, (д, е, ж, з) Al-5Cu-1Ca-1,4Si для скоростей охлаждения (а, б, д, е) 10 К/с с последующим отжигом при 530 °С в течение 10 ч и (в, г, ж, з) 0,02 К/с [406].

6.3.3. Анализ структуры и физико-механических свойств нового соединения $Al_2CaSiCu$.

В работе [406] были проведены дополнительные рентгеноструктурные исследования с целью определения кристаллической структуры нового соединения $Al_2CaSiCu$. Для этой цели был приготовлен сплав Al-12Cu-5Si-7,5Ca с высокой долей данного соединения. СЭМ-структура сплава представлена на рис.6.28, а результаты спектрального анализа обнаруженных кристаллов - в таблице 6.12. Отчетливо видно наличие двух типов первичных кристаллов (рис.6.28а), различающихся морфологией и контрастностью. Более вытянутые пластинчатые яркие кристаллы насыщены одновременно Ca, Cu и Si (рис.6.28а), тогда как кристаллы второго типа серые на вид и одновременно насыщены Ca и Si. Анализ химического состава методом МРСА прекрасно подтвердил, что кристаллы первого типа соответствуют фазе $Al_2CaSiCu$, а второго типа - Al_2Si_2Ca (таблица 6.12). После медленной кристаллизации можно наблюдать наличие грубых первичных кристаллов (рис.6.28б), также соответствующих фазе $Al_2CaSiCu$. Их крупнозернистая структура позволила с высокой точностью измерить химический состав (таблица 6.12).

Благодаря достаточно высокой доле фазы $Al_2CaSiCu$ в структуре сплава Al-12Cu-5Si-7,5Ca в работе [406] удалось успешно интерпретировать рентгенограммы (рис.6.29) и получить данные о кристаллической решетки нового соединения (таблица 6.13). Согласно полученным данным тип кристаллической решетки фазы $Al_2CaSiCu$ аналогичен фазам типа Al_4Ca . В таблице 6.13 также обобщены ранее полученные данные о структуре кристаллической решетки и некоторых свойствах различных фаз на основе Al_4Ca . Видно,

что все фазы имеют тетрагональную структуру I4/mmm и символ Пирсона tI10. Однако параметры их решетки существенно различаются. Так, образование твердого раствора на базе соединения $(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}$ с растворимостью меди, достигающей 10 %, приводит к заметному уменьшению атомного объема примерно на 6 % по сравнению с фазой Al_4Ca . Введение тяжелых атомов меди в сочетании с уменьшением атомного объема увеличивает плотность соединения с 2,22 г/см³ для бинарной фазы Al_4Ca до 2,61 г/см³ для $(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}$. Растворимость La в $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})$ достигает 3,7 ат.%, при этом уменьшение атомного объема менее существенно, всего 1,5 %, тогда как из-за большого атомного веса La плотность $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})$ примерно равна плотности фазы $(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}$. Параметры решетки и атомный объем фазы Al_2CaSiCu существенно меньше, чем у описанных выше фаз. Другими отличиями четверного соединения являются значительно более высокая плотность и микротвердость. Фактически новую фазу теоретически можно описать либо как фазу стехиометрического состава Al_2CaSiCu , либо как твердый раствор на основе $(\text{Al},\text{Cu},\text{Si})_4\text{Ca}$. Однако поскольку промежуточного состава фазы $(\text{Al},\text{Cu},\text{Si})_4\text{Ca}$ в структурах изучаемых сплавов обнаружено не было, при этом наблюдается существенное отличие в структуре и свойствах по сравнению с базовой фазой Al_4Ca , новое соединение было принято решение идентифицировать как стехиометрическое соединение Al_2CaSiCu .

Таблица 6.13. Физико-механические свойства фаз типа Al_4Ca [406].

Обозначение	Химический состав, ат.%					Кристалл. решетка (Тетра. I4/mmm, символ Пирсона: tI10)	Атомный объем, 10 ⁻² нм ³	Плотн., г/см ³	HV
	Al	Ca	Cu	Si	La				
Al_4Ca [105, 320]	Ост. $\pm 0,2$	20 $\pm 0,2$	-	-	-	$a = 4,37 \text{ \AA};$ $c = 11,28 \text{ \AA}$	2,156 (0)	2,22	180
$(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}$ [372, 376]	Ост. $\pm 0,2$	20,0 $\pm 0,2$	8,0 $\pm 0,2$	-	-	$a = 4,22 \text{ \AA};$ $c = 11,37 \text{ \AA}$	2,026 (6)	2,61	270
$\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})$ [320, 351]	Ост. $\pm 0,2$	16,3 $\pm 0,2$	-	-	3,7 $\pm 0,2$	$a = 4,37 \text{ \AA};$ $c = 11,13 \text{ \AA}$	2,125 (1,4)	2,59	152
Al_2CaSiCu or $(\text{Al},\text{Cu},\text{Si})_4\text{Ca}$	Ост. $\pm 0,5$	20,0 $\pm 0,5$	18,3 $\pm 0,5$	18,3 $\pm 0,5$	-	$a = 4,04 \text{ \AA};$ $c = 11,00 \text{ \AA}$	1,795 (16,7)	3,36	335

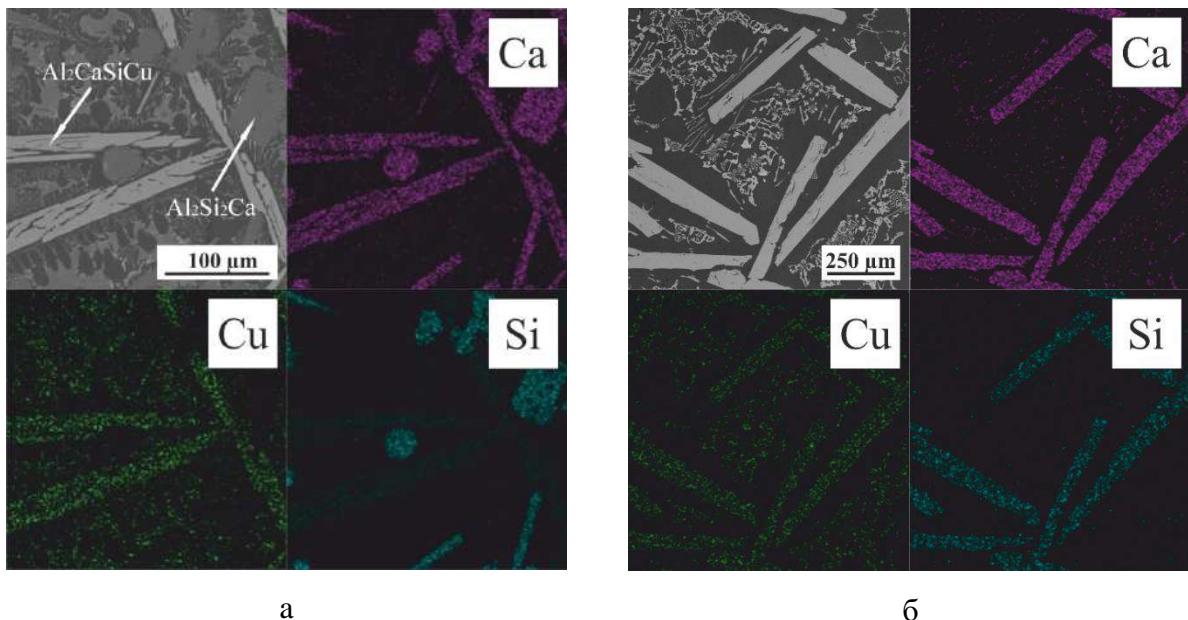


Рис. 6.28. СЭМ-микроструктура сплава Al-12Cu-7,5Ca-5Si для скоростей охлаждения а) 10 К/с и б) 0,02 К/с [406].

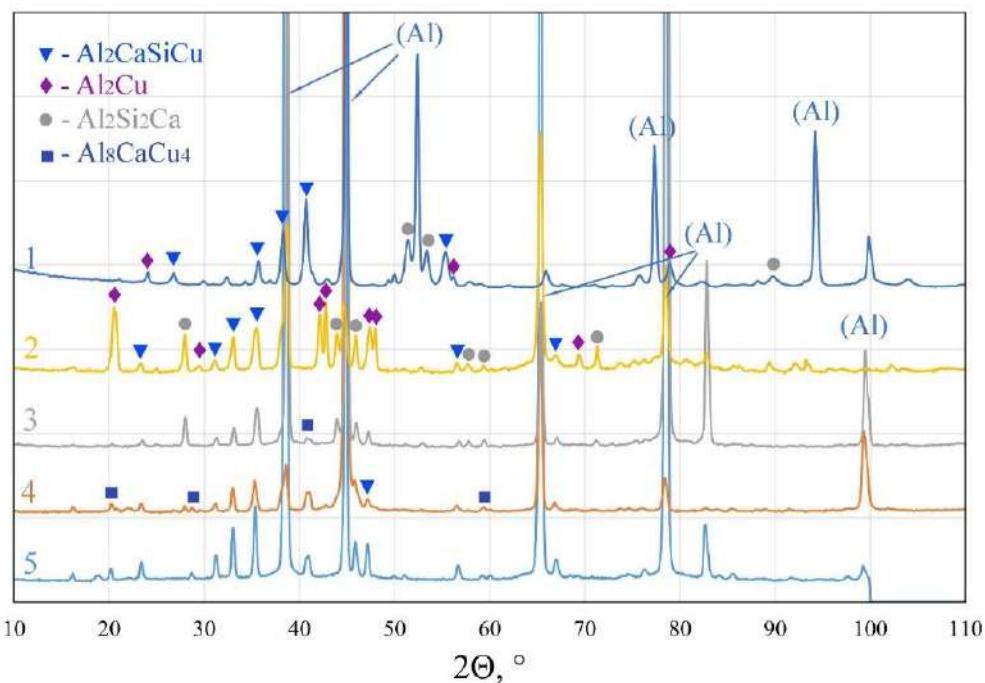


Рис. 6.29. Рентгенограммы сплавов Al-12Cu-5Si-7,5Ca (1), Al-5Cu-1,4Ca-1,6Si (2, 3) и Al-5Cu-1,4Ca-0,8Si (4, 5). Сплавы исследовали после ускоренной кристаллизации (скорость охлаждения ~ 10 К/с) с последующим высокотемпературным гомогенизационным отжигом (для 3 и 5) и после медленного охлаждения (со скоростью $\sim 0,02$ К/с) при кристаллизации (для 2 и 4). Сплав Al-12Cu-5Si-7,5Ca анализировали в литом состоянии (после ускоренного охлаждения ~ 10 К/с) с использованием CoК α -излучения, остальные образцы анализировали с использованием CuК α -излучения [406].

Идентификация кристаллической структуры новой фазы, произведенной в работе [406], позволила использовать РФА (рис.6.29) для более точного анализа фазового состава рассмотренных выше сплавов. Для анализа были выбраны два сплава: Al-5Cu-1,4Ca-0,8Si и Al-5Cu-1,4Ca-1,6Si с преобладающим содержанием кальция для первого и кремния для второго. Сплавы исследовали в двух состояниях: первое получали при кристаллизации со скоростью охлаждения 10 К/с с последующим гомогенизационным отжигом и закалкой; второй – при медленном охлаждении (~0,02 К/с) в процессе кристаллизации. В целом полученные данные РФА хорошо согласуются с данными МРСА (таблица 6.12). Для сплава Al-5Cu-1,4Ca-0,8Si в обоих состояниях установлено, что в структуре преобладают следующие вторые фазы Al_8CaCu_4 и $Al_2CaSiCu$. Данные для сплава Al-5Cu-1,4Ca-1,6Si подтвердили, что основными вторыми фазами в обоих состояниях являются Al_2Si_2Ca и $Al_2CaSiCu$ [406]. В состоянии, полученном при кристаллизации со скоростью 10 К/с, сплав дополнитель но содержит следы фазы Al_8CaCu_4 (что также хорошо согласуется с данными таблицы 6.12), появление которых можно объяснить некоторым варьированием химического состава фазы $Al_2CaSiCu$ в зависимости от скорости охлаждения при кристаллизации (таблица 6.12).

6.3.4. Распределение фазовых областей в твердом состоянии для алюминиевого угла четвертичной системы Al-Cu-Ca-Si.

На основе экспериментальных данных в работе [406] предложена модель распределения фазовых областей в твердом состоянии. Полученных данных недостаточно, чтобы предположить строение проекции поверхности ликвидус. Однако, поскольку следов перитектических превращений не обнаружено, для алюминиевого угла этой системы было принято эвтектическое строение. В пользу этой гипотезы свидетельствует и строение фазовых диаграмм тройных систем Al-Cu-Si [164], Al-Cu-Ca [393] и Al-Ca-Si [105]. Следует отметить, что область диаграммы с высоким содержанием кальция, для которого характерно наличие соединения $(Al,Cu)_4Ca$, является лишь предположением, и для подтверждения предложенного строения требуется проведение дополнительных комплексных исследований. С другой стороны, расположение фазовых областей с высоким содержанием Cu и Si, для которых характерно присутствие фазы Al_2Cu , следует непосредственно из результатов работ, подробно описанных в [406]. Согласно предложенному строению (рис.6.30), три четырехфазные области: $(Al)+Al_2Cu+Al_2Si_2Ca+Si$, $(Al)+Al_2Cu+Al_2Si_2Ca+T(Al_2CaSiCu)$ и $(Al)+Al_2Cu+Al_8CaCu_4+T$, образующиеся в результате соответствующих нонвариантных эвтектических превращений, перечисленных в таблице

6.14, присутствуют в этой области диаграммы. Кроме того, следует отметить три квазитройных эвтектических разреза: $(Al)+Al_2Cu+Al_2Si_2Ca$, $(Al)+Al_2Cu+T$ и $(Al)+Al_2Si_2Ca+T$, характеризующихся достаточно высокой растворимостью меди в алюминии для получения заметного эффекта дисперсионного твердения при старении.

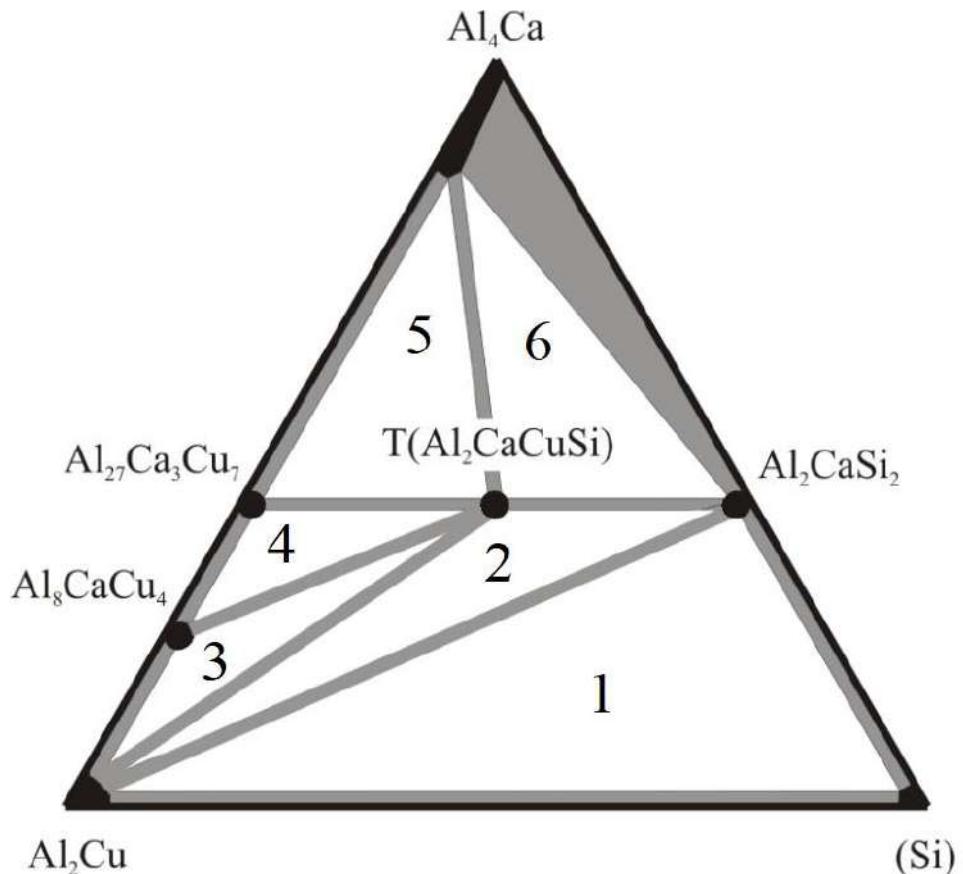


Рис. 6.30. Предложенное распределение фазовых областей в твердом состоянии для алюминиевого угла четвертичной системы Al-Cu-Ca-Si. Цифрами обозначены следующие фазовые области: 1 – $(Al)+Al_2Cu+Al_2CaSi_2+(Si)$, 2 – $(Al)+Al_2Cu+Al_2CaSi_2+T(Al_2CaCuSi)$, 3 – $(Al)+Al_2Cu+Al_8CaCu_4+T(Al_2CaCuSi)$, 4 – $(Al)+Al_{27}Ca_3Cu_7+Al_8CaCu_4+T(Al_2CaCuSi)$, 5 – $(Al)+Al_{27}Ca_3Cu_7+(Al,Cu)_4Ca+T(Al_2CaCuSi)$, 6 – $(Al)+Al_2CaSi_2+(Al,Cu)_4Ca+T(Al_2CaCuSi)$ [406].

Таблица 6.14. Температуры некоторых эвтектических фазовых превращений в системах Al–Cu–X [406].

Данная работа.	$T_E, ^\circ C$
$L \rightarrow (Al)+Al_2Cu+Al_2Si_2Ca+Si$?
$L \rightarrow (Al)+Al_2Cu+Al_2Si_2Ca+T$	540
$L \rightarrow (Al)+Al_2Cu+Al_8CaCu_4+T$	541

Литературные данные.	
$L \rightarrow (Al) + Al_2Cu$ [106]	548
$L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Si$ [168]	525
$L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Al_8CaCu_4$ [393]	544
$L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Al_7Cu_4Ni$ [168]	546
$L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Al_7FeCu_2$ [168]	542
$L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Al_8Cu_4Ce$ [187]	541
$L \rightarrow (Al) + Al_8CaCu_4$ [393]	596

Гомогенизированные сплавы, относящиеся к разным фазовым областям, в работе [406] были подвергнуты ДСК для более детального анализа фазовых превращений (рис.6.31). По данным структурного анализа, сплав Al-5Cu-1,4Ca-1,2Si содержит два интреметаллидных соединения Al_8CaCu_4 и $Al_2CaSiCu$, т.е. он должен относиться к квазитройному эвтектическому сечению $(Al) + Al_8CaCu_4 + T$ (рис.6.30). Кривая нагрева (рис. 6.31б) выявляет температуру плавления ~ 592 $^{\circ}C$, которая соответствует температуре плавления эвтектики $L \rightarrow (Al) + Al_8CaCu_4 + T$. Сплав имеет доэвтектическую структуру (рис.6.26д), поэтому первый пик (точка P1), наблюдаемый на кривой охлаждения (рис.6.31а), соответствует образованию первичных кристаллов алюминиевого твердого раствора. Второй перегиб (точка P2) соответствует бинарному фазовому превращению либо $L \rightarrow (Al) + Al_8CaCu_4$, либо $L \rightarrow (Al) + T$ (вероятнее, второму с учетом соотношения Ca/Si в сплаве). Третий пик или точка перегиба (точка P3) соответствует упомянутому выше тройному фазовому превращению $L \rightarrow (Al) + Al_8CaCu_4 + T$, которое должно быть финальным для сплавов этого квазитройного эвтектического сечения при равновесии. Однако в реальных условиях кристаллизация протекает неравновесно, поэтому можно наблюдать наличие четвертого низкотемпературного пика или точки перегиба (точка P4). Наличие этого пика свидетельствует о том, что неравновесная кристаллизация сплава фактически завершается в четырёхфазной области $(Al) + Al_2Cu + Al_8CaCu_4 + T$ (рис.6.30), формирующейся в результате протекания нонвариантной четверной эвтектической реакции $L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Al_8CaCu_4 + T$. Поскольку при кристаллизации все фазовые превращения происходят с некоторым переохлаждением, для более точного определения температуры нонвариантного превращения образец после кристаллизации был повторно нагрет. По полученной кривой повторного нагрева (рис. 6.31б) температура превращения $L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Al_8CaCu_4 + T$ оценена примерно в 541 $^{\circ}C$ (таблица 6.14) [406].

Согласно структурному анализу (рис.6.27а) и данным РФА (рис.6.29), сплав Al-5Cu-1,4Ca-1,6Si содержит два соединения: Al_2Si_2Ca и T . Таким образом, данный сплав относится

к другому квазитройному эвтектическому сечению, т. е. $(\text{Al})+\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}+\text{T}$ (рис.6.30). Кривая нагрева ДСК (рис.6.31б) показывает, что температура плавления эвтектического превращения $\text{L}\rightarrow(\text{Al})+\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}+\text{T}$ составляет ~ 570 $^{\circ}\text{C}$ [406]. На кривой охлаждения имеется первый небольшой пик (точка P1), соответствующий образованию первичных кристаллов фазы $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}$ (рис.6.27а). За ним следует наиболее сильный пик (точка P2), соответствующий бинарному эвтектическому превращению $\text{L}\rightarrow(\text{Al})+\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}$, и слабый пик (точка P3), соответствующий тройному эвтектическому превращению $\text{L}\rightarrow(\text{Al})+\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}+\text{T}$. В равновесии последнее превращение должно быть финальным. Однако неравновесная кристаллизация приводит к появлению еще одного слабого низкотемпературного пика (точка P4), связанного с нонвариантным эвтектическим фазовым превращением $\text{L}\rightarrow(\text{Al})+\text{Al}_2\text{Cu}+\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}+\text{T}$. Сплав также подвергался повторному нагреву, что позволило оценить температуру данного эвтектического превращения около 540 $^{\circ}\text{C}$ (таблица 6.14) [406].

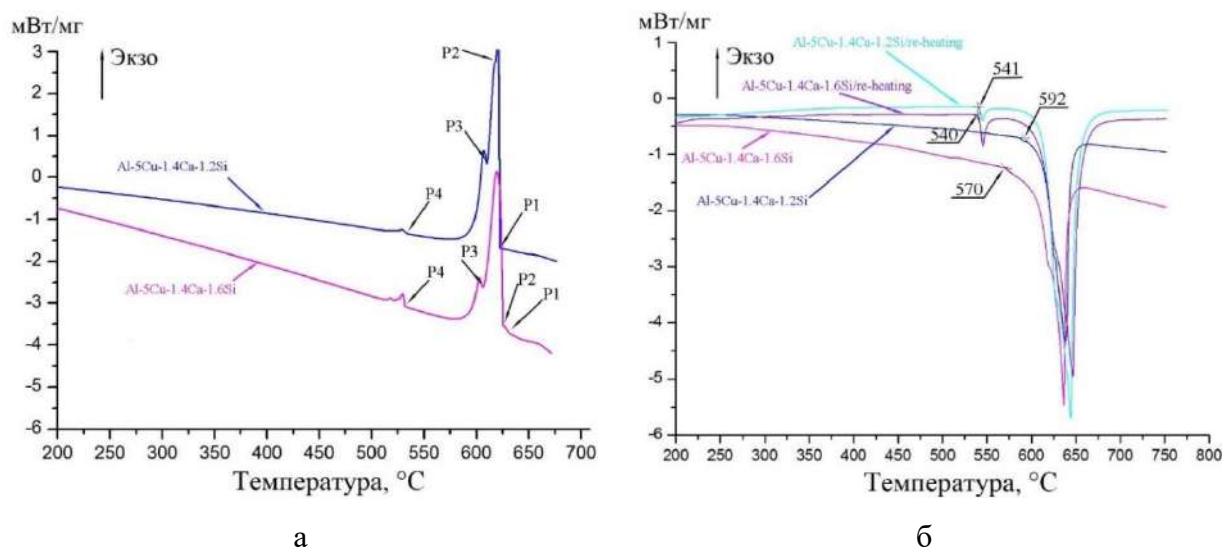


Рис. 6.31. (а) ДСК кривые охлаждения и (б) нагрева сплавов $\text{Al}-5\text{Cu}-1,4\text{Ca}-1,2\text{Si}$ и $\text{Al}-5\text{Cu}-1,4\text{Ca}-1,6\text{Si}$. Первоначально сплавы, предварительно отожженные при 530 $^{\circ}\text{C}$ в течение 10 ч, нагревали до плавления для получения кривых нагрева. После плавления сплавы охлаждали для получения кривых охлаждения. После кристаллизации при охлаждении сплавы повторно нагревали (re-heating) до плавления для получения кривых повторного нагрева [406].

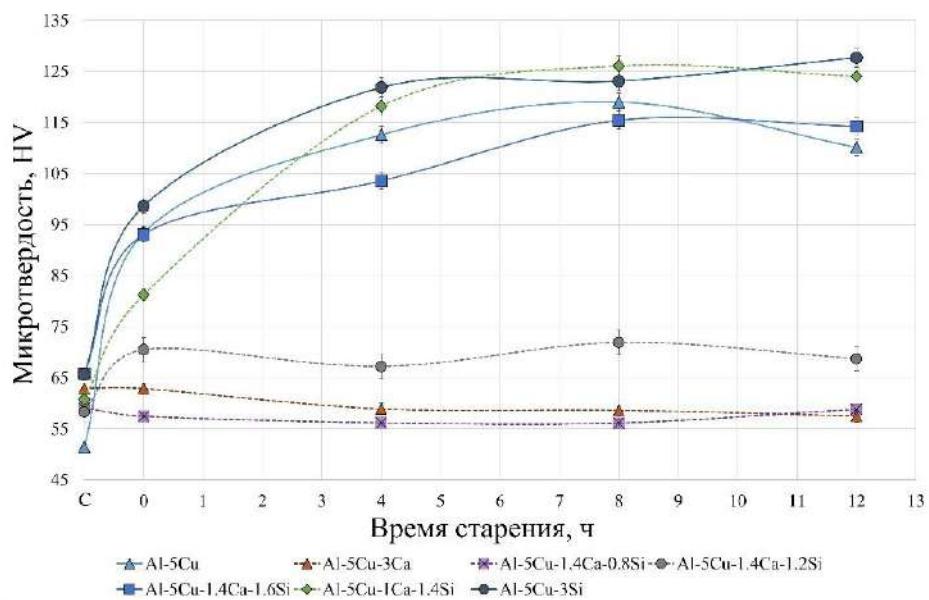
Как отмечалось выше, для полной идентификации структуры диаграммы необходимы дополнительные исследования по определению концентрационных точек эвтектических фазовых превращений, а также выявлению и подтверждению температур основных фазовых превращений. Однако полученные в работе [406] данные позволяют

обоснованно прогнозировать фазовые превращения, которые могут иметь место в области концентраций новых сплавов системы Al-Cu-Ca-Si, допускающих проведение упрочняющей термической обработки. Сравнение температур фазовых превращений, полученных в работе [406], с температурами для других родственных систем (таблица 6.14), позволяет дополнительно подтвердить справедливость представленного выше анализа. Действительно, как показано в таблице 6.14, в родственных тройных системах Al-Ni-Cu, Al-Fe-Cu, Al-Ce-Cu и Al-Ca-Cu нонвариантные фазовые превращения с Al_2Cu происходят в интервале 541-544 °C [105, 164, 183, 393]. Переход к четверной эвтектической системе должен приводить к некоторому снижению температуры нонвариантных превращений, что хорошо подтверждается для превращений $L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Al_8CaCu_4 + T$ (541 °C) и $L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Al_2Si_2Ca + T$ (540 °C). Образование свободного кремния в ходе эвтектического превращения типа $L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Si$ [164] в тройной системе существенно снижает температуру превращения (с 548 °C для бинарной системы Al-Cu до 525 °C в тройной системе Al-Cu-Si). В соответствии с последним можно ожидать, что температура превращения $L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Al_2Si_2Ca + Si$ будет ниже 525 °C.

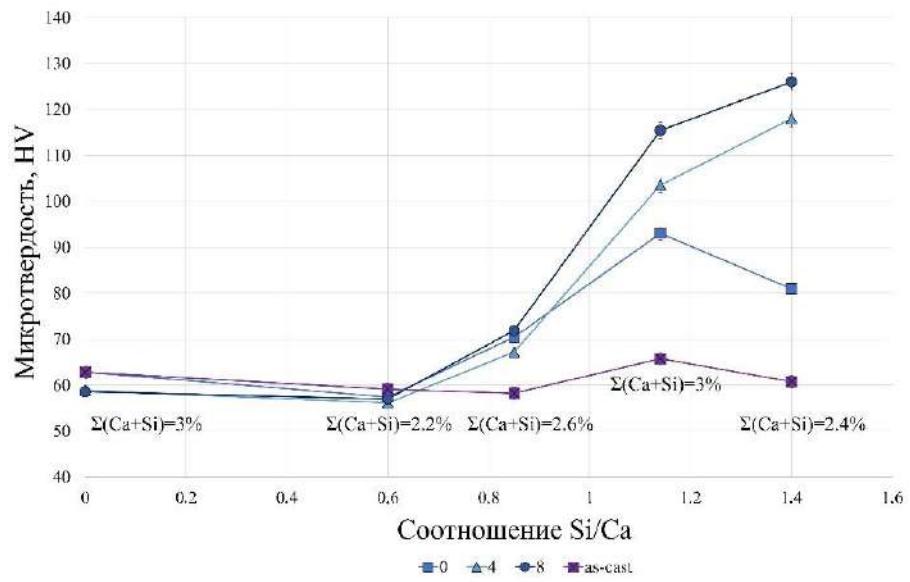
6.3.5. Анализ эффекта дисперсионного твердения в сплавах на основе Al-5Cu-Ca-Si.

Рисунок 6.32 иллюстрирует эффект дисперсионного твердения различных сплавов на основе Al-Cu, проанализированный в работе [406]. Результаты были получены после высокотемпературного отжига при 530 °C для литых сплавов №№ 1, 3-7 и 510 °C для сплава № 2. После отжига сплавы подвергались закалке в воду и искусственно состарены при 175 °C для различного времени выдержки. Для сравнения были также проведены параллельные исследования для бинарного сплава Al-5Cu. По склонности к дисперсионному твердению бинарного сплава в первом приближении можно оценить аналогичное свойство для промышленного литейного типа 206 (AM5) с низкой долей эвтектики в структуре. Кроме того, исследования проводились также для тройных эвтектических сплавов Al-5Cu-3Ca и Al-5Cu-4Si. Данные, полученные для кремнийсодержащего сплава Al-5Cu-4Si, можно также использовать для характеристики склонности к дисперсионному твердению промышленных литейных алюминиевых сплавов типа A319. Бинарный сплав Al-5Cu имеет самую низкую твердость в литом состоянии, а дальнейший высокотемпературный отжиг и закалка повышают твердость примерно на 80 % [406]. В ходе этих процессов почти вся медь (фактическая концентрация составила ~4,9 %) растворяется в алюминии. По мере старения твердость постепенно увеличивается и за 8 ч достигает ~120 HV. Наблюдаемое поведение в процессе старения бинарного сплава является ожидаемым и хорошо изучено ранее [3, 36,

56]. Максимальный эффект дисперсионного твердения тройного эвтектического сплава Al-5Cu-4Si близок к таковому для бинарного сплава, тогда как его пиковая твердость достигаемая примерно через 4 часа. Следует отметить, что растворимость меди в тройном сплаве Al-5Cu-4Si составляет около 4,0 масс.%, что заметно ниже, чем в бинарном сплаве Al-5Cu. Однако твердость тройного сплава не уступает твердости бинарного сплава и достигается за более короткое время. Ранее уже отмечалось о катализитическом и усиливающем эффект старения влияния кремния на дисперсионное твердение в сплавах Al-Cu [18, 255] и было показано, что θ' -фаза является основной фазой-упрочнителем [248].



a



б

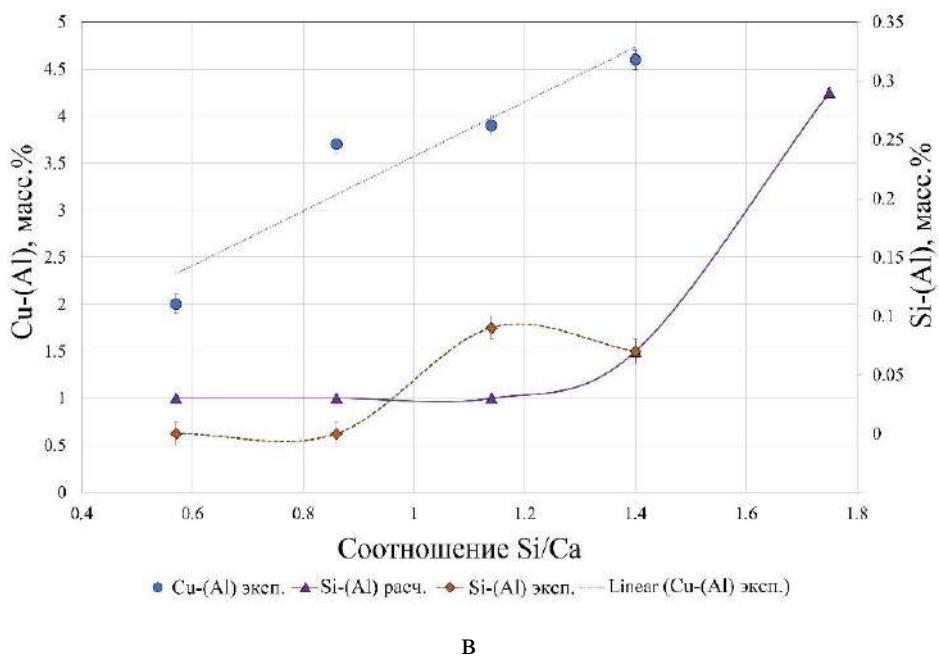


Рис.6.32. (а) Изменение микротвердости экспериментальных сплавов в процессе старения при 175 °С при разном времени выдержки и (б) влияние соотношения Si/Ca (при несколько различном общем содержании Si+Ca, отмеченном на графике) в сплавах на эффект дисперсионного твердения при старении при 175 °С в течение 0 (после закалки), 4, 8 и 12 часов старения. Для сравнения показана твердость в литом состоянии. Точка «С» обозначает микротвердость литых сплавов; (в) влияние соотношения Si/Ca на экспериментально определенную растворимость меди и кремния в твердом растворе алюминия (эксп. Cu-(Al) и эксп. Si-(Al)) и растворимость кремния, рассчитанную с помощью программы Thermo-Calc (Si-(Al) расчет.) [406].

Согласно результатам, описанным в работе [406], добавление кальция в Al-5Cu крайне негативно сказывается на эффекте дисперсионного твердения (рис.6.32а). Действительно, сплав Al-5Cu-3Ca вообще не проявляет склонности к дисперсионному твердению. По сравнению с литым состоянием твердость в процессе термообработке не изменяется или снижается незначительно. Как показано ранее [393] и на рис.6.26, этот сплав относится к тройной фазовой области $(\text{Al})+(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}+\text{Al}_{27}\text{Ca}_3\text{Cu}_7$ с растворимостью меди в $(\text{Al}) \sim 1,2 \%$ (таблица 6.12). Переход к четверному сплаву Al-5Cu-1,4Ca-0,8Si с гораздо меньшим содержанием кальция, замещенным кремнием, увеличил растворимость меди в (Al) , которая выросла примерно в два раза по сравнению с тройным сплавом (таблица 6.12). Однако для получения эффекта дисперсионного твердения данной растворимости оказалось недостаточно (рис.6.32а). Увеличение содержания кремния до 1,2 % привело к еще более заметному увеличению растворимости меди (таблица 6.12). По сравнению с

описанными выше сплавами гомогенизационный отжиг с последующей закалкой несколько увеличивает твердость этого сплава (рис.6.32а), которая, однако, при дальнейшем отжиге при старении изменяется незначительно. Как было показано выше, оба этих четверных сплава относятся к тройной фазовой области $(Al)+Al_8CaCu_4+T$, которая оказалась непригодна для конструирования дисперсионно твердеющих сплавов.

Превышение содержания кремния над кальцием в сплаве Al-5Cu-1,4Ca-1,6Si резко изменяет наблюдаемый эффект дисперсионного твердения четверного сплава (рис.6.32а) [406]. Действительно, фазовый состав сплава Al-5Cu-1,4Ca-1,6Si соответствует квазитройному сечению $(Al)+Al_2Si_2Ca+T$, а растворимость меди в нем увеличивается до $\sim 4\%$. Твердость увеличивается на 46 % при закалке и постепенно возрастает до 115 HV при последующем старении. Таким образом, наблюдаемое поведение упрочнения в целом соответствует поведению бинарного сплава. Более высокое соотношение Si/Ca в сплаве Al-5Cu-1Ca-1,4Si позволило также повысить эффективность старения и достичь более высокой пиковой твердости ~ 125 HV, близкой к таковой для сплава Al-5Cu-4Si.

Из приведенного выше анализа, описанного в работе [406], можно заключить, что эффект дисперсионное твердение новых эвтектических сплавов не уступает таковому для сплавов на основе традиционных систем. Однако для достижения заметного упрочнения содержание кремния должно быть как минимум в 1,1-1,2 раза выше, чем кальция. Рисунок 6.32б иллюстрирует влияние соотношения Si/Ca на эффект дисперсионного твердения [406]. Видно, что, хотя твердость в литом состоянии почти не зависит от отношения Si/Ca, дальнейшая термообработка обнаруживает сильную взаимосвязь между склонностью к упрочнению с увеличением отношения Si/Ca. Начиная с соотношения Si/Ca 0,85, твердость можно повысить за счет механизма твердорастворного упрочнения вследствие растворения меди в (Al) . С увеличением соотношения Si/Ca увеличивается и эффект твердорастворного упрочнения, что можно объяснить более высокой растворимостью меди в (Al) . Несколько более низкая твердость закаленного сплава с высоким соотношением Si/Ca 1,4 объясняется меньшей долей эвтектики из-за меньшего общего содержания Ca+Si. При дальнейшем старении эффект дисперсионного твердения хорошо коррелирует с соотношением Si/Ca. Действительно, из рис. 6.32в, представленного в работе [406], можно видеть, что растворимость меди в (Al) увеличивается почти линейно при соотношении Si/Ca выше 0,6, что в целом также хорошо согласуется с наблюдаемым повышением эффекта дисперсионного твердения (рис. 6.32б). Измеренная растворимость меди при соотношении Si/Ca $\sim 0,9$ несколько выше, чем следует из общей линейной тенденции (рис. 6.32в). Однако при данном соотношении Si/Ca эффект дисперсионного твердения незначителен, что может указывать на то, что фактическая растворимость действительно низкая. Такое

несоответствие можно объяснить несовершенством используемой методики МРСА для химического анализа. Увеличение соотношения Si/Ca выше 1,0 - 1,4 приводит к небольшому увеличению растворимости кремния, которая остается незначительной и достигает значения 0,1 масс.-% (рис.6.32в). Данные экспериментальные результаты в целом хорошо согласуются с термодинамическими расчетами (рис.6.32в). Однако расчетные данные позволяют прогнозировать, что дальнейшее увеличение соотношения Si/Ca выше 1,4 может привести к резкому увеличению растворимости кремния в (Al), что может оказывать негативное влияние на жаропрочность сплавов.

ПЭМ-исследования сплава Al-5Cu-1Ca-1,4Si в состоянии максимального упрочнения после старения, выполненные также в работе [406], выявили классическую структуру выделений (рис. 6.33а), состоящую из равномерно распределенных пластинок, ориентированных параллельно направлению $<001>Al$. Средняя длина (диаметр) выделений составляет около 25-40 нм, а их толщина варьирует в диапазоне 2-4 нм (рис. 6.33а). Судя по полученным дифрактограммам (рис.6.33б), наблюдаемые выделения относятся к θ' -фазе [406].

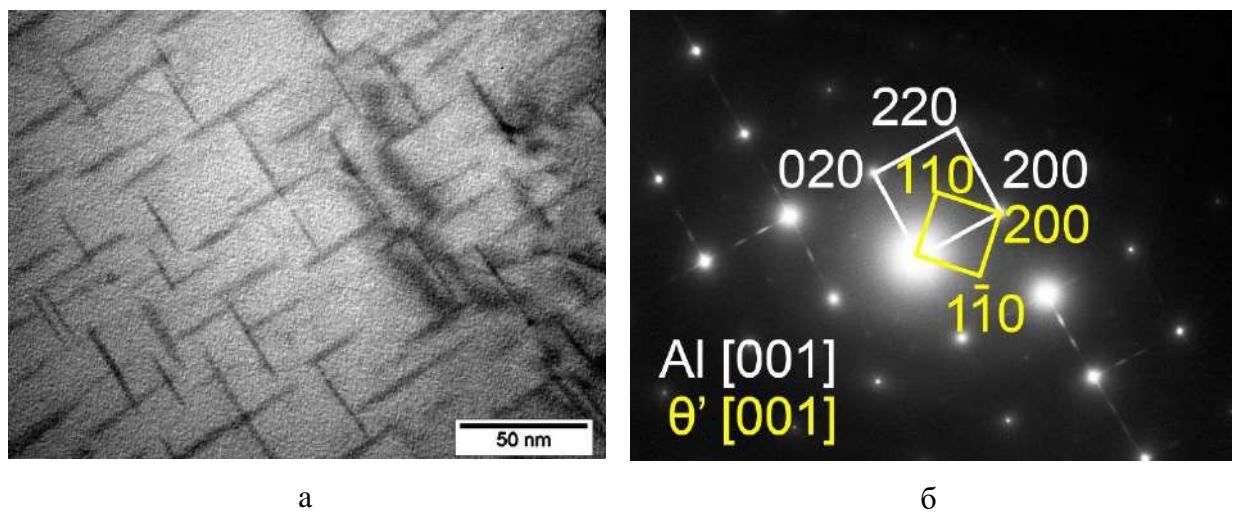


Рис.6.33. (а) ПЭМ-изображение структуры сплава Al-5Cu-1Ca-1,4Si в состоянии пикового упрочнения после старения и (б) электронограмма, полученная вдоль оси зоны $[001]\theta'$ [406].

6.3.6. Анализ склонности к горячеломкости Al-5Cu-Ca-Si сплавов.

Склонность сплавов к горячеломкости в значительной степени определяет их технологичность при литье [407] и пригодность для применения аддитивных технологий [408], поскольку горячие трещины являются наиболее распространенными и опасными

дефектами для данных технологических процессов. В процессе кристаллизации при формировании твердожидкого состояния доступ жидкости может оказаться недостаточным для компенсации усадки, и при определенном пороговом напряжении могут образовываться горячие разрывы или трещины [409, 410]. Особенno это касается сплавов на основе Al-Cu с широким интервалом кристаллизации, что приводит к накоплению значительных напряжений при термическом сжатии. С другой стороны, большое количество эвтектической жидкости может предотвратить образование горячих трещин путем их подпитки. Как показано выше, совместное добавление Ca и Si приводит к образованию различных эвтектических составляющих, которые могут снизить склонность к горячеломкости базового сплава Al-5Cu. Данные по ПГ, полученные для экспериментальных сплавов в работе [406], представлены в таблице 6.11. Внешний вид полученных тестовых отливок из сплавов по карандашной пробе представлен на рис.6.34. Анализ ПГ базового бинарного сплава Al-5Cu выявил очень низкую стойкость к горячим трещинам и слишком большой ПГ, который оказался за пределами диапазона измерений, доступных для данной методики. Для тройных сплавов Al-5Cu-4Si и Al-5Cu-3Ca с высоким содержанием эвтектической фазы ПГ оказался ожидаемо значительно лучше, а сами сплавы на основе полученных данных можно отнести к таковым с низкой склонностью к горячеломкости. Экспериментальные данные для новых четверных сплавов Al-Cu-Ca-Si значительно хуже, чем для тройных эвтектических сплавов. Однако, в отличие от базового сплава Al-Cu, ПГ большинства исследованных четвертичных сплавов, по крайней мере, поддается измерению. Таким образом, новые сплавы можно классифицировать как сплавы с относительно низким сопротивлением образованию горячих трещин, которые, тем не менее, могут быть пригодны для различных применений в области литья и аддитивных технологий.



Рис.6.34. Внешний вид полученных отливок экспериментальных сплавов по карандашной пробе. Синие стрелки указывают на типично наблюдаемые горячие трещины [406].

6.3.7. Новый деформируемый Al-5Cu-Ca-Si сплав.

Для анализа возможности получения качественных деформированных изделий из сплавов новой группы дополнительно в работе [411] был изучен четверной сплав, химический состав которого по результатам спектрального анализа представлен в таблице 6.15 (модельный сплав ACCS). Сплав получали в виде плоских слитков размером 10x140x200 мм. Скорость охлаждения в форме составляла около 10 К/с. Для получения фазового состава близкого к равновесному состоянию сплав аналогичным образом получали в процессе медленной кристаллизации со скоростью охлаждения 0,02 К/с. Для получения сравнительных данных аналогичным образом были также получены плоские слитки для сплава типа 2219 (Al-5Cu-0,2Mn). Слитки из данного сплава получали при скорости охлаждения 10 К/с. Mn вводился в расплав в виде лигатуры Al-10 масс. % Mn.

Таблица 6.15. Фактический химический состав экспериментальных сплавов [411].

№	Обозначение	Концентрация, масс. %					
		Al	Cu	Si	Ca	Mn	Fe
1	ACCS	Ост.	5,2	1,3	0,6	-	0,02
2	Al-5Cu-0,2Mn	Ост.	5,1	-	-	0,18	0,01



Рис.6.35. Внешний вид полученных образцов листов толщиной 2 мм [411].

Полученный в работе [411] при скорости охлаждения 10 К/с сплав ACCS разрезали на образцы шириной 60-65 мм и подвергали гомогенизационному отжигу при 530 °C в течение 10 ч с последующей горячей прокаткой при 450 °C с суммарной степенью обжатия

80 %. Внешний вид полученных образцов листов толщиной 2 мм представлен на рис. 6.35. Полученные образцы листов толщиной 2 мм подвергались термообработке на твердый раствор при 535 °C в течение 1 ч с последующей закалкой в воду при комнатной температуре. Закаленные образцы дополнительно подвергались старению в течение различного времени выдержки. Аналогичной обработке был подвергнут базовый сплав Al-5Cu-0,2Mn.

Последовательность фазовых превращений при равновесной кристаллизации экспериментального сплава можно оценить с использованием полтермического разреза на рис.6.36а. Сплав является доэвтектическим, и после образования кристаллов (Al) при 635 °C следует двойная эвтектическая реакция $L \rightarrow (Al) + Al_2Si_2Ca$ при 619 °C [411]. Кристаллизация продолжается тройным эвтектическим превращением $L \rightarrow (Al) + Al_2Si_2Ca + Al_2Cu$ при 538 °C, которое должно быть завершающим для равновесных условий. Равновесная кристаллизация должна завершиться при 537 °C в трехфазной области $(Al) + Al_2Si_2Ca + Al_2Cu$. Однако в реальных условиях кристаллизация всегда протекает неравновесно. Анализ неравновесной кристаллизации по модели Shiel-Gulliver (рис.6.36б) выявил появление фазы Si в составе неравновесной четверной эвтектической реакции $L \rightarrow (Al) + Al_2Si_2Ca + Al_2Cu + Si$. Последнее превращение приводит к значительному падению температуры солидус до ~525 °C, что близко к температуре тройной эвтектики $L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Si$ в системе Al-Si-Cu [164].

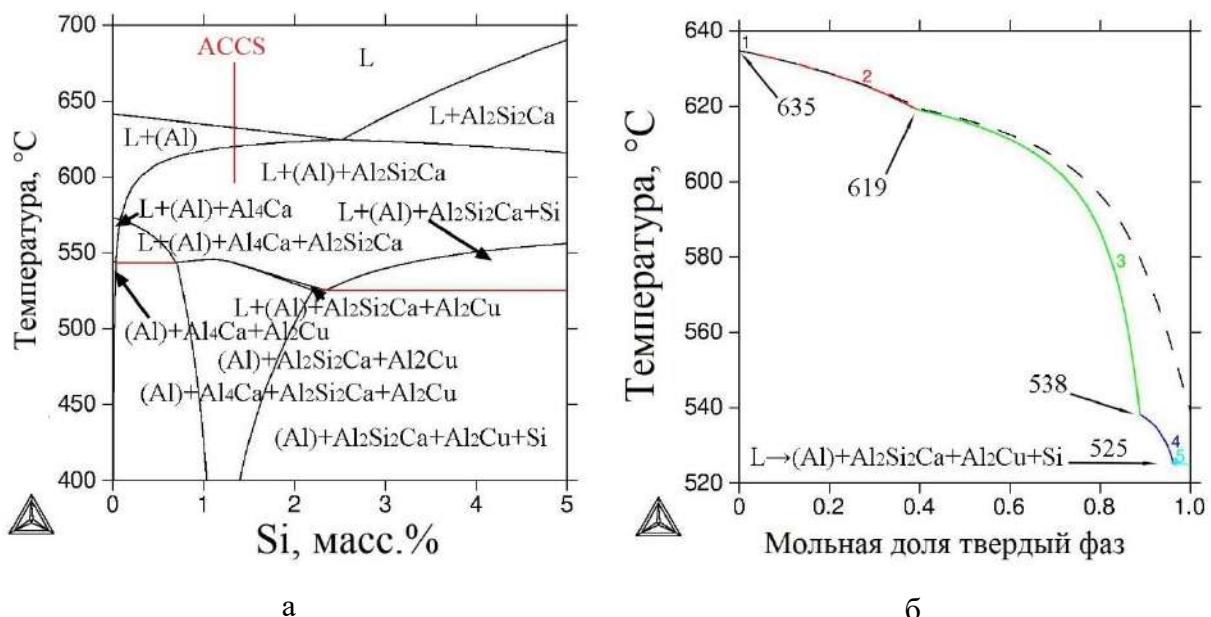


Рис.6.36. (а) Политермический разрез системы Al-Cu-Ca-Si при, масс. %: 5 % Cu и 0,6 % Ca и (б) термодинамическое моделирование неравновесной кристаллизации сплава ACCS по методу Shiel-Gulliver [411].

Для подтверждения расчетных данных в работе [411] был проведен ДСК-анализ (рис.6.37). В процессе охлаждения расплава экспериментального сплава наблюдаются три пика, первый и наиболее крупный из которых возникает при 630 °С и соответствует образованию первичных кристаллов алюминия. Второй пик обнаруживается при 617 °С и соответствует превращению $L \rightarrow (Al) + Al_2Si_2Ca$. Последний пик при 532 °С относится к третьему упомянутому выше превращению $L \rightarrow (Al) + Al_2Si_2Ca + Al_2Cu$. Учитывая, что при кристаллизации всегда имеет место переохлаждение, экспериментально определенные температуры фазовых превращений хорошо соответствуют предсказанным расчетом. Следует отметить, что кривая охлаждения не выявила неравновесной эвтектической реакции $L \rightarrow (Al) + Al_2Si_2Ca + Al_2Cu + Si$, вероятно, из-за ее малой доли и, как следствие, низкого теплового эффекта, который может сливаться с эффектом от предыдущего превращения.

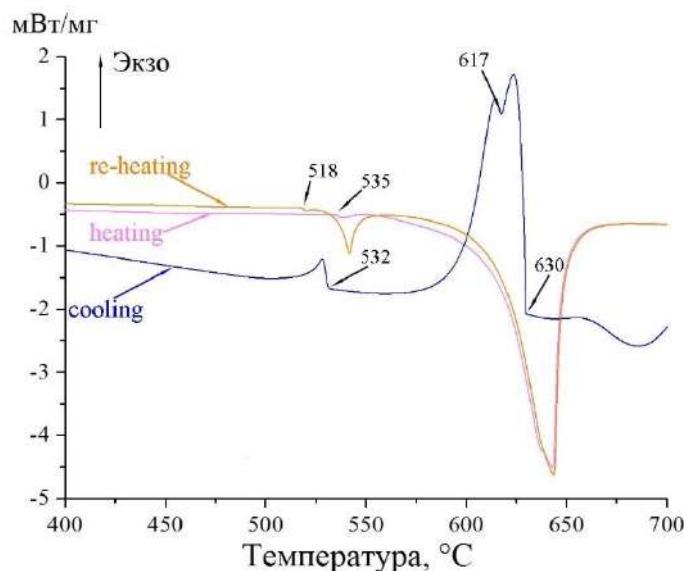
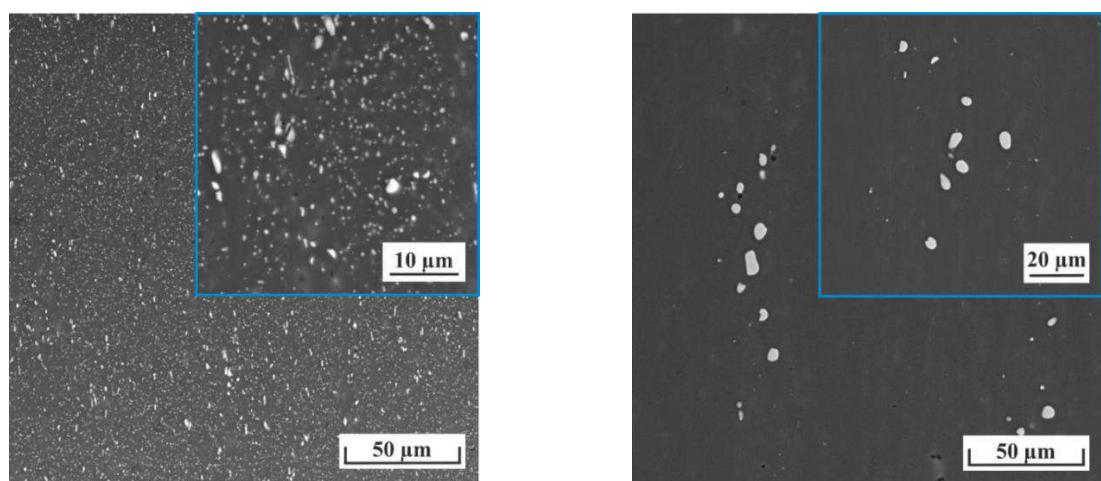


Рис.6.37. ДСК кривые охлаждения и нагрева экспериментального сплава ACCS. Первоначально проводили нагрев предварительно отожженного сплава при температуре 530 °С в течение 10 часов. После плавления и последующего охлаждения сплав повторно нагревали и, таким образом, получали вторую кривую нагрева для исходного литого состояния [411].

Получали кривые нагрева сплава в двух исходных состояниях. Сначала предварительно отожженный (при 530 °С в течение 10 ч) сплав нагревали и таким образом получали первую кривую нагрева. После плавления и последующего охлаждения сплав повторно нагревали до плавления, таким образом получали вторую кривую нагрева для исходного литого сплава. Нагрев гомогенизированного сплава приводит к появлению

первого небольшого пика при 535 °C, что соответствует температуре плавления эвтектики $L \rightarrow (Al) + Al_2Si_2Ca + Al_2Cu$. Меньший размер пика на кривой нагрева по сравнению с кривой охлаждения связан с растворением при отжиге большей части фазы Al_2Cu , участвующей в этом превращении. Определенная при нагреве температура превращения близка к предсказанной расчетом (538 °C). Кривая повторного нагрева литого сплава обнаруживает некоторые различия. Первый из них — низкотемпературный пик при 518 °C, который можно связать с плавлением неравновесной эвтектики $(Al) + Al_2Si_2Ca + Al_2Cu + Si$, образовавшейся в результате упомянутой выше эвтектической реакции $L \rightarrow (Al) + Al_2Si_2Ca + Al_2Cu + Si$, приводящей к появлению незначительного количества неравновесного свободного кремния в структуре. Второй пик связан с обратным превращением $L \rightarrow (Al) + Al_2Si_2Ca + Al_2Cu$, имеющим заметно более высокий тепловой эффект по сравнению с полученным после гомогенизации.

После гомогенизационного отжига сплав был подвергнут горячей прокатке при температуре 450 °C, в результате которой были получены листы толщиной 2 мм высокого качества без поверхностных дефектов и типичных краевых трещин (рис.6.35) [411]. Микроструктура прокатанных листов, охлажденных на воздухе от температуры прокатки до комнатной температуры, содержит дисперсные кристаллы фазы Al_2Cu , образовавшиеся в результате естественного снижения растворимости меди при снижении температуры (рис.6.38а). Термическая обработка на твердый раствор привела к полному растворению этих включений кристаллов фазы Al_2Cu (рис.6.38б), а оставшиеся включения — это нерастворившиеся в ходе гомогенизации относительно крупные компактные яркие кристаллы фазы Al_2Cu , а также низкоконтрастные эвтектические кристаллы. Последние хорошо разрешаются методом поатомного картирования (рис.6.38в).



а

б

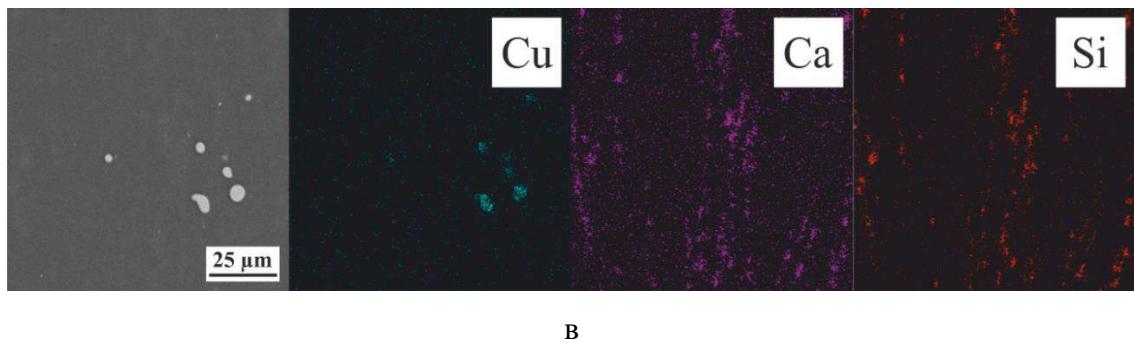


Рис.6.38. Микроструктура сплава ACCS после (а) горячей прокатки при 450 °С и (б) горячей прокатки с последующей термообработкой, включая отжиг при 530 °С и закалку в воду; (в) атомное картирование выбранной области (крайний левый рисунок) для сплава ACCS после прокатки и термообработки [411].

Данные РФА прокатанного сплава (рис.6.39), полученные в работе [411], хорошо согласуются с приведенным выше результатами расчетно-экспериментального анализа его структуры и фазового состава. Установлено присутствие следующих соединений Al_2Cu и $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}$, также обнаружены следы Si. Полученные данные свидетельствуют о наличии около 2 об.% эвтектической фазы $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}$.

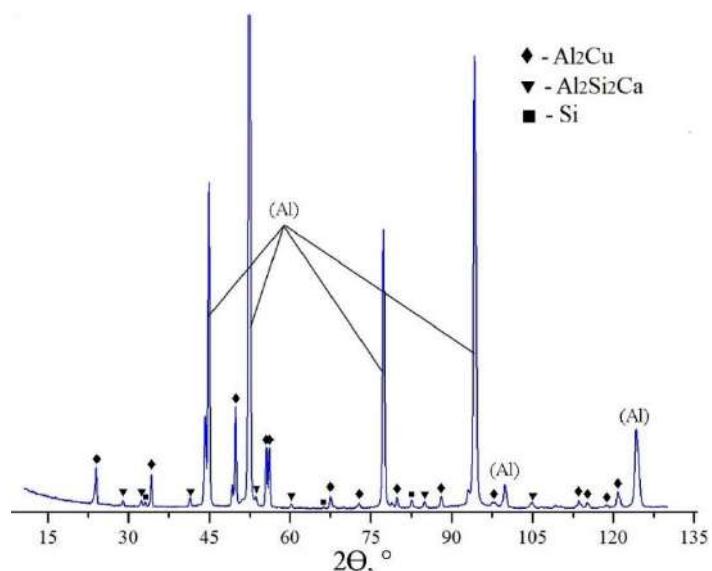
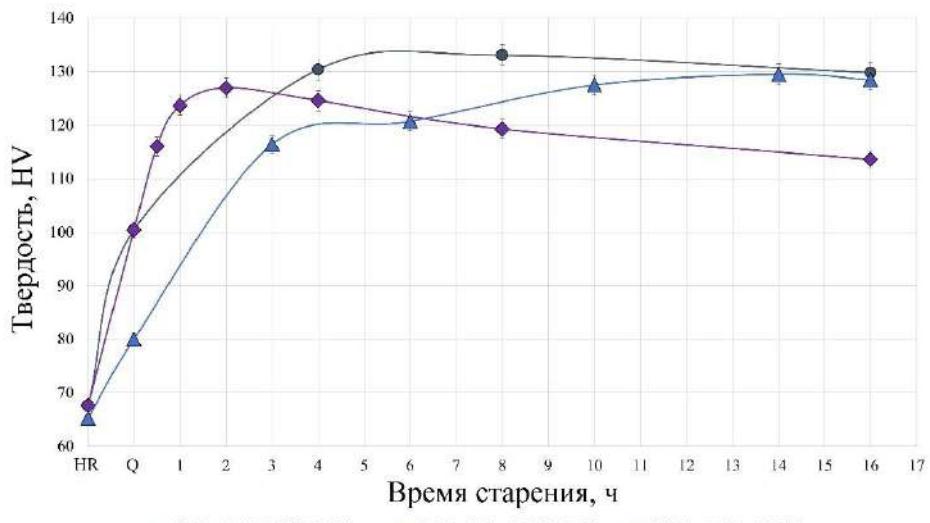
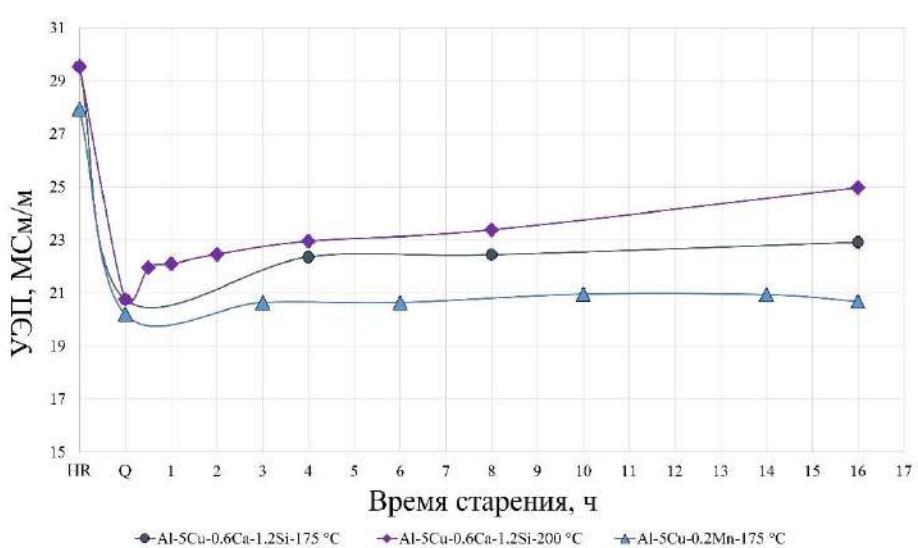


Рис.6.39. Рентгенограмма, полученная для сплава ACCS после горячей прокатки [411].

После закалки полученный листовой прокат в работе [411] подвергался старению при 175 °С или 200 °С в течение различного времени выдержки. В процессе старения измеряли изменение микротвердости и удельной электропроводности (УЭП). Полученные данные сравнивались с данными для сплава Al-5Cu-0,2Mn типа 2219, полученного по аналогичной схеме термомеханической обработки.



а



б

Рис.6.40. Зависимость (а) твердости и (б) удельной электропроводности от времени старения (при 175 °C или 200 °C). Обозначение HR означает деформированное состояние, а Q — закаленное после деформации состояние. Образцы обрабатывали на твердый раствор при температуре 530 °C в течение 1 часа с последующей закалкой в воду комнатной температуры (23 °C) [411].

По результатам данных, представленных в работе [411], можно видеть, что твердость обоих сплавов в исходном состоянии после прокатки (рис.6.40а) практически равна, тогда как УЭП Al-5Cu-0,2Mn несколько ниже (рис.6.40б) из-за отрицательного влияния Mn на данный показатель [252]. После закалки твердость обоих деформированных сплавов увеличивается, что связано с растворением меди в (Al). Однако прирост твердости нового сплава значительно больше (около 49 %) по сравнению с 23 % для базового сплава Al-5Cu-

0,2Mn. Предполагается, что такое поведение твердости обусловлено тем фактом, что избыток кремния может катализировать естественное старение, приводящее к образованию зон ГП. О каталитическом влиянии кремния на дисперсионное твердение сплавов на основе Al-Cu неоднократно отмечалось выше. Электропроводность обоих сплавов заметно падает (рис.6.40б), что связано с растворением большей части меди в (Al). Дальнейшее старение при 175 °C приводит к заметному увеличению твердости сплавов (рис.6.40а). Однако скорость этого роста для базового сплава Al-5Cu-0,2Mn несколько выше. Последний факт подтверждает предположение о предварительном формировании зон ГП в новом сплаве. Действительно, для их формирования требуются затраты избыточных вакансий, образующихся при закалке. Сопутствующее уменьшение концентрации вакансий может привести к наблюдаемому уменьшению скорости старения. С другой стороны, пиковая твердость нового сплава достигается заметно быстрее (6-8 часов против 12-14 часов) и несколько выше (~133 HV против ~130 HV), чем у базового сплава. Последний результат также можно объяснить присутствием кремния, который, как указывалось выше, может изменить структуру продуктов старения и тем самым ускорить процесс распада (Al) [18, 248]. Увеличение температуры старения до 200 °C приводит к естественному ускорению процесса старения и более низкой пиковой твердости (~ 128 HV).

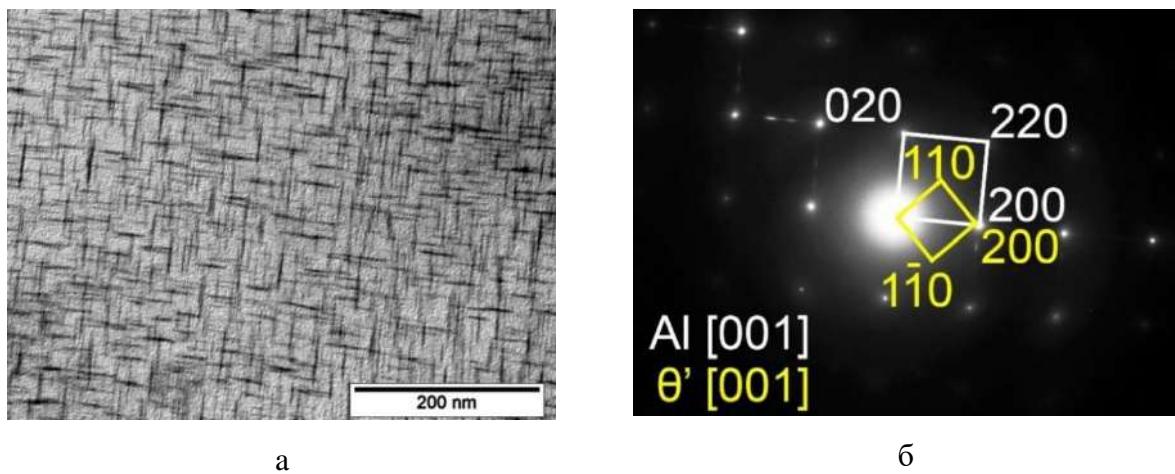


Рис.6.41. (а) ПЭМ-структура горячекатанного сплава ACCS в состоянии максимального упрочнения после старения при 175 °C; (б) электронограмма, полученная вдоль оси зоны [001]Al [411].

Электропроводность обоих сплавов постепенно увеличивается (рис.6.40б) по мере старения, что, как отмечалось выше, связано с распадом (Al). Наиболее быстрое увеличение УЭП наблюдается в первые 3 ч для базового сплава Al-5Cu-0,2Mn и 4 ч для нового сплава. Дальнейшая выдержка приводит к незначительному увеличению УЭП. Ускоренное

увеличение УЭП на начальном этапе связано с образованием большей части продуктов старения, что хорошо согласуется с наблюдаемым увеличением твердости на тех же стадиях старения (рис.6.40а). Повышение температуры старения до 200 °С приводит к заметно более быстрому увеличению УЭП в течение первых 0,5-1 ч старения, что также хорошо согласуется с экспериментальными данными изменения твердости. Дальнейшая выдержка при этой температуре приводит к постепенному снижению твердости из-за огрубления структуры продуктов старения и постепенному увеличению УЭП за счет продолжающегося распада (Al) [411].

ПЭМ-анализ экспериментального сплава ACCS в состоянии максимального упрочнения (рис. 6.41а) выявил классическую пластинчатую структуру продуктов старения, представленных равномерно распределенными выделениями θ' -фазы (рис. 6.41б). Средняя длина выделений составляет около 30-50 нм, а их толщина варьирует в диапазоне 2-4 нм [411].

Механические свойства нового деформированного сплава ACCS были изучены в работе [411] путем испытаний на одноосное растяжение и сопоставлены с имеющимися данными о типичном уровне свойств промышленных сплавов 2219 [46] и 2618 [412]. Механические свойства были проанализированы для горячекатанных сплавов в состоянии максимального упрочнения после старения. Типичная картина получаемых исходных кривых растяжения нового сплава ACCS представлена на рис. 6.42а. Извлеченные данные по значениям механических свойств представлены в виде гистограммы на рис. 6.42б в сравнении с литературными данными для промышленных сплавов 2219 и 2618. Полученные результаты выявили удачное сочетания механических свойств нового материала. Согласно рис.6.42а деформация сплава в процессе испытания носит равномерный характер и тенденции к ее локализации не наблюдается. Сплав также демонстрирует относительно высокую склонность к деформационному упрочнению, поэтому его предел прочности при растяжении не уступает сравниваемым высокопрочным промышленным сплавам. Несмотря на относительно высокую долю эвтектики, удлинение нового сплава также достаточно велико (~15 %) и не уступает аналогичным показателям промышленных сплавов. Предел текучести нового сплава незначительно ниже, чем у промышленных сплавов 2219 (291 МПа против 310 МПа) и 2618 (369 МПа). Однако следует учитывать, что в отличие от промышленных сплавов экспериментальный сплав ACCS фактически представляет собой «чистый» модельный состав, содержащий только основные компоненты. Механические свойства модельного сплава можно дополнительно улучшить за счет введения обычных добавок, в том числе Mn, Zr, и дальнейшего варьирования содержания основных компонент.

Анализ поверхности разрушения (рис. 6.43), проведенный в работе [411] для экспериментальных образцов после испытаний на растяжение, выявил наличие относительно крупных ямок, образовавшихся в результате распространения трещины по межфазной границе раздела (Al)/Al₂Si₂Ca. Наблюданная деформация (рис.6.42а) является равномерной, поэтому не происходит формирование шейки, сопровождающейся образованием и слиянием микропор. Вместо этого можно наблюдать многочисленные гладкие фасетки, возможно, образовавшиеся в результате сдвига по определенным кристаллографическим плоскостям при деформации. Распространение деформации приводит к активации дополнительных систем скольжения дислокаций, препятствующих локализации деформации. Следует отметить, что наблюдаемое высокое удлинение возможно также и в случае достаточно высокой стойкости к хрупкому разрушению нерастворимых включений Al₂Si₂Ca в процессе деформации. Деформация продолжается до тех пор, пока концентрация накопленных дефектов по всему сечению не достигнет критического значения, после чего трещина распространяется с большой скоростью, приводя к разрушению, которое по характеру напоминает хрупкое разрушение или разрушение, происходящее при динамических испытаниях. В целом наблюдаемое поведение нового материала при разрушении является весьма неожиданным и нетипичным для этой группы материалов и поэтому требует дополнительных, более детальных исследований.

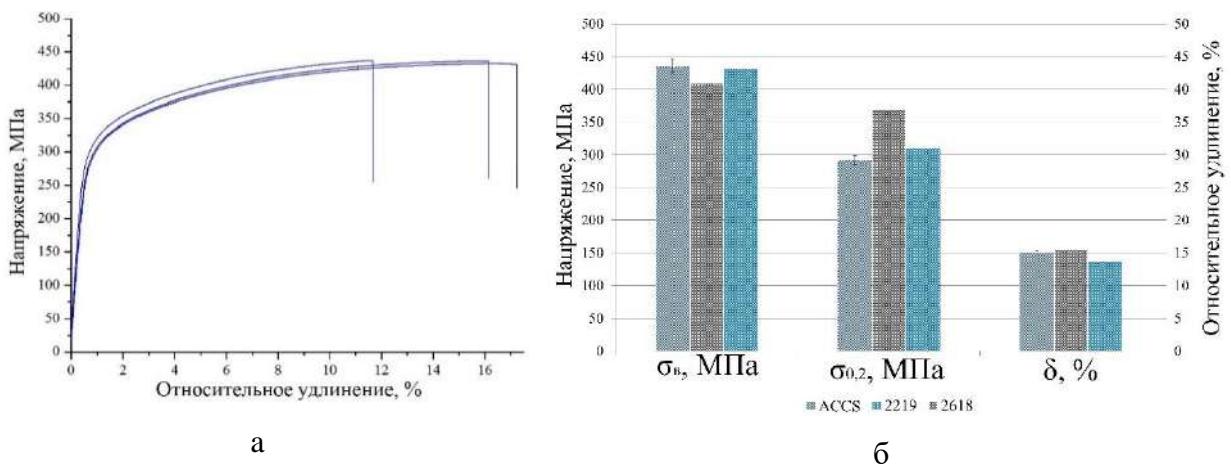
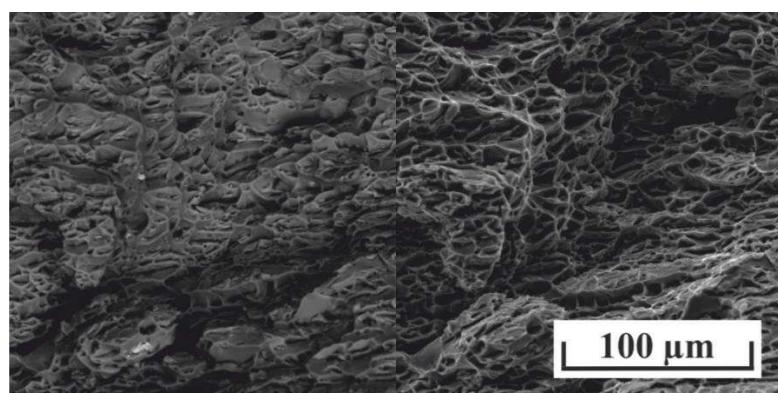


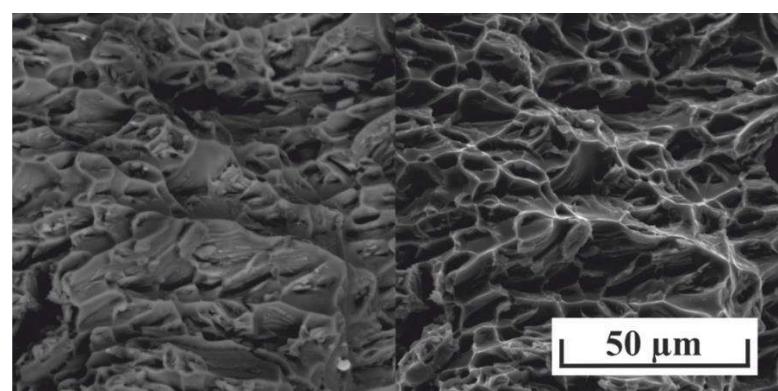
Рис.6.42. (а) Характеристические диаграммы растяжения горячекатаного листового сплава ACCS толщиной 2 мм в состоянии максимального упрочнения после старения и (б) полученные механические свойства экспериментального сплава в сравнении со свойствами марочных сплавов 2219 и 2618 [411].

Проведенный анализ позволяет утверждать, что новый сплав обладает хорошим сочетанием технологических свойств, позволяющих получать высококачественный листовой прокат с механическими свойствами, близкими к свойствам промышленных сплавов. Последнее обстоятельство делает новый сплав перспективным для дальнейших исследований влияния других традиционных добавок, в том числе Mn и Zr, на технологические свойства, структуру, эффект дисперсионного твердения, а также на механические свойства при комнатной и повышенных температурах.

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 %.



а



б

Рис.6.43. Поверхность излома горячекатаного листового сплава ACCS толщиной 2 мм, подвергнутого упрочняющей термической обработке, после испытания на растяжение. (а) и (б): изображения при разном увеличении [411].

Заключение по Главе 6.

1. Анализ новой тройной системы Al-Ca-Cu показал, что алюминиевый твердый раствор (Al) может находиться в равновесии с четырьмя интерметаллидными соединениями: $(Al,Cu)_4Ca$, $Al_{27}Ca_3Cu_7$, Al_8CaCu_4 и Al_2Cu , из которых первые три описаны впервые. В области алюминиевого угла в твердом состоянии идентифицированные фазы могут входить в состав трех тройных фазовых областей: $(Al) + Al_2Cu + Al_8CaCu_4$, $(Al) + Al_8CaCu_4 + Al_{27}Ca_3Cu_7$ и $(Al) + (Al,Cu)_4Ca + Al_{27}Ca_3Cu_7$ и двух квазибинарных разрезов $(Al) + Al_8CaCu_4$ и $(Al) + Al_{27}Ca_3Cu_7$.
2. Фаза $(Al,Cu)_4Ca$ представляет собой твердый раствор на основе соединения Al_4Ca , где алюминий частично замещается атомами меди. Показано, что растворимость меди в соединении достигает 10 ат.% (19 масс.-%), что приводит к заметным изменениям его структуры и физико-механических свойств.
3. Фаза $Al_{27}Ca_3Cu_7$ представляет собой стехиометрическое тройное соединение с примитивной кристаллической структурой типа $BaHg_{11}$ и пространственной группой $Pm\bar{3}m$ (символ Пирсона $tI10/1$). Параметр решетки равен $8,514 \text{ \AA}$, что соответствует плотности соединения $3,45 \text{ г/см}^3$. Микротвердость составляет около 420 HV, а КТР $(20-21) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $200-500 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
4. Фаза Al_8CaCu_4 представляет собой стехиометрическое тройное соединение с тетрагональной структурой кристаллической решетки типа $Mn_{12}Th$ (символ Пирсона $tI26/1$). Параметры решетки приняты равными $a=8,84 \text{ \AA}$ и $c=5,17 \text{ \AA}$, что соответствует плотности соединения $4,57 \text{ г/см}^3$, микротвердость составляет около 420 HV, а КТР $(20-21) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $200-500 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
5. Предложена проекция поверхности ликвидус системы Al-Ca-Cu в области алюминиевого угла. Предлагаемая структура диаграммы включает три нонвариантных тройных эвтектических превращения: $L \rightarrow (Al) + (Al,Cu)_4Ca + Al_{27}Ca_3Cu_7$ (при 5,6 масс. % Ca, 4,5 масс. % Cu, $595 \text{ }^{\circ}\text{C}$), $L \rightarrow (Al) + Al_{27}Ca_3Cu_7 + Al_8CaCu_4$ (при 2,2 масс. % Ca, 13,5 масс. % Cu, $594 \text{ }^{\circ}\text{C}$) и $L \rightarrow (Al) + Al_8CaCu_4 + Al_2Cu$ (при 0,5 масс.% Ca, 34 масс.% Cu, $544 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Координаты эвтектических точек на квазибинарных разрезах оценены следующим образом: $L \rightarrow (Al) + Al_{27}Ca_3Cu_7$ (при 2,8 масс.% Ca, 11,3 масс.% Cu) и $L \rightarrow (Al) + Al_8CaCu_4$ (при 1,8 масс. % Ca, 14,7 масс. % Cu).
6. Исследования новой четверной эвтектической системы Al-Cu-Ca-Si в области алюминиевого угла выявили наличие в равновесии ранее неописанного 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/см 3 и микротвердость 335 HV.

7. Показано, что в области диаграммы состояния, перспективной для создания новых дисперсионно-твердеющих сплавов, новая фаза $Al_2CaSiCu$ находится в равновесии в двух квазитройных сечениях $(Al) + Al_2Cu + Al_2CaSiCu$ и $(Al) + Al_2Si_2Ca + Al_2CaSiCu$ и одной четырехфазной области $(Al) + Al_2Cu + Al_2Si_2Ca + Al_2CaSiCu$, образующееся в результате нонвариантного эвтектического фазового превращения $L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Al_2Si_2Ca + Al_2CaSiCu$ при $T_E \sim 540$ °C. Среди других фазовых областей, содержащих соединение Al_2Cu , следует отметить квазитройное сечение $(Al) + Al_2Cu + Al_2Si_2Ca$, а также две четырехфазные области $(Al) + Al_2Cu + Al_8CaCu_4 + Al_2CaSiCu$ и $(Al) + Al_2Cu + Al_2Si_2Ca + Si$, образующиеся в результате протекания нонвариантных эвтектических превращений, т.е. $L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Al_8CaCu_4 + Al_2CaSiCu$ ($T_E \sim 541$ °C) и $L \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Al_2Si_2Ca + Si$.

8. Исследования 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. Показано, что для новых сплавов $Al-5\%Cu-(0,8-1,4)\%Ca-(1,4-1,6)\%Si$ пиковая твердость при старении при 175 °C достигает около 125 HV за 8 ч, а упрочнение при старении обусловлено формированием классических равномерно распределенных пластинок θ' -фазы.

9. Сравнительные исследования показателя горячеломкости по карандашной пробе для новых сплавов $Al-5\%Cu-(0,8-1,4)\%Ca-(1,4-1,6)\%Si$ показали, что они имеют более высокую стойкость к горячим трещинам ($\Pi\Gamma \sim 16$ мм), чем базовый сплав $Al-5$ масс. %Cu ($\Pi\Gamma > 16$ мм), являющейся основой промышленного высокопрочного литейного сплава AM5.

10. Для анализа возможности получения качественных деформированных изделий из сплавов новой группы был изучен четверной сплав $Al-5\%Cu-0,6\%Ca-1,3\%Si$, который может рассматриваться в качестве альтернативы промышленным сплавам типа 2618 на основе системы $Al-Cu-Mg-Ni-Fe$.

11. Расчетно-экспериментальный анализ показал, что микроструктура нового сплава сочетает в себе алюминиевую матрицу $Al-Cu$, в которой растворимость меди достигает ~5 % Cu, и кристаллы эвтектической фазы Al_2CaSi_2 . Слитки нового сплава после отжига были подвергнуты горячей прокатке при температуре 450 °C, в результате чего были получены высококачественные листы толщиной 2 мм без поверхностных дефектов и типичных краевых трещин.

12. Сравнительный анализ эффекта дисперсионного твердения полученного листового сплава Al-5%Cu-0,6%Ca-1,3%Si при 175-200 °C выявил достаточно высокую склонность к упрочнению, не уступающую таковой для сплава типа 2219. Анализ структуры продуктов старения нового сплава выявил формирование классических равномерно распределенных выделений θ' -фазы.
13. Испытания на растяжение листового сплава Al-5%Cu-0,6%Ca-1,3%Si в состоянии максимального упрочнения после старения выявили удачное сочетание механических свойств нового материала. Предел прочности ~ 435 МПа, предел текучести ~ 291 МПа, относительное удлинение 15 %. Полученные механические свойства близки к таковым для промышленных высокопрочных сплавов типа 2219 и 2618, при этом новый сплав является модельным и оставляет значительный потенциал для дальнейшего повышения уровня механических свойств за счет использования как малых добавок переходных металлов (Mn и Zr), так и дальнейшей оптимизации содержания основных легирующих компонент.
14. 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 %.

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: $\sim 3,5\text{--}4,0$ % (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.%, 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 °C) 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 ($\sim(7,6 \pm 0,6) \cdot 10^4$ мкм⁻³ против $(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^4$ 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 упрочнению 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 алюмо-матричного композиционного сплава Al4Ca1Fe0,6Si0,2Zr0,1Sc, 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 выше 90 %.

10. По результатам проведенных исследований разработан способ получения слитков из алюмо-матричного композиционного сплава (патент RU 2697683 С1 от 16.08.2019), а также способ получения деформированных полуфабрикатов из алюминиево-кальциевого композиционного сплава (патента: RU 2716566 С1 от 12.03.2020). Кроме того, разработана технологическая инструкция №ТИ 11.2072.2017-Т1 на плавку и литье алюминиево-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 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 YbFe₂Al₁₀, а также определены параметры решетки a = 9,024 Å, b = 10,200 Å, c = 9,062 Å.

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 L+Al₃Ni→Al₉CaNi+Al₁₁(La,Ca)₃ и эвтектического L→ Al₄(Ca,La)+Al₉CaNi+Al₁₁(La,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, предназначеннной 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 Al₈Si_{3,5}Cu 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: (Al,Cu)₄Ca, Al₂₇Ca₃Cu₇, Al₈CaCu₄ и Al₂Cu, из которых первые три описаны впервые. Установлена, что фаза (Al,Cu)₄Ca представляет собой твердый раствор на основе соединения Al₄Ca, где алюминий частично замещается атомами меди. Фаза Al₂₇Ca₃Cu₇ представляет собой стехиометрическое тройное соединение с примитивной кристаллической структурой типа BaHg₁₁ и параметром решетки равным 8,514 Å. Фаза Al₈CaCu₄ 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 нонвариантных тройных эвтектических превращения: L→(Al)+(Al,Cu)₄Ca+Al₂₇Ca₃Cu₇ (при 5,6 масс. % Ca, 4,5 масс. % Cu, 595 °C), L→(Al)+ Al₂₇Ca₃Cu₇+Al₈CaCu₄ (при 2,2 масс. % Ca, 13,5 масс. % Cu, 594 °C) и L→(Al)+ Al₈CaCu₄+Al₂Cu (при 0,5 масс.% Ca, 34 масс.% Cu, 544 °C). Координаты эвтектических точек на квазибинарных разрезах оценены следующим образом: L→(Al)+ Al₂₇Ca₃Cu₇ (при 2,8 масс.% Ca, 11,3 масс.% Cu) и L→(Al)+ Al₈CaCu₄ (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 неописанного четверного соединения, идентифицированного как стехиометрическое соединение Al₂CaSiCu 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/см 3 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 деформируемый 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: $\sigma_{\text{в}}$ на разрыв не менее 430 МПа, $\sigma_{0,2}$ не менее 290 МПа, относительное удлинение (δ) - не менее 10,0 %.

Список литературы.

- [1] R. Molina, P. Amalberto, M. Rosso, Mechanical characterization of aluminium alloys for high temperature applications Part1: Al-Si-Cu alloys, *Metall. Sci. Technol.* 29 (2011) 5-15.
- [2] P. Huter, P. Renhart, S. Oberfrank, M. Schwab, F. Grün, B. Stauder, High- and low-cycle fatigue influence of silicon, copper, strontium and iron on hypoeutectic Al-Si-Cu and Al-Si-Mg cast alloys used in cylinder heads, *Int. J. Fatig.* 82 (2016) 588-601. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2015.09.015>.
- [3] S.K. Son, M. Takeda, M. Mitome, Y. Bando, T. Endo, Precipitation behaviour of an Al-Cu alloy during isothermal aging at low temperatures, *Mater. Lett.* 59 (2005) 629-632. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.10.058>.
- [4] I. Wierszylowski, S. Wieczorek, Aging kinetics of Al-4.7% Cu alloy. Dilatometric and DTA studies, *Defect Diff. Forum* 237-240 (2005) 768-773. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.237-240.768>.
- [5] W. Desorbo, N. Treadtis, D. Turnbull, Rate of clustering in Al-Cu alloys at low temperatures, *Acta Mater.* 6 (1958) 401-413. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(58\)90019-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(58)90019-1).
- [6] T. Dorin, M. Ramajayam, J. Lamb, T. Langan, Effect of Sc and Zr additions on the microstructure/strength of Al-Cu binary alloys, *Mater. Sci. Eng. A Struct.* 707 (2017) 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.09.032>.

- [7] N.D. Alexopoulos, Z. Velonaki, C.I. Stergiou, S.K. Kourkoulis, Effect of ageing on precipitation kinetics, tensile and work hardening behavior of Al-Cu-Mg (2024) alloy, *Mater. Sci. Eng. A Struct.* 700 (2017) 457–467. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.05.090>.
- [8] H. Yang, S. Ji, Z. Fan, Effect of heat treatment and Fe content on the microstructure and mechanical properties of die-cast Al–Si–Cu alloys, *Mater. Des.* 85 (2015) 823–832. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.074>.
- [9] L. Wan, Z. Hu, S. Wu, X. Liu, Mechanical properties and fatigue behavior of vacuum-assist die cast AlMgSiMn alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 576 (2013) 252–258. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.03.042>.
- [10] Z. Li, A.M. Samuel, F.H. Samuel, C. Ravindran, S. Valtierra, Effect of alloying elements on the segregation and dissolution of CuAl₂ phase in Al-Si-Cu 319 alloys, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 1203–1218. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1022857703995>.
- [11] E. Sjolander, S. Seifeddine, The heat treatment of Al-Si-Cu-Mg casting alloys, *J.Mater. Process. Technol.* 210 (2010) 1249–1259. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.03.020>.
- [12] A.M. Samuel, J. Gauthier, F.H. Samuel, Microstructural aspects of the dissolution and melting of Al₂Cu phase in Al-Si alloys during solution heat treatment, *Metall. Mater. Trans. A* 27 (1996) 1785–1798. <http://dx.doi.org/10.1007/Bf02651928>.
- [13] C.H. Caceres, M.B. Djurdjevic, T.J. Stockwell, J.H. Sokolowski, The effect of Cu content on the level of microporosity in Al-Si-Cu-Mg casting alloys, *Scr. Mater.* 40 (1999) 631–637. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462\(98\)00492-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462(98)00492-8).
- [14] L. Ceschini, A. Morri, S. Toschi, S. Johansson, S. Seifeddine, Microstructural and mechanical properties characterization of heat treated and overaged cast A354 alloy with various SDAS at room and elevated temperature, *Mat. Sci. Eng. a-Struct.* 648 (2015) 340–349. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.072>.
- [15] J. Rakhmonov, G. Timelli, F. Bonollo, The effect of transition elements on high temperature mechanical properties of Al-Si foundry Alloys - A review, *Adv. Eng. Mater.* 18 (2016) 1096-1105. <https://doi.org/10.1002/adem.201500468>.
- [16] D. Shin, A. Shyam, S. Lee, Y. Yamamoto, J.A. Haynes, Solute segregation at the Al/θ'-Al₂Cu interface in Al-Cu alloys, *Acta Mater.* 141 (2017) 327-340. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.09.020>.
- [17] M. Javidani, D. Larouche, Application of cast Al-Si alloys in internal combustion engine components, *Int. Mater. Rev.* 59 (2014) 132-158. <https://doi.org/10.1179/1743280413Y.00000000>.
- [18] 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>.

[19] C. Yang, P. Zhang, D. Shao, R.H. Wang, L.F. Cao, J.Y. Zhang, G. Liu, B.A. Chen, J. Sun, The influence of Sc solute partitioning on the microalloying effect and mechanical properties of Al-Cu alloys with minor Sc addition, *Acta Mater.* 119 (2016) 68–79. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.013>.

[20] L. Jiang, J.K. Li, P.M. Cheng, G. Liu, R.H. Wang, B.A. Chen, J.Y. Zhang, J. Sun, M.X. Yang, G. Yang, Microalloying ultrafine grained Al alloys with enhanced ductility, *Sci. Rep.* 4 (2014) 3605. <https://doi.org/10.1038/srep03605>.

[21] O.B.M. Hardouin Duparc, The Preston of the Guinier–Preston zones. *Guinier, Metall. Mater. Trans. B.* 41 (2010) 925–934. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9387-z>.

[22] C. Sigli, F. De Geuser, A. Deschamps, J. Lépinoux, M. Perez. Recent advances in the metallurgy of aluminum alloys. Part II: Age hardening, *C. R. Physique.* 19 (2018) 688–709. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2018.10.012>.

[23] H. I. Aaronson, M. Enomoto, J.K. Lee. Mechanisms of diffusional phase transformations in metals and alloys. CRC Press Taylor & Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300. c 677.

[24]. D. E. Laughlin, K. Hono. PHYSICAL METALLURGY. Elsevier. Fifth edition. Volume 3. Physical Metallurgy of Light Alloys. Jian-Feng Nie, Department of Materials Engineering, Monash University, Clayton, VIC, Australia.

[25]. D.A. Porter, K.E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloy, second ed. Chapman & Hall, London, 1992.

[26] D. Vaughan, J.M. Silcock, The Orientation and Shape of θ Precipitates Formed in an Al-Cu Alloy, *Physica Status Solidi.* 20 (1967) 725–736. <https://doi.org/10.1002/pssb.19670200235>.

[27] A. Guinier, Interprétation de la diffusion anormale des rayons X par les alliages à durcissement structural, *Acta Cryst.* 5 (1952) 121–130. <https://doi.org/10.1107/S0365110X52000241>.

[28] J.M. Silcock, T.J. Heal, H.K. Hardy, Structural Ageing Characteristics of Aluminum-Copper Alloys, *J. Inst. Met.* 82 (1953–1954) 239–248.

[29]. M.J. Starink, P. Van Mourik, Cooling and heating rate dependence of precipitation in an Al-Cu alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 156 (1992) 183.

[30] S.P. Ringer, K. Hono, Microstructural Evolution and Age Hardening in Aluminium Alloys: Atom Probe Field-Ion Microscopy and Transmission Electron Microscopy Studies, *Mater. Charact.* 44 (2000) 101–131. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(99\)00051-0](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(99)00051-0).

- [31] T.J. Konno, K. Hiraga, M. Kawasaki. Guinier-preston (GP) zone revisited: atomic level observation by HAADF-TEM technique, *Scr. Mater.* 44 (2001) 2303-2307. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)00909-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00909-5).
- [32] V. Gerold, On the structures of Guinier-Preston zones in Al-Cu alloys introductory paper, *Scr. Metall.* 22 (1988) 927-932. [https://doi.org/10.1016/S0036-9748\(88\)80077-2](https://doi.org/10.1016/S0036-9748(88)80077-2).
- [33] C. Wolverton, First-principles prediction of equilibrium precipitate shapes in Al-Cu alloys, *Phil. Mag. Lett.* 79 (1999) 683-690. <https://doi.org/10.1080/095008399176724>.
- [34] R.B. Nicholson, J. Nutting, Direct observation of the strain field produced by coherent precipitated particles in an age-hardened alloy, *Philos. Mag.* 3 (1958) 531-535. <https://doi.org/10.1080/14786435808244578>
- [35] Nie JF, Aaronson HI, Muddle BC. Advances in the metallurgy of aluminium alloys. In: Tiryakioglu M, editor. *Proceedings of the James Staley honorary symposium on aluminium alloys*. Materials Park, OH: ASM International; 2001.
- [36] A. Rodríguez-Veiga, B. Bellon, I. Papadimitriou, G. Esteban-Manzanares, I. Sabirov, J. Llorca, A multidisciplinary approach to study precipitation kinetics and hardening in an Al-4Cu (wt. %) alloy, *J. Alloy Compd.* 757 (2018) 504-519. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.284>.
- [37] J. da Costa Teixeira, D.G. Gram, L. Bourgeois, T.J. Bastow, A.J. Hill, C.R. Hutchinson, On the strengthening response of aluminium alloys containing shear-resistant plate-shaped precipitates, *Acta Mater.* 56 (2008) 6109-6122. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.08.023>.
- [38] J.F. Nie, *Physical Metallurgy of Light Alloys*, fifth ed., vol. 3, Elsevier, Oxford, 2014, pp. 2009-2156 (chapter 20).
- [39] T.J. Konno, K. Hiraga, M. Kawasaki, *Guinier-Preston (GP) Zone Revisited: Atomic Level Observation by HAADF-tem Technique*, Tohoku University, Japan, 2000.
- [40] Z. Shen, Q. Ding, C. Liu, J. Wang, H. Tian, J. Lie, Z Zhang, *Atomic-scale Mechanism of the $\theta'' \rightarrow \theta'$ Transformation in Al-Cu Alloys*, Zhejiang University, Hangzhou, China, 2016.
- [41] H. Liu, B. Bellon, J. Llorca, Multiscale modelling of the morphology and spatial distribution of θ' precipitates in Al-Cu alloys, *Acta Mater.* 132 (2017) 611-626. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.04.042>.
- [42] J.Y. Hwang, R. Banerjee, H.W. Doty, M.J. Kaufman, The effect of Mg on the structure and properties of Type 319 aluminum casting alloys, *Acta Mater.* 57 (2009) 1308-1317. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.11.021>.
- [43] F.J. Feikus, Optimization of Al-Si cast alloys for cylinder head applications, *AFS Trans.* 106 (1998) 225–231.

- [44] S. Roy, L.F. Allard, A. Rodriguez, W.D. Porter, A. Shyam, Comparative evaluation of cast aluminum alloys for automotive cylinder heads: part II—mechanical and thermal properties. *Metall. Mater. Trans. A* 48 (2017) 2543–2562. <https://doi.org/10.1007/s11661-017-3986-0>.
- [45] S.M. Dar, H. Liao, Creep behavior of heat resistant Al–Cu–Mn alloys strengthened by fine (θ') and coarse ($\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$) second phase particles, *Mater. Sci. Eng. A* 763 (2019) 138062. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138062>.
- [46] 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, *J. Alloys Compd.* 864 (2021) 158823. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158823>.
- [47] D. Xu, C. Zhu, C. Xu, K. Chen, Microstructures and Tensile Fracture Behavior of 2219 Wrought Al–Cu Alloys with Different Impurity of Fe, *Metals* 11 (2021) 174. <https://doi.org/10.3390/met11010174>.
- [48] S. Mondol, S. Kashyap, S. Kumar, K. Chattopadhyay, Improvement of high temperature strength of 2219 alloy by Sc and Zr addition through a novel three-stage heat treatment route, *Mater. Sci. Eng. A* 732 (2018) 157-166. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.07.003>.
- [49] U. Dahmen, K.H. Westmacott, Ledge structure and the mechanism of θ' precipitate growth in Al–Cu, *Phys. Stat. Sol.* 80 (1983) 249-262. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210800128>.
- [50] J.D. Boyd, R.B. Nicholson, The coarsening behaviour of θ'' and θ' precipitates in two Al–Cu alloys, *Acta. Metall.* 19 (1971) 1379. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(71\)90076-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(71)90076-9).
- [51] A. Biswas, D. J. Siegel, D. N. Seidman, Simultaneous Segregation at Coherent and Semicoherent Heterophase Interfaces, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 076102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.076102>.
- [52] V. Vaithyanathan, C. Wolverton, L.Q. Chen, Multiscale Modeling of Precipitate Microstructure Evolution, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 125503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.125503>.
- [53] 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>.
- [54] S.Y. Hu, M.I. Baskes, M. Stan, L.Q. Chen, Atomistic calculations of interfacial energies, nucleus shape and size of θ' precipitates in Al–Cu alloys, *Acta Mater.* 54 (2006) 4699-4707. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.06.010>.
- [55] B.C. Muddle, S.P. Ringer, I.J. Polmear, High strength microalloyed aluminium alloys, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. B* 19 (1994) 999-1023. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4832-8382-1.50177-4>.

- [56] L. Bourgeois, C. Dwyer, M. Weyland, J-F. Nie, B.C. Muddle, Structure and energetics of the coherent interface between the θ' precipitate phase and aluminium in Al–Cu, *Acta Mater.* 59 (2011) 7043–7050. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.07.059>.
- [57] G.D. Preston, Structure of Age-Hardened Aluminium-Copper Alloys, *Nature* 142 (1938) 570. <https://doi.org/10.1038/142570a0>.
- [58] A. Guinier, Structure of Age-Hardened Aluminium-Copper Alloys, *Nature* 142 (1938) 569–570. <https://doi.org/10.1038/142569b0>.
- [59] V.P. Oleshko, J.M. Howe, In situ determination and imaging of physical properties of metastable and equilibrium precipitates using valence electron energy-loss spectroscopy and energy-filtering transmission electron microscopy, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 054308. <https://doi.org/10.1063/1.2437576>.
- [60] I.J. Polmear, M.J. Couper, Design and development of an experimental wrought aluminum alloy for use at elevated temperatures. *Metall. Trans. A* 19 (1988) 1027–1035. <https://doi.org/10.1007/BF02628387>.
- [61] A. Deschamps, B. Decreus, F. De Geuser, T. Dorin, M. Weyland, The influence of precipitation on plastic deformation of Al-Cu-Li alloys, *Acta Mater.* 61 (2013) 4010–4021. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.03.015>.
- [62] I. Poon, R.K.W. Marceau, J. Xia, X.Z. Liao, S.P. Ringer, Precipitation processes in Al-Cu-Mg-Sn and Al-Cu-Mg-Sn-Ag, *Mater. Des.* 96 (2016) 385–391. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.048>.
- [63] W.G. Wang, G. Wang, Y.S. Hu, G.N. Guo, T.T. Zhou, Y.M. Rong, Temperature dependent constitutive behavior with consideration of microstructure evolution for as-quenched Al-Cu-Mn alloy, *Mater. Sci. Eng. A Struct.* 678 (2016) 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.09.090>.
- [64] D.Y. Yin, Q. Xiao, Y.Q. Chen, H.Q. Liu, D.Q. Yi, B. Wang, S. Pan, Effect of natural ageing and pre-straining on the hardening behaviour and microstructural response during artificial ageing of an Al-Mg-Si-Cu alloy, *Mater. Des.* 95 (2016) 329–339. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.119>.
- [65] A.S. Prosviryakov, K.D. Shcherbachev, Strengthening of mechanically alloyed Al based alloy with high Zr contents, *Mater. Sci. Eng. A Struct.* 713 (2018) 174–179. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.12.069>.
- [66] X.B. Guo, Y. Zhang, J. Zhang, Y.L. Deng, X.M. Zhang, A Precipitate-Strengthening Model, based on crystallographic anisotropy, stress-induced orientation, and dislocation of stress-aged Al-Cu-Mg single crystals, *Metall. Mater. Trans. A* 48 (10) (2017) 4857–4870. <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4257-9>.

- [67] J.M. Silcock, H.M. Flower, Comments on a comparison of early and recent work on the effect of trace additions of Cd, In, or Sn on nucleation and growth of θ' in Al–Cu alloys, *Scr. Mater.* 46 (2002) 389–394. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00003-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00003-9).
- [68]. Y. Chen, Z. Zhang, Z. Chen, A. Tsalanidis, M. Weyland, S. Findlay, L.J. Allen, J. Li, N.V. Medhekar, L. Bourgeois, The enhanced theta-prime (θ') precipitation in an Al-Cu alloy with trace Au additions, *Acta Mater.* 125 (2017) 340-350. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.012>.
- [69] H. Kimura, R. Hasiguti, Interaction of vacancies with Sn atoms and the rate of GP zone formation in an Al-Cu-Sn alloy, *Acta Metall.* 9 (12) (1961) 1076-1078.
- [70] H. Hardy, The ageing characteristics of ternary aluminium copper alloys with cadmium, indium or tin, *J. Inst. Met.* 80 (9) (1952) 483-492.
- [71] B. Noble, Theta-prime precipitation in aluminium-copper-cadmium alloys, *Acta Metall.* 16 (3) (1968) 393-401.
- [72] J. Nuyten, Quenched structures and precipitation in Al-Cu alloys with and without trace additions of Cd, *Acta Metall.* 15 (11) (1967) 1765-1770.
- [73] S. Ringer, K. Hono, T. Sakurai, The effect of trace additions of Sn on precipitation in Al-Cu alloys: an atom probe field ion microscopy study, *Metall. Mater. Trans. A* 26 (1995) 2207-2217. <https://doi.org/10.1007/BF02671236>.
- [74] L. Bourgeois, J. F. Nie, B. C. Muddle, Assisted nucleation of θ' phase in Al–Cu–Sn: the modified crystallography of tin precipitates, *Phil. Mag.* 85 (2005) 3487-3509. <https://doi.org/10.1080/14786430500228473>.
- [75] L. Bourgeois, C. Dwyer, M. Weyland, J.-F. Nie, B.C. Muddle, The magic thicknesses of θ' precipitates in Sn-microalloyed Al-Cu, *Acta Mater.* 60 (2) (2012) 633-644.
- [76] Y. Cao, X. Chen, Z. Wang, K. Chen, W. Tang, S. Pan, X. Yang, J. Qin, S. Li, Y. Wang, Effect of Cd micro-addition on microstructure and mechanical properties in ternary Al-Si-Cu alloy, *J. Alloys Compd.* 851 (2021) 156739. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156739>.
- [77] T. Honma, D.W. Saxy, S.P. Ringer, Effect of Trace Addition of Sn in Al-Cu Alloy, *Aluminium Alloys* 519–521 (2006) 203–208. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.519-521.203>.
- [78] J.M. Silcock, T.S. Heal, H.K. Hardy, The Phase Sections at 500 and 350°C of Al Rich Al-Cu-Li Alloys, *J Inst Metals* 84 (1955-1956) 423-428.
- [79] L. Bourgeois, T. Wong, X.Y. Xiong, J.F. Nie, B.C. Muddle, Interaction between Cu and Sn in the Early Stages of Ageing of Al-1.7at.%Cu-0.01at.%Sn, *Mater. Sci. Forum* 519-521 (2006) 495-500. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.519-521.495>.
- [80] R. Sankaran, C. Laird, Effect of trace additions Cd, In and Sn on the interfacial structure and kinetics of growth of θ' plates in Al-Cu alloy, *Mat. Sci. Eng.* 14 (1974) 271-279.

- [81] H.I. Aaronson, J.B. Clark, C. Laird, Interfacial Energy of Dislocation and Coherent Interphase Boundaries, *Metal Sci. J.* 2 (1968) 155-158. <https://doi.org/10.1179/030634568790443305>
- [82] L. Bourgeois, J.F. Nie, B.C. Muddle, On the role of tin in promoting nucleation of the θ' phase in Al-Cu-Sn, *Mater. Sci. Forum* 396- 402 (2002) 789-794.
- [83] W.M. Stobbs, G.R. Purdy, The elastic accommodation of semicoherent θ' in Al-4wt.% Cu alloy, *Acta Metall.* 26 (1978) 1069-1081.
- [84] Villars P, editor. *Handbook of ternary alloy phase diagrams*. MaterialsPark, OH: ASM International; 1994. p. 3361.
- [85] G. Erderlyi, K. Freitag, H. Mehrer, Diffusion of tin implanted in aluminium, *Phil. Mag. A* 63 (1991) 1167-1174. <https://doi.org/10.1080/01418619108205575>
- [86] Massalski TB. *Binary alloy phase diagrams*. Materials Park, OH: ASM International; 1990.
- [87] X. Gao, J.F. Nie and B.C. Muddle, in *Proc. Int. Conf. Solid–Solid Phase Transformations '99*, edited by M. Koiwa, K. Otsuka and T. Miyazaki (Japan Inst. Metals, 1999).
- [88] R. Sankaran, C. Laird, Effect of trace additions Cd, In and Sn on the interfacial structure and kinetics of growth of θ' plates in Al-Cu alloy, *Mat. Sci. Eng.* 14 (1974) 271-279.
- [89] D. Mitlin, J.W. Morris, V. Radmilovic, U. Dahmen, Precipitation and Ageing in Al-Si-Ge-Cu, *Met. Mater. Trans. A* 32 (2001) 197-199. <https://doi.org/10.1007/s11661-998-0335-3D>.
- [90] J.F. Nie, H.I. Aaronson and B.C. Muddle, in *Proc. Int. Conf. On Solid-Solid Phase Transformations*, Vol. 12 (Japan Inst. Metals, 1999).
- [91] J.F. Nie and B.C. Muddle, The lattice correspondence and diffusional-displacive phase transformations, *Materials Forum*, (1999) 23 - 40.
- [92] K. M. Knowles, W. M. Stobbs The structure of {111} age-hardening precipitates in Al–Cu–Mg–Ag alloys. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 44 (3) (1988) 207-227. doi:10.1107/s0108768187012308
- [93] B.C. Muddle, I.J. Polmear, The precipitate Ω phase in Al-Cu-Mg-Ag alloys. *Acta Metallurgica*, 37 (3) (1989) 777-789. doi:10.1016/0001-6160(89)90005-9.
- [94] E. Holmes, B. Noble, Resistivity examination of artificial ageing in an aluminium-copper-cadmium alloy, *Journal of the Institute of Metals* 95 (1967) 106.
- [95] T. Homma, M.P. Moody, D. Saxy, S.P. Ringer, Effect of Sn addition in precipitation stage in Al-Cu alloys: A correlative transmission electron microscopy and atom probe tomography study, *Metall. Mater. Trans. A* 43 (2012) 2192-2202. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1111-y>.
- [96] P.G. Shewmon: *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, New York, NY, 1983.
- [97] B. Klobes, O. Balarisi, M. Liu, T. Staab, K. Maier, The effect of microalloying additions of Au on the natural ageing of Al-Cu, *Acta Mater.* 58 (19) (2010) 6379-6384. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.07.059>.

- [98] Y. Zhang, Z. Zhang, N.V. Medhekar, L. Bourgeois, Vacancy-tuned precipitation pathways in Al-1.7Cu-0.025In-0.025Sb (at.%) alloy, *Acta Mater.* 141 (2017) 341-351. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.09.025>.
- [99] H. Kimura, A. Kimura, R. Hasiguti, A resistometric study on the role of quenched-in vacancies in ageing of Al-Cu alloys, *Acta Metall.* 10 (6) (1962) 607-619. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(62\)90050-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(62)90050-0).
- [100] C. Wolverton, Solute-vacancy binding in aluminum, *Acta Mater.* 55 (17) (2007) 5867-5872. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.06.039>.
- [101] H. Ohkubo, Y. Nagai, K. Inoue, Z. Tang, M. Hasegawa, Vacancy-solute binding energies in aluminum by positron annihilation, *Mater. Sci. Forum* 445-446 (2004) 165–167. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.445-446.165>.
- [102] M. Werinos, H. Antrekowitsch, T. Ebner, R. Prillhofer, W. Curtin, P. Uggowitzer, S. Pogatscher, Design strategy for controlled natural aging in Al-Mg-Si alloys, *Acta Mater.* 118 (2016) 296-305. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.048>.
- [103] Y. Hu, G. Wang, M. Ye, S. Wang, L. Wang, Y. Rong, A precipitation hardening model for Al-Cu-Cd alloys, *Mater. Des.* 151 (2018) 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.04.057>.
- [104] A.J. McAllister, D. Kahan, The Al-Sn (aluminum-tin) system, *Bull. Alloy Phase Diagr.* 4 (1983) 410–414. <https://doi.org/10.1007/BF02868095>.
- [105] L. Mondolfo, *Aluminum Alloys: Structure and Properties*, Butterworth-Heinemann, Oxford 1976.
- [106] M. Swanson, T. Wichert, L. Howe, A. Quenneville, Clustering and precipitation of indium atoms in quenched Al-In crystals, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 15 (1986) 413.
- [107] G. Kemerink, F. Pleiter, Indium segregation in dilute indium-aluminium alloys, *Scr. Metall.* 19 (1985) 881-886. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(85\)90213-3](https://doi.org/10.1016/0036-9748(85)90213-3)
- [108] Y. Cao, X. Chen, Z. Wang, K. Chen, W. Tang, S. Pan, X. Yang, J. Qin, S. Li, Y. Wang, Effect of Cd micro-addition on microstructure and mechanical properties in ternary Al-Si-Cu alloy, *J. Alloys Compd.* 851 (2021) 156739. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156739>.
- [109] C.R. Hutchinson, X. Fan, S.J. Pennycook, G.J. Shiflet, On the origin of the high coarsening resistance of ω plates in Al-Cu-Mg-Ag Alloys, *Acta Mater.* 49 (2001) 2827-2841. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00155-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00155-0).
- [110] L. Reich, M. Murayama, K. Hono, Evolution of Ω phase in an Al-Cu-Mg-Ag alloy a three-dimensional atom probe study, *Acta Mater.* 46 (1998) 6053-6062. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00280-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00280-8)
- [111] I.J. Polmear, *Light Alloys From Traditional Alloys to Nanocrystals*. Fourth edition; Butterworth-Heinemann, Elsevier: Oxford, UK, 2006.

- [112] Lipeng Sun, Douglas L. Irving, Mohammed A. Zikry, D.W. Brenner, First-principles investigation of the structure and synergistic chemical bonding of Ag and Mg at the Al | Ω interface in a Al–Cu–Mg–Ag alloy, *Acta Mater.* 57 (2009) 3522-3528. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.04.006>.
- [113] K. Hono, N. Sano, S.S. Babu, R. Okano, T. Sakurai, Atom probe study of the precipitation process in Al–Cu–Mg–Ag alloys, *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) 829–838.
- [114] I.S. Suh, J.K. Park, The shape and orientation of the minimum strain energy of coherent ellipsoidal precipitate in an anisotropic cubic material, *Acta Metall. Mater.* 43 (1995) 4495–4503. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(95\)00131-E](https://doi.org/10.1016/0956-7151(95)00131-E).
- [115] E. Gariboldi, P. Bassani, M. Albu, F. Hofer, Presence of silver in the strengthening particles of an Al-Cu-Mg-Si-Zr-Ti-Ag alloy during severe overaging and creep, *Acta Mater.* 125 (2017) 50-57. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.056>.
- [116] J.M. Rosalie, L. Bourgeois, Silver segregation to θ' (Al₂Cu)-Al interfaces in Al-Cu-Ag alloys, *Acta Mater.* 60 (2012) 6033-6041. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.07.039>.
- [117] B.A. Chen, G. Liu, R.H. Wang, J.Y. Zhang, L. Jiang, J.J. Song, J. Sun, Effect of interfacial solute segregation on ductile fracture of Al-Cu-Sc alloys, *Acta Mater.* 61 (2013) 1676-1690. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.043>.
- [118] Y.H. Gao, C. Yang, J.Y. Zhang, L.F. Cao, G. Liu, J. Sun, E. Ma, Stabilizing nanoprecipitates in Al-Cu alloys for creep resistance at 300 °C, *Mater. Res. Lett.* 7 (2019) 18-25.
- [119] J. Rosler, M. Baker, A theoretical concept for the design of high-temperature materials by dual-scale particle strengthening, *Acta Mater.* 48 (2000) 3553-3567. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00109-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00109-9).
- [120] A. De Luca, D.N. Seidman, D.C. Dunand, Effects of Mo and Mn microadditions on strengthening and over-aging resistance of nanoprecipitation strengthened Al-Zr-Sc-Er-Si alloys, *Acta Mater.* 165 (2018) 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.11.031>
- [121] R.A. Karnesky, L. Meng, D.C. Dunand, Strengthening mechanisms in aluminum containing coherent Al₃Sc precipitates and incoherent Al₂O₃ dispersoids, *Acta Mater.* 55 (2007) 1299-1308. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.10.004>.
- [122] J. Rakhmonov, K. Liu, L. Pan, F. Breton, X.-G. Chen, Enhanced mechanical properties of high-temperature-resistant Al-Cu cast alloy by microalloying with Mg, *J. Alloys Compd.* 827 (2020) 154305. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154305>.
- [123] B. Gault, F. de Geuser, L. Bourgeois, B.M. Gabble, S.P. Ringer, B.C. Muddle, Atom probe tomography and transmission electron microscopy characterization of precipitation in an Al-Cu-Li-Mg-Ag alloy, *Ultramicroscopy.* 111 (2011) 683-689. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2010.12.004>.

- [124] S. Mondol, S.K. Makineni, S. Kumar, K. Chattopadhyay, Enhancement of high temperature strength of 2219 alloys through small additions of Nb and Zr and a novel heat treatment, *Metall. Mater. Trans. 49A* (2018) 3047-3057. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4614-3>.
- [125] E.A. Marquis, D.N. Seidman, Nanoscale structural evolution of Al_3Sc precipitates in $\text{Al}(\text{Sc})$ alloys, *Acta Mater. 49* (2001) 1909-1919. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00116-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00116-1).
- [126] D.N. Seidman, E.A. Marquis, D.C. Dunand, Precipitation strengthening at ambient and elevated temperatures of heat-treatable $\text{Al}(\text{Sc})$ alloys, *Acta Mater. 50* (2002) 4021-4035. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00201-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00201-X).
- [127] C.B. Fuller, D.N. Seidman, D.C. Dunand, Mechanical properties of $\text{Al}(\text{Sc},\text{Zr})$ alloys at ambient and elevated temperatures, *Acta Mater. 51* (2003) 4803-4814. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00320-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00320-3).
- [128] M.E. VanDalen, D.C. Dunand, D.N. Seidman, Microstructural evolution and creep properties of precipitation-strengthened $\text{Al}-0.06\text{Sc}-0.02\text{Gd}$ and $\text{Al}-0.06\text{Sc}-0.02\text{Yb}$ (at.%) alloys, *Acta Mater. 59* (2011) 5224-5237. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.04.059>.
- [129] C. Booth-Morrison, Z. Mao, M. Diaz, D.C. Dunand, C. Wolverton, D.N. Seidman, Role of silicon in accelerating the nucleation of $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ precipitates in dilute $\text{Al}-\text{Sc}-\text{Zr}$ alloys, *Acta Mater. 60* (2012) 4740-4752. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.05.036>.
- [130] N.Q. Vo, D.C. Dunand, D.N. Seidman, Improving aging and creep resistance in a dilute $\text{Al}-\text{Sc}$ alloy by microalloying with Si, Zr and Er, *Acta Mater. 63* (2014) 73-85. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.10.008>.
- [131] C. Booth-Morrison, D.C. Dunand, D.N. Seidman, Coarsening resistance at 400 °C of precipitation-strengthened $\text{Al}-\text{Zr}-\text{Sc}-\text{Er}$ alloys, *Acta Mater. 59* (2011) 7029-7042. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.07.057>.
- [132] A. De Luca, D.C. Dunand, D.N. Seidman, Microstructure and mechanical properties of a precipitation-strengthened $\text{Al}-\text{Zr}-\text{Sc}-\text{Er}-\text{Si}$ alloy with a very small Sc content, *Acta Mater. 144* (2018) 80-91. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.040>.
- [133] Y.H. Gao, L.F. Cao, J. Kuang, J.Y. Zhang, G. Liu, J. Sun, Assembling dual precipitates to improve high-temperature resistance of multi-microalloyed $\text{Al}-\text{Cu}$ alloys, *J. Alloys Compd. 822*, (2020) 153629. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153629>.
- [134] K. Amouri, Sh. Kazemi, A. Momeni, M. Kazazi. Microstructure and mechanical properties of Al-nano/micro SiC composites produced by stir casting technique. *Mater. Sci. Eng. A. 674* (2016) 569–578. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.08.027>.
- [135] J. Liu, C. Liang. Microstructure characterization and mechanical properties of bulk nanocrystalline aluminium prepared by SPS and followed by high temperature extruded techniques. *Mater. Lett. 206* (2017) 95–99. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.129>.

- [136] I. Mobasherpour, A.A. Tofigh, M. Ebrahimi. Effect of nano-size Al_2O_3 reinforcement on the mechanical behavior of synthesis 7075 aluminum alloy composites by mechanical alloying. *Mater. Chem. Phys.* 138 (2013) 535-541. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.12.015>.
- [137] Т.К. Акопян, Н.В. Летягин, М.Е. Самошина. Алюноматричный естественный композиционный материал на основе системы Al-Ca-Ni-La-Fe. *Известия высших учебных заведений. цветная металлургия.* 4 (2019) 57-69.
- [138] A.K. Chaubey, S. Scudino, N.K. Mukhopadhyay, M. Samadi Khoshkhoo, B.K. Mishrac, J. Eckerta, Effect of particle dispersion on the mechanical behavior of Al-based metal matrix composites reinforced with nanocrystalline Al–Ca intermetallics, *J. Alloy Compd.* 536 (2012) 134-137. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.075>.
- [139] N.A. Belov, E.A. Naumova, D.G. Eskin, Casting alloys of the Al-Ce-Ni System: Microstructural Approach to Alloy Design. *Mater. Sci. Eng. A.* 271 (1999) 134-142. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00343-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00343-3).
- [140] R. Kakitani, R.V. Reyes, A. Garcia, J.E. Spinelli, N. Cheung, Relationship between spacing of eutectic colonies and tensile properties of transient directionally solidified Al-Ni eutectic alloy, *J. Alloy Compd.* 733 (2018) 59-68. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.288>.
- [141] Y. Jiang, X. Shi, X. Bao, Y. He, S. Huang, D. Wu, W. Bai, L. Liu, L. Zhang, Experimental investigation and thermodynamic assessment of Al–Ca–Ni ternary system, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 12409-12426. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1338-5>.
- [142] A.B. Anwar, Q.-C. Pham, Selective laser melting of AlSi10Mg: Effects of scan direction, part placement and inert gas flow velocity on tensile strength, *J. Mater. Process. Technol.* 240 (2017) 388–396. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.10.015>.
- [143] N. Uzan, I. Rosenthal, A. Stern, Macro- and Microstructural Characterization of Cup-Shaped AlSi10Mg Components Fabricated by Selective Laser Melting (SLM), *Metallography, Microstructure, and Analysis* 5 (2016) 512–519. <https://doi.org/10.1007/s13632-016-0305-x>.
- [144] X.P. Li, K.M. O'Donnell, T.B. Sercomb, Selective laser melting of Al-12Si alloy: Enhanced densification via powder drying, *Addit. Manuf.* 10 (2016) 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.01.003>.
- [145] R. Chou, J. Milligan, M. Paliwal and M. Brochu, Additive Manufacturing of Al-12Si Alloy Via Pulsed Selective Laser Melting, *JOM.* 67 (2015) 590-596. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1272-9>.
- [146] A.K. Chaubey, S. Scudino, N.K. Mukhopadhyay, M. Samadi Khoshkhoo, B.K. Mishrac, J. Eckerta, Effect of particle dispersion on the mechanical behavior of Al-based metal matrix composites reinforced with nanocrystalline Al–Ca intermetallics, *J. Alloy Compd.* 536 (2012) 134-137. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.075>.

- [147] N.A. Belov, T.K. Akopyan, E.A. Naumova. Calcium-Containing Aluminum Alloys, in Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys, First Edition, Edited by George E. Totten, Murat Tiryakioğlu, and Olaf Kessler, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2019, p. 192-206.
- [148] L. Ratke, J. Alkemper, Ordering of the fibrous eutectic microstructure of Al-Al₃Ni due to accelerated solidification conditions, *Acta Mater.* 48 (2000) 1939-1948. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00461-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00461-9).
- [149] X. Li, Y. Fautrelle, Z. Ren, Y. Zhang, C. Esling, Effect of a high magnetic field on the Al-Al₃Ni fiber eutectic during directional solidification, *Acta Mater.* 58 (2010) 2430-2441. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.12.029>.
- [150] V. Kh. Mann, A.N. Alabin, A.Yu. Krokhin, A.V. Frolov, N.A. Belov, New generation of high strength aluminum casting alloys, *Light Metal Age.* 73 (2015) 44-47.
- [151] Y. Guo, Y. Wang, H. Chen, H. Xu, M. Hu, Z. Ji, First-principles study on stability, electronic, mechanical and thermodynamic properties of Al-Cu-RE ternary compounds, *Solid State Commun.* 287 (2019) 63-67. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2018.10.008>.
- [152] Belov, N.A.; Aksenov, A.A.; Eskin, D.G. Iron in aluminum alloys: impurity and alloying element. Taylor & Francis: London, UK, 2002, 360 p.
- [153] Добаткин В.И., Елагин В.И., Федоров В.М. Быстроакристаллизованные алюминиевые сплавы. — М.: ВИЛС. 1995.
- [154] N.A. Belov, V.S. Zolotorevskij, D.V. Luzgin, Effect of heat treatment on the morphology of ironbearing phases in aluminium alloys, *Adv. Mater.* 3 (1996) 228-238.
- [155] Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. — М.: МИСиС, 2005. — 376 с.
- [156] Белов Н. А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. — М. : МИСиС, 2010.
- [157] P.K. Shurkin, N.A. Belov, T.K. Akopyan, A.N. Alabin, A.S. Aleshchenko, N.N. Avxentieva, Formation of the structure of thin-sheet rolled product from a high-strength sparingly alloyed aluminum alloy “nikalin”, *Phys. Metals Metallogr.* 118 (2017) 896-904. <https://doi.org/10.1134/S0031918X17070109>.
- [158] Белов Н. А., Наумова Е. А., Акопян Т. А. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. — М. : Издательский дом «Руда и Металлы», 2016. — 256 с.
- [159] T.K. Akopyan, N.A. Belov, Approaches to the design of the new high-strength casting aluminum alloys of 7xxx series with high iron content, *Non-ferrous Metals* 1 (2016) 20-27.
- [160] W. Yu, Q. Hao, The phase transformation of Al₉(Mn, Ni)₂ eutectic phase in an Al-4Ni-2Mn alloy during heat treatment, *Mater Charact.* 129 (2017) 53-59. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.04.021>.

- [161] W. Yu, Q. Hao, L. Fan, J. Li, Eutectic solidification microstructure of an Al-4Ni-2Mn alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 639 (2015) 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.259>.
- [162] C. Suwanpreecha, P. Pandee, U. Patakham, C. Limmaneevichitr. New generation of eutectic Al-Ni casting alloys for elevated temperature services. *Mater. Sci. Eng. A* 709 (2018) 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.034>.
- [163] C.S. Tiwary, S. Kashyap, D.H. Kim, K. Chattopadhyay, Al based ultra-fine eutectic with high room temperature plasticity and elevated temperature strength, *Mater. Sci. Eng. A* 639 (2015) 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.05.024>.
- [164] M. Glazoff, A. Khvan, V. Zolotorevsky, N. Belov, A. Dinsdale, *Casting Aluminum Alloys*, second ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 2018.
- [165] М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар, *Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния: Справочник* изд. Наука, Москва, 1977, 228 с.
- [166] U.N. Entony, F.R. Ashton, M.D. Boll, et al. , in: E. John, Hatch (Eds.), *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*, ASM, Metals Park, OH, 1984.
- [167] L. Jin, Y. Kang, Chartrand P., C.D. Fuerst, Thermodynamic evaluation and optimization of Al-La, Al-Ce, Al-Pr, Al-Nd and Al-Sm systems using the Modified Quasichemical model for liquids, *Calphad*, 35 (2011) 30-41. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2010.11.002>.
- [168] S. Zhou, R.E. Napolitano, Phase equilibria and thermodynamic limits for partition less crystallization in the Al-La binary system, *Acta Mater.* 54 (2006) 831-840. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.10.013>.
- [169] M.C. Gao, N. Ünlü, G.J. Shiflet, M. Mihalkovic, M. Widom, Reassessment of Al-Ce and Al-Nd binary systems supported by critical experiments and first-principles energy calculations, *Metall. Mater. Trans., A* 36 (2005) 3269–3279. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0001-y>.
- [170] H. Okamoto, Al-Pr (aluminum-praseodymium), *JPE.* 21 (2000) 207. <https://doi.org/10.1361/105497100770340318>.
- [171] K.H.J. Buschow, The lanthanum-aluminum system, *Philips Res. Rept.* 20 (1965) 337.
- [172] K.H.J. Buschow, J.H.N.V. Vucht, The binary systems cerium-aluminum and praseodymium-aluminum, *Z. Metallk.* 57 (1966) 162.
- [173] K.H.J. Buschow, Phase relations and intermetallic compounds in the systems neodymium-aluminum and gadolinium-aluminum, *J. Less Common Met.* 9 (1965) 452-456. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(65\)90129-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(65)90129-3).
- [174] CAO Zujun, KONG Gang, CHE Chunshan, WANG Yanqi, PENG Haotang, Experimental investigation of eutectic point in Al-rich Al-La, Al-Ce, Al-Pr and Al-Nd systems, *J. Rare Earth.* 35 (2017) 1022-1028. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)61008-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)61008-1).

- [175] J.H.N.V. Vucht, K.H.J. Buschow, On the binary aluminum rich compounds of the rare-earth, Philips Res. Rept. 19 (1964) 319.
- [176] A.H. Gomes de Mesquita, K. Buschow, The crystal structure of So-called (α -LaAl₄(La₃Al₁₁)), Acta Crystallogr. 22 (1967) 497–501. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67001045>.
- [177] F. Czerwinski, Cerium in aluminum alloys, J. Mater. Sci. 55 (2020) 24–72. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03892-z>.
- [178] D. Weiss, Improved High-Temperature Aluminum Alloys Containing Cerium, J. Mater. Eng and Perform 28 (2019) 1903–1908. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-3884-2>.
- [179] C. Tang, Y. Du, J. Wang, H. Zhou, L. Zhang, F. Zheng, Correlation between thermodynamics and glass forming ability in the Al–Ce–Ni system, Intermetallics. 18 (2010) 900–906. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2009.12.027>.
- [180] H. Wang, Z. Li, Z. Chen, B. Yang, Thermodynamic optimization of the Ni–Al–Ce ternary system, J Phase Equilib Diffus. 37 (2016) 222–228. <https://doi.org/10.1007/s11669-015-0447-6>.
- [181] O.S. Zarechnyuk, T.I. Yanson, R.M. Ryhal, System Ce–Ni–Al in the range 0–0.333 at.% Ce, Izv. AN SSSR, Metally 4 (1983) 192.
- [182] Н.А. Белов, Е.А. Наумова, Перспективы создания конструкционных литьевых сплавов эвтектического типа на основе системы Al–Ce–Ni, Металлы 6 (1996) 146 – 152.
- [183] N.A. Belov, A.V. Khvan, The ternary Al–Ce–Cu phase diagram in the aluminum-rich corner, Acta Mater. 55 (2007) 5473–5482. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.06.009>.
- [184] D.R. Manca, Yu. Churyumov, V. Pozdniakov, A.S. Prosviryakov, D. K. Ryabov, A.Yu. Krokhin, V.A. Korolev, D.K. Daubarayte, Microstructure and Properties of Novel Heat Resistant Al–Ce–Cu Alloy for Additive Manufacturing, Metals and Materials International. 25 (2019) 633–640. <https://doi.org/10.1007/s12540-018-00211-0>.
- [185] L.G. Zhang, L.B. Liu, G.X. Huang, H.Y. Qi, B.R. Jia, Z.P. Jina, Thermodynamic assessment of the Al–Cu–Er system, Calphad. 32 (2008) 527–534. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.05.002>.
- [186] N.A. Belov, A.V. Khvan, A.N. Alabin, Microstructure and phase composition of Al–Ce–Cu alloys in the Al-rich corner, Mater. Sci. Forum 519–521 (2006) 395–400.
- [187] A.V. Pozdniakov, R.Y. Barkov, Microstructure and materials characterisation of the novel Al–Cu–Y alloy, Mater. Sci. Technol. 34 (2018) 1489–1496. <https://doi.org/10.1080/02670836.2018.1460536>.
- [188] A.V. Pozdnyakova, R.Yu. Barkov, Zh. Sarsenbaev, S.M. Amer, A.S. Prosviryakov, Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of a New Al–Cu–Er Wrought Alloy, Phys. Metals Metallogr. 120 (2019) 614–619. <https://doi.org/10.1134/S0031918X19060097>.

- [189] N.A. Belov, T.K. Akopyan, N.O. Korotkova, E.A. Naumova, 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>.
- [190] E.A. Naumova, Use of Calcium in Alloys: From Modifying to Alloying, *Russ. J. Non-ferrous Metals* 59 (2018) 284–298. <https://doi.org/10.3103/S1067821218030100>
- [191] E. Naumova, V. Doroshenko, M. Barykin, T. Sviridova, A. Lyasnikova, P. Shurkin, Hypereutectic Al–Ca–Mn–(Mg) alloys as natural eutectic composites, *Metals*, 11 (2021) 890. <https://doi.org/10.3390/met11060890>.
- [192] D. Kevorkov, R. Schmid-Fetzer, The Al–Ca system, part 1: experimental investigation of phase equilibria and crystal structures, *Z. Metallkde.* 92 (2001) 946–952. <https://doi.org/10.1515/ijmr-2001-0172>.
- [193] N. Belov, E. Naumova, T. Akopyan, V. Doroshenko, Phase diagram of Al–Ca–Mg–Si system and its application for the design of aluminum alloys with high magnesium content, *Metals* 7 (2017) 429–445. <https://doi.org/10.3390/met7100429>.
- [194] T.K. Akopyan, N.V. Letyagin, V.V. Doroshenko, Aluminum matrix composites based on Al–Ca–Ni–Ce system, strengthened with nanoparticles of L1₂ phase without use of quenching, *Tsvetn. Met.*, 12 (2018) 56–61. <https://doi.org/10.17580/tsm.2018.12.08>.
- [195] E.A. Naumova, T.K. Akopyan, N.V. Letyagin, M. A. Vasina, Investigation of the structure and properties of eutectic alloys of the Al–Ca–Ni system containing REM, *Non-ferrous Met.* 2 (2018) 25–30. <https://doi.org/10.17580/nfm.2018.02.05>.
- [196] N.A. Belov, E.A. Naumova, A.N. Alabin, I.A. Matveeva, Effect of scandium on structure and hardening of Al–Ca eutectic alloys, *J. Alloys Compd.* 646, 741–747 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.155>.
- [197] N.A. Belov, T.K. Akopyan, S.S. Mishurov, N.O. Korotkova, Effect of Fe and Si on the microstructure and phase composition of the aluminum-calcium eutectic alloys, *Non-Ferrous Met.* 2 (2017) 37–42. <https://doi.org/10.17580/nfm.2017.02.07>.
- [198] N.A. Belov, E.A. Naumova, T.K. Akopyan, Phase diagram of the Al–Ca–Fe–Si system and its application for the design of aluminum matrix composites, *JOM* 70 (2018) 2710–2715. 2710–2715 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11837-018-2948-3>.
- [199] P.K. Shurkin, A.P. Dolbachev, E.A. Naumova, V. V. Doroshenko, Effect of iron on the structure, strengthening, and physical properties of Al–Zn–Mg–Ca alloys, *Tsvetn. Met.* 5 (2018) 69–77. <https://doi.org/10.17580/tsm.2018.05.10>.
- [200] N. Belov, E. Naumova, and T. Akopyan, Eutectic alloys based on the Al–Zn–Mg–Ca system: Microstructure, phase composition and hardening, *Mater. Sci. Technol.* 33 (2017) 656. <https://doi.org/10.1080/02670836.2016.1229847>.

- [201] K. Swaminathan, K.A. Padmanabhan, Tensile flow and fracture behaviour of a superplastic Al-Ca-Zn alloy, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 4579-4586. <https://doi.org/10.1007/BF01129909>.
- [202] D.M. Moore, L.R. Morris, A new superplastic aluminum sheet alloy. *Mater. Sci. Eng. A* 43 (1980) 85-92. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(80\)90211-6](https://doi.org/10.1016/0025-5416(80)90211-6).
- [203] S.G. Shabestari, The effect of iron and manganese on the formation of intermetallic compounds in aluminum–silicon alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 383(2) (2004) 289-298. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.06.022>.
- [204] L. Lu, A.K. Dahle, Iron-rich intermetallic phases and their role in casting defect formation in hypoeutectic Al-Si alloys, *MMTA* 36(13) (2005) 819 – 835. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-1012-4>.
- [205] L. Kucharíková, E. Tillová, O. Bokůvká, Recycling and properties of recycled aluminium alloys used in the transportation industry, *Transport Problems* 11(2) (2016) 117–122. <https://doi.org/10.20858/tp.2016.11.2.11>.
- [206] K. Uttarasak, W. Chongchitnan, K. Matsuda, T. Chairuangsri, J. Kajornchaiyakul, Ch. Banjongprasert, Evolution of Fe-containing intermetallic phases and abnormal grain growth in 6063 aluminum alloy during homogenization, *Results in Physics* 15 (2019) 102535. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102535>.
- [207] L. Kucharíková, M. Mazur, E. Tillová, M. Chalupová, D. Závodská, A. Vaško, Fracture behavior of the secondary A226 cast alloy with 0.9% Fe, *Procedia Structural Integrity* 13 (2018) 1577-1582. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2018.12.322>.
- [208] L.V. Kamaeva, I.V. Sterkhova, V.I. Lad'yanov, R.E. Ryltsev, N.M. Chtchelkatchev, Phase selection and microstructure of slowly solidified Al-Cu-Fe alloys. *J. Cryst. Growth* 531 (2020) 125318. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125318>.
- [209] Gorny, J. Manickaraj, Zh. Cai, S. Shankar, Evolution of Fe based intermetallic phases in Al–Si hypoeutectic casting alloys: Influence of the Si and Fe concentrations, and solidification rate, *J. Alloy. Compd.* 577 (2013) 103-124. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.139>.
- [210] X. Zhang, D. Wang, Y. Zhou, X. Chong, X. Li, H. Zhang, H. Nagaumi, Exploring crystal structures, stability and mechanical properties of Fe, Mn-containing intermetallics in Al-Si Alloy by experiments and first-principles calculations, *J. Alloy. Compd.* 876 (2021) 160022. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160022>.
- [211] G. Petzow, G. Effenberg, eds., *Ternary Alloys: A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams* (Weinheim: Wiley-VCH, 1990), vol. 3, p. 647.
- [212] N.A. Belov, E.A. Naumova, and T.K. Akopyan, Effect of 0.3% Sc on microstructure, phase composition and hardening of Al-Ca-Si eutectic alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 27(4) (2017) 741-746

- [213] N.A. Belov, D.G. Eskin, and A.A. Aksenov, *Multicomponent Phase Diagrams: Applications for Commercial Aluminium Alloys* (Amsterdam: Elsevier, 2005), p. 424.
- [214] N.A. Belov, E.A. Naumova, T.K. Akopyan, V. V. Doroshenko. Phase Diagram of the Al-Ca-Fe-Si System and Its Application for the Design of Aluminum Matrix Composites, *JOM* 70 (2018) 2710–2715. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-2948-3>
- [215] V.S. Zolotorevskiy, N.A. Belov, M.V. Glazoff, *Casting Aluminum Alloys* (Amsderdam: Elsevier, 2007), p. 530.
- [216] Н.А. Белов, В.В. Дорошенко, Е.А. Наумова, В.Д. Илюхин, Структура и механические свойства отливок сплава Al - 6 % Ca - 1 % Fe, полученных литьем под давлением, *Цветные металлы*. 3 (2017) 69-75. <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.03.11>
- [217] Backerud L., Chai G., Tamminen J. Solidification characteristics of aluminum alloys. Vol. 2: *Foundry Alloys*, Des Plaines. — AFS / SkanAluminium, 1990. — 136 p.
- [218]. Белов Н. А., Савченко С. В., Белов В. Д. Атлас микроструктур промышленных силуминов. — М. : Издательский Дом «МИСиС», 2009. — 204 с.
- [219] ГОСТ 1583–93. Сплавы алюминиевые литьевые. Технические условия. — Введ. 1997–01–01
- [220] Toropova L S, Eskin D G, Kharakterova M L, Dobatkina T V. Advanced aluminum alloys containing scandium: structure and properties [M]. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1998.
- [221] Z. Jia, J. Royset, J. Solberg, Q. Liu, Formation of precipitates and recrystallization resistance in Al-Sc-Zr alloys, *T. Nonferr. Metal Soc.* 22(8) (2012) 1866–1871. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61399-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61399-X).
- [222] W.W. Zhou, B. Cai, W. Li, Z.H. Liu, S. Yang, Heat resistant Al–0.2Sc–0.04Zr electrical conductor, *Mater. Sci. Eng. A* 552 (2012) 353–358. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.05.051>.
- [223] R. Guan, H. Jin, W. Jiang, X. Wang, Y. Wang, Z. Li, J. Zhang, H. Liu, Quantitative contributions of solution atoms, precipitates and deformation to microstructures and properties of Al–Sc–Zr alloys, *T. Nonferr. Metal Soc.* 29(5) (2019) 907–918. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)65000-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65000-4).
- [224] C. B. Fuller, D.N. Seidman, Temporal evolution of the nanostructure of Al(Sc, Zr) alloys: Part II–Coarsening of $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ precipitates, *Acta Mater.* 53 (2005) 5415–5428. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2005.08.016>.
- [225] K.E. Knipling, R.A. Karnesky, C.P. Lee, D.C. Dunand, D.N. Seidman. Precipitation evolution in Al–0.1Sc, Al–0.1Zr and Al–0.1Sc–0.1Zr (at.%) alloys during isochronal ageing. *Acta Mater.* 58 (2010) 5184–5195. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.05.054>.

- [226] 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>.
- [227] Christian H. Liebscher, Mengji Yao, Pouluqi Dey, Marta Lipińska-Chwalek, Benjamin Berkels, Baptiste Gault, Tilmann Hickel, Michael Herbig, Joachim Mayer, Jörg Neugebauer, Dierk Raabe, Gerhard Dehm, and Christina Scheu, Tetragonal fcc-Fe induced by κ -carbide precipitates: Atomic scale insights from correlative electron microscopy, atom probe tomography, and density functional theory, *PHYSICAL REVIEW MATERIALS* 2 (2018) 023804. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.023804.
- [228] Robert M Ulfig, David A Reinhard, David J Larson, Peter Clifton, Olivier Dulac, Claudia Fleischmann, Paul van der Heide, Expanding the Role of Atom Probe Tomography in Semiconductor Manufacturing and R&D – The Initiation of a Project Between CAMECA Instruments Inc. and imec, *Microscopy and Microanalysis*, 29 (Suppl 1), 2023, 2079–2080. <https://doi.org/10.1093/micmic/ozad067.1076>
- [229] 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>
- [230] A.A. Lukyanchuk, O.A. Raznitsyn, A.S. Shutov *et al.* Influence of Type and Configuration of the Atom Probe Tomography Setup with Laser Evaporation on the Data Reconstruction Accuracy. *Phys. Atom. Nuclei* 84 (2021) 2004–2009. <https://doi.org/10.1134/S106377882112005X>.
- [231] A.A . Aleev и др. — Программный комплекс по восстановлению, обработке и анализу томографических атомно-зондовых данных "КВАНТМ-3D" V1.0.0. — Moscow, Russia", 2018. [<http://www1.fips.ru/>].
- [232] F. Danoix, G. Grancher, A. Bostel, D. Blavette, Standard deviations of composition measurements in atom probe analyses. Part I: Conventional 1D atom probe, *Ultramicroscopy* 107 (2007) 734–738 doi:10.1016/j.ultramic.2007.02.006.
- [233] Olof C Hellman, Justin A Vandenbroucke, Järg Rüsing, Dieter Isheim, David N Seidman, Analysis of Three-dimensional Atom-probe Data by the Proximity Histogram, *Microscopy and Microanalysis*, 6(5) (2000) 437–444. <https://doi.org/10.1007/S100050010051>.
- [234] Miller M.K. Atom probe tomography: Analysis at the atomic level / M. K. Miller. — US: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000. — 239 p.
- [235] Thermo-Calc Software. <http://www.thermocalc.com>, 2024 (accessed 25 February 2024).
- [236] J.O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, B. Sundman, Thermo-Calc and DICTRA, Computational Tools for Materials Science, *Calphad.* 26 (2002) 273-312. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00037-8).

- [237] Q. Wang, D. Apelian, D. Lados, Fatigue behavior of A356-T6 aluminum cast alloys. Part I. Effect of casting defects, *J. Light Met.* 1 (2001) 73-84. [https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(00\)00008-0](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(00)00008-0).
- [238] U. Patakham, C. Limmaneevichitr, Effects of iron on intermetallic compound formation in scandium modified Al-Si-Mg Alloys, *J. Alloy. Compd.* 616 (2014) 198–207. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.037>.
- [239] K. Kim, A. Bobel, S.I. Baik, M. Walker, P.W. Voorhees, G.B. Olson, Enhanced Coarsening Resistance of Q-phase in Aluminum alloys by the addition of Slow Diffusing Solutes, *Mater. Sci. Eng. A* 735 (2018) 318–323. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.08.059>.
- [240] A. Biswas, D.J. Siegel, D.N. Seidman, Compositional evolution of Q-phase precipitates in an aluminum alloy, *Acta Mater.* 75 (2014) 322-336. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.05.001>.
- [241] C.Y. Jeong, High temperature mechanical properties of Al-Si-Mg-(Cu) alloys for automotive cylinder heads, *Mater. Trans.* 54 (2013) 588-594. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2012285>.
- [242] S. Luo, G. Wang, Y. Hu, Y. Zhong, Y. Rong, Effect of quenching rate and its coupling model on precipitation and strength of Al-Cu-Cd alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 761 (2019) 138022. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.06.032>.
- [243] S.P. Ringer, K. Hono, T. Sakurai, Nucleation and growth of θ' precipitation in Sn-modified Al-Cu alloys: APFIM/TEM observations, *Appl. Surf. Sci.* 87/88 (1995) 223-227, [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)00514-1](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00514-1).
- [244] R.H. Wang, Y. Wen, B.A. Chen, Sn microalloying Al–Cu alloys with enhanced fracture toughness, *Mater. Sci. Eng. A* 814 (2021) 141243. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141243>.
- [245] G. Wang, Q. Sun, L. Shan, Z. Zhao, L. Yan, Influence of Indium Trace Addition on the Precipitation Behavior in A357 Cast Aluminum Alloy, *JMEPEG.* 16 (2007) 752–756. <https://doi.org/10.1007/s11665-007-9086-3>.
- [246] T. Radetić, M.Popović, A.Alil, B.Markoli, I.Naglič, E.Romhanji, Effect of homogenization temperature on microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Si alloy containing low-melting point elements, *J. Alloy. Compd.* 902 (2022) 163719. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163719>.
- [247] 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, *Mater. Sci. Eng. A* 831 (2022) 142329. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142329>.

- [248] 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, *J. Alloy. Compd.* 921 (2022) 166109. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166109>.
- [249] 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, *Mater. Today Commun.* 27 (2021) 102410. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102410>.
- [250] T.K. Akopyan, 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>.
- [251] J.Y. Hwang, H.W. Doty, M.J. Kaufman, The effects of Mn additions on the microstructure and mechanical properties of Al–Si–Cu casting alloys, *Mat. Sci. Eng. A.* 488 (2008) 496-504. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.12.026>.
- [252] 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>.
- [253] N. A. Belov, N. O. Korotkova, T. K. Akopyan, V. N. Timofeev, Structure and Properties of Al-0.6%Zr-0.4%Fe-0.4%Si (wt.%) Wire Alloy Manufactured by Electromagnetic Casting, *JOM.* 72 (2020) 1561-1570. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03875-0>
- [254] F. Qian, S. Jin, G. Sha, Y. Li, Enhanced dispersoid precipitation and dispersion strengthening in an Al alloy by microalloying with Cd, *Acta Mater.* 157 (2018) 114-125. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.07.001>.
- [255] S.C. Weakley-Bolin, W. Donlon, C. Wolverton, J.W. Jones, J.E. Allison, Modeling the Age-Hardening Behavior of Al-Si-Cu Alloys, *Met. Mater. Trans. A* 35 (2004) 2407-2418. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0221-9>.
- [256] M.E. Krug, D.C. Dunand, D.N. Seidman, Effects of Li additions on precipitation-strengthened Al–Sc and Al–Sc–Yb alloys, *Acta Mater.* 59 (2011) 1700-1715. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.037>.
- [257] П. К. Шуркин, Т. К. Акопян, Н. В. Летягин 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, *Phys. Metals Metallogr.* 122 (2021) 807–813. <https://doi.org/10.1134/S0031918X21080159>).
- [258] I. Polmear, D. StJohn, J.F. Nie, M. Qian *Physical metallurgy of aluminium alloys Light Alloys* (5th ed.), Elsevier, London (2017), pp. 31-107, 10.1016/B978-0-08-099431-4.00002-6

- [259] A. Gloria, R. Montanari, M. Richetta, A. Varone, Alloys for Aeronautic Applications: State of the Art and Perspectives, *Metals.* 9 (2019) 662. <https://doi.org/10.3390/met9060662>.
- [260] A. Kroupa, O. Zobač, K. W. Richter, The thermodynamic reassessment of the binary Al–Cu system, *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 3430–3443. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05423-7>.
- [261] S. Liu, E. Martínez, J. Lorca, Prediction of the Al-rich part of the Al–Cu phase diagram using cluster expansion and statistical mechanics, *Acta Mater.* 195 (2020) 317–326. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.05.018>.
- [262] L. Zhu, C. Han, L. Hou, A. Gagnoud, Y. Fautrelle, Z. Ren, and X. Li, Influence of a static magnetic field on the distribution of solute Cu and interdendritic constitutional undercooling in directionally solidified Al–4.5 wt % Cu alloy, *Mater. Lett.* 248 (2019) 73–77. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.03.142>.
- [263] L. Zhou, C. L. Wu, P. Xie, F. J. Niu, W. Q. Ming, K. Du, and J. H. Chen, A hidden precipitation scenario of the θ' -phase in Al–Cu alloys, *J. Mater. Sci. Technol.* 75 (2021) 126–138. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.09.039>.
- [264] X.-H. Zhu, Y. C. Lin, Q. Wu, and Y.-Q. Jiang, Effects of aging on precipitation behavior and mechanical properties of a tensile deformed Al–Cu alloy, *J. Alloys Compd.* 843 (2020) 155975. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155975>.
- [265] L.I. Kaigorodova, D.Yu. Rasposienko, V.G. Pushin, V.P. Pilyugin, Structural and phase transformations in Al–Li–Cu–Mg–Zr–Sc–Zn alloy upon storage after megaplastic deformation, *Phys. Met. Metallogr.* 120 (2019) 1200–1206. <https://doi.org/10.1134/S0031918X1912007X>.
- [266] S. M. Amer, R. Yu. Barkov, O. A. Yakovtseva, A. V. Pozdniakov, Comparative analysis of structure and properties of quasibinary Al–6.5Cu–2.3Y and Al–6Cu–4.05Er alloys, *Phys. Met. Metallogr.* 121 (2020) 476–482 (2020). <https://doi.org/10.1134/S0031918X20030023>.
- [267] Q. Li, Y. Zhang, Y. Lan, R. Pei, X. Feng, T. Xia, D. Liu, Effect of scandium addition on microstructure and mechanical properties of as-cast Al–5% Cu alloys, *Vacuum* 177 (2020) 109385. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109385>.
- [268] F. Lotter, D. Petschke, T. E. M. Staab, U. Rohrmann, T. Schubert, G. Sextl, B. Kieback, The influence of trace elements (In, Sn) on the hardening process of Al–Cu alloys, *Phys. Status Solidi A* 215 (2018) 1800038. <https://doi.org/10.1002/pssa.201800038>.
- [269] I. J. Polmear, Role of trace elements in aged aluminum-alloys, *Mater. Sci. Forum* 13–14 (1987) 195–214. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.13-14.195>.
- [270] F. Lotter, D. Petschke, F. De Geuser, M. Elsayed, G. Sextl, and T. E.M. Staab, In situ natural ageing of Al–Cu–(Mg) alloys: the effect of In and Sn on the very early stages of decomposition, *Scr. Mater.* 168 (2019) 104–107. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.04.031>.

- [271] M. Liu, X. Zhang, B. Körner, M. Elsayed, Z. Liang, D. Leyvraz, and J. Banhart, Effect of Sn and In on the natural ageing kinetics of Al–Mg–Si alloys, *Materialia* 6 (2019) 100261. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100261>.
- [272] 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>.
- [273] Thermo-Calc Software TCA14 Al-Alloys v. 4.0. <http://www.thermocalc.com>. Accessed January 22, 2021.
- [274] 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>.
- [275] Z.Q. Feng, Y.Q. Yang, B. Huang, M.H. Li, Y.X. Chen, J.G. Ru, Crystal substructures of the rotation-twinned T ($\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$) phase in 2024 aluminum alloy, *J. Alloys Compd.* 583 (2014) 445-451. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.200>.
- [275] 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, *J. Alloys Compd.* 891 (2022) 161948. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161948>.
- [276] L. Jiang, B. Rouxel, T. Langan, T. Dorin, Coupled segregation mechanisms of Sc, Zr and Mn at θ' interfaces enhances the strength and thermal stability of Al–Cu alloys, *Acta Mater.* 206 (2021) 116634. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116634>.
- [277] F. Bakare, L. Schieren, B. Rouxel, L. Jiang, T. Langan, A. Kupke, M. Weiss, T. Dorin, The impact of L1_2 dispersoids and strain rate on the Portevin-in-Le-Chatelier effect and mechanical properties of Al–Mg alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 811 (2021) 141040. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141040>.
- [278] P. He, R.F. Webster, V. Yakubov, H. Kong, Q. Yang, S. Huang, M. Ferry, J.J. Kruzic, X. Li, Fatigue and dynamic aging behavior of a high strength Al-5024 alloy fabricated by laser powder bed fusion additive manufacturing, *Acta Mater.* 220 (2021) 117312. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117312>.
- [279] X. Nie, H. Zhang, H. Zhu, Z. Hu, Y. Qi, X. Zeng, On the role of Zr content into Portevin–Le Chatelier (PLC) effect of selective laser melted high strength Al–Cu–Mg–Mn alloy, *Mater. Lett.* 248 (2019) 5–7. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.03.112>.
- [280] D. Zhemchuzhnikova, M. Lebyodkin, D. Yuzbekova, T. Lebedkina, A. Mogucheva, R. Kaibyshev, Interrelation between the Portevin Le-Chatelier effect and necking in AlMg alloys, *Int. J. Plast.* 110 (2018) 95–109. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2018.06.012>.

- [281] D.A. Zhemchuzhnikova, M.A. Lebyodkin, T.A. Lebedkina, R.O. Kaibyshev, Unusual behavior of the Portevin–Le Chatelier effect in an AlMg alloy containing precipitates, Mater Sci Eng A 639 (2015) 37–41. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.04.094>.
- [282] J. Xu, B. Holmedal, O.S. Hopperstad, T. M’anik, K. Marthinsen, Dynamic strain ageing in an Al–Mg alloy at different strain rates and temperatures: Experiments and constitutive modelling, Int. J. Plast. 151 (2022) 103215. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2022.103215>.
- [283] Y. Cai, S. Yang, S. Fu, D. Zhang, Q. Zhang, Investigation of Portevin–Le Chatelier Band Strain and Elastic Shrinkage in Al-Based Alloys Associated with Mg Contents, J. Mater. Sci. Technol. 33 (2017) 580–586. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.05.012>.
- [284] V.S. Krasnikov, A.E. Mayer, V.V. Pogorelko, M.R. Gazizov, Influence of θ' Phase Cutting on Precipitate Hardening of Al–Cu Alloy during Prolonged Plastic Deformation: Molecular Dynamics and Continuum Modeling, Modeling. Appl. Sci. 11 (2021) 4906. <https://doi.org/10.3390/app11114906>.
- [285] L. Sun, Q. Zhang, J. Hufeng, Effect of solute concentration on Portevin–Le Chatelier effect in Al–Cu alloys, Front. Mater. Sci. China 1(2) (2007) 173–176. <https://doi.org/10.1007/s11706-007-0031-z>.
- [286] K. Peng, W. Chen, H. Zhangw, K-W. Qian, Features of dynamic strain aging in high strength Al–Zn–Mg–Cu alloy, Mater. Sci. Eng. A 234–236 (1997) 138–141. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00171-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00171-8).
- [287] D. Raabe, C.C. Tasan, E.A Olivetti, Strategies for improving the sustainability of structural metals, Nature. 575 (2019) 64–74. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1702-5>.
- [288] G. Wallace, Production of secondary aluminium. In Fundamentals of Aluminium Metallurgy Production, Processing and Applications, 1st ed.; Lumley, R.; Woodhead Publishing Ltd.: Cambridge, UK, 2011, pp. 70–82 <https://doi.org/10.1533/9780857090256.1.70>
- [289] S.K. Das, J.A.S. Green, J.G. Kaufman, The development of recycle-friendly automotive aluminum alloys, JOM. 59 (2007) 47–51. <https://doi.org/10.1007/s11837-007-0140-2>.
- [290] E. Cinkilic, C.D. Ridgeway, X. Yan, A.A. Luo, A formation map of iron-containing intermetallic phases in recycled cast aluminium alloys, Metall. Mater. Trans. A 50 (2019) 5945–5956. <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05469-6>.
- [291] J.O. Park, C.H. Paik, Y.H. Huang, R.C. Alkire, Influence of Fe-Rich intermetallic inclusions on pit initiation on aluminum alloys in aerated NaCl, J Electrochem. Soc. 146 (1999) 517–523. <https://doi.org/10.1149/1.1391637>.
- [292] 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, Mater. Sci. Eng. A 802 (2021) 140633. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140633>.

- [293] 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(2) (2021) 236. <https://doi.org/10.3390/met11020236>.
- [294] Т. К. Акопян, 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. (T.K. Akopyan, N.V. Letyagin, N.A. Belov, Analysis of the Microstructure and Mechanical Properties of a New Wrought Alloy Based on the ((Al) + Al₄(Ca,La)) Eutectic, Phys. Metals Metallogr. 121 (2020) 914–919. <https://doi.org/10.1134/S0031918X20080025>)
- [295] N.A. Belov, T.K. Akopyan, E.A. Naumova, V.V. Doroshenko, T.A. Sviridova, N.O. Korotkova, Formation and characterization of Al₁₀CaFe₂ 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).
- [296] Ya. M. Kalychak, O. I. Bodak, E. I. Gladyshevskii, Ce-Mn-Ni System, Soviet physics, crystallography, 21 (1976) 280-282.
- [297] E. I. Gladyshevskii, P. I. Kripyakevich, M. Yu. Teslyuk, O. S. Zarechnyuk, Yu. B. Kuz'ma Crystal structures of some intermetallic compounds. Soviet physics, crystallography, 6(2) (1961) 267-268.
- [298] P. Gaczyński, F. G. Vagizzov, W. Suski, B. Kotur, K. Wochowski, H. Drulis, Magnetic properties and moessbauer effect studies of Ce_{1-x}Sc_xFe₄Al₈ system. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 214 (2000) 37-43.
- [299] V. Thiede, T. Ebel, W. Jeitschko, Ternary aluminides LNT₂Al₁₀ (LN=Y, LA-Nd, Sm, Gd, Lu and T=Fe, Ru, Os) with YbFe₂Al₁₀ type structure and magnetic properties of the iron-containing series. Journal of Materials Chemistry, 8(1) (1998) 125-130.
- [300] T. I. Yanson, M. B. Manyako, O. I. Bodak, R. Cerny, J. V. Pacheco, K. Yvon, Crystal structure of zirconium iron aluminide, Zr₆FeAl₂. Zeitschrift Fur Kristallographie - New Crystal Structures, 212(3) (1997) 504.
- [301] P. Schobinger-Papamantellos, K. H. J. Buschow, C. Ritter, Magnetic ordering and phase transitions of RFe₄Al₈ (R=L_A, C_E, Y, L_U) compounds by neutron diffraction, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 186 (1998) 21-32.
- [302] M. B. Manyako, T. I. Yanson, O. S. Zarechnyuk, Visnyk L'viv Derzhavnii Universtiy. Seria Khimia, 27 (1986) 16-19.

- [303] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 395502. <https://doi.org/10.48550/arXiv.0906.2569>.
- [304] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al, Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO, *J. Phys. Condens. Matter.* 29 (2017) 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>.
- [305] URL: www.quantum-espresso.org/pseudopotentials (accessed:10.06.2021)
- [306] J.C.B.S. Amaral, M.L.C.G. Sá, C.A. Morais, Recovery of uranium, thorium and rare earth from industrial residues, *Hydrometallurgy.* 181 (2018) 148-155. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.09.009>.
- [307] Z.C. Sims, D. Weiss, S.K. McCall, M.A. McGuire, R.T. Ott, T. Geer, O. Rios, P.A.E. Turchi, Cerium-based, intermetallic-strengthened aluminum casting alloy: high-volume co-product development. *JOM*, 68 (2016) 1940-1947. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-1943-9>.
- [308] Z.C. Sims, O. Rios, S.K. McCall, T. V. Buuren, R. T. Ott, Characterization of Near Net-Shape Castable Rare Earth Modified Aluminum Alloys for High Temperature Application. In: Williams, E. (eds) *Light Metals 2016*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48251-4_19.
- [309] Z.C. Sims, O. Rios, P.E.A. Turchi, A. Perron, J.R.I. Lee, et al, High performance aluminum-cerium alloys for high-temperature applications, *Mater. Horiz.* 4 (2017) 1070-1078. <https://doi.org/10.1039/C7MH00391A>.
- [310] D. Weiss, O. RIOS, Z.C. SIMS, S.K. McCALL, R.T. Ott, Casting Characteristics of High Cerium Content Aluminum Alloys. In: Ratvik A. (eds) *Light Metals 2017. The Minerals, Metals & Materials Series*. Springer, Cham., 2017. (Book)
- [311] Y. He, J. Liu, S. Qiu, Z. Deng, J. Zhang, Y. Shen, Microstructure evolution and mechanical properties of Al-La alloys with varying La contents, *Mater. Sci. Eng. A* 701 (2017) 134-142. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.06.023>.
- [312] F.G. Coury, C.S. Kiminami, W.J. Botta, C. Bolfarini, M.J. Kaufman, Design and production of Al-Mn-Ce alloys with tailored properties, *Mater. Des.* 110 (2016) 436-448. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.008>.
- [313] X. Song, H. Yan, X. Zhang, Microstructure and mechanical properties of Al-7Si-0.7Mg alloy formed with an addition of (Pr+Ce). *J. Rare Earths*, 35(4) (2017) 412-418. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60927-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60927-X).

- [314] G.-Y. Lin, K. Li, D. Feng, Y.-P. Feng, W.-Y. Song, M.-Q. Xiao, Effects of La–Ce addition on microstructure and mechanical properties of Al–18Si–4Cu–0.5Mg alloy, *T. Nonferr. Metal Soc.* 29(8) (2019) 1592–1600. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)65066-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65066-1).
- [315] D. Li, C. Cui, X. Wang, Q. Wang, C. Chen, S. Liu, Microstructure evolution and enhanced mechanical properties of eutectic Al–Si die cast alloy by combined alloying Mg and La, *Mater. Des.* 90 (2016) 820–828. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.078>.
- [316] H.-C. Liao, Y.-Y. Hu, Effect of RE addition on solidification process and high-temperature strength of Al–12%Si–4%Cu–1.6%Mn heat-resistant alloy, *T. Nonferr. Metal Soc.*, 29(6) (2019) 1117–1126. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)65020-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65020-X).
- [317] W. Jiang, Z. Fan, Y. Dai, C. Li, Effects of rare earth elements addition on microstructures, tensile properties and fractography of A357 alloy, *Mater. Sci. Eng. A*, 597 (2014) 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.01.009>.
- [318] N.A. Belov, A.N. Alabin, D.G. Eskin, Improving the properties of cold rolled Al-6%Ni sheets by alloying and heat treatment, *Scr. Mater.* 50 (2004) 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.09.033>.
- [319] T.K. Akopyan, N.A. Belov, E.A. Naumova, N.V. Letyagin, New in-situ Al matrix composites based on Al-Ni-La eutectic, *Mater. Lett.* 245 (2019) 110–113. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.112>.
- [320] T.K. Akopyan, 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>.
- [321] T.K. Akopyan, N.V. Letyagin, N.A. Belov, P.K. Shurkin, New eutectic type Al alloys based on the Al-Ca-La(-Zr, Sc) system, *Mater. Today Proc.* 19 (2019) 2009–2012. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.062>.
- [322] А.В. Поздняков, Р.Ю. Барков, Ж. Сарсенбаев, Е. Кхамеес, А.С. Просвиряков, Эволюция микроструктуры и механических свойств нового деформируемого сплава системы Al–Cu–Er, *ФММ* 120 (2019) 614–619. <https://doi.org/10.1134/S0015323019060093>.
- [323] R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, Y.T. Zhu, Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation, *JOM* 58 (2006) 33–39. <https://doi.org/10.1007/s11837-006-0213-7>.
- [324] D. Orlov, P. Prasad Bhattacharjee, Y. Todaka, M. Umemoto, N. Tsuji, Texture evolution in pure aluminum subjected to monotonous and reversal straining in high-pressure torsion, *Scr. Mater.* 60 (2009) 893–896. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.02.004>

- [325] J. Estrin, M. Murashkin, R. Valiev, Ultrafine-grained aluminium alloys: processes, structural features and properties, in: R.N. Lumley (Ed.), *Fundamentals of Aluminium Metallurgy*, Woodhead Publishing, UK, 2011, pp. 468–503.
- [326] A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon, Using High-Pressure Torsion for Metal Processing: Fundamentals and Applications, *Progress in Materials Science.* 53 (2008) 893–979. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.03.002>.
- [327] B. Straumal, A. Korneva, P. Zieba, Phase transitions in metallic alloys driven by the high-pressure torsion, *Arch. Civ. Mech. Eng.* 14 (2014) 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.acme.2013.07.002>.
- [328] C.M. Cepeda-Jiménez, A. Orozco-Caballero, J.M. García-Infanta, A.P. Zhilyaev, O.A. Ruano, F. Carreño, Assessment of homogeneity of the shear-strain pattern in Al–7 wt.%Si casting alloy processed by high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A* 597 (2014) 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.12.072>.
- [329] C. Gode, H. Yilmazer, I. Ozdemir, Y. Todaka, Microstructural Refinement and Wear Property of Al-Si-Cu Composite Subjected to Extrusion and High-Pressure Torsion, *Mater. Sci. Eng. A* 618 (2014) 377–384. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.09.011>.
- [330] I.G. Brodova, D.V. Bashlykov, A.B. Manukhin, V.V. Stolyarov, E.P. Soshnikova, Formation of Nanostructure in Rapidly Solidified Al-Zr Alloy by Severe Plastic Deformation, *Scripta mater.* 44 (2001) 1761–1764. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)00791-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00791-6).
- [331] Y. Liu, M. Liu, X. Chen, Y. Cao, H.J. Roven, M. Murashkin, R. Z. Valiev, H. Zhou, Effect of Mg on microstructure and mechanical properties of Al-Mg alloys produced by high pressure torsion, *Scripta mater.* 159 (2019) 137–141. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.09.033>.
- [332] M.V. Markushev, E.V. Avtokratova, O.Sh. Situdikov, Effect of the initial state on nanostructuring and strengthening of middle- and high-strength age-hardenable aluminum alloys under severe plastic deformation, *Lett. Mater.* 7 (2017) 459–464. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-4-459-464>.
- [333] S. Sabbaghianrad, T.G. Langdon, Mater, A critical evaluation of the processing of an aluminum 7075 alloy using a combination of ECAP and HPT, *Sci. Eng. A* 596 (2014) 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.12.034>.
- [334] R.B. Figueiredo, P.R. Cetlin, T.G. Langdon, Using finite element modeling to examine the flow processes in quasi-constrained high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 8198–8204. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.07.040>.
- [335] A.P. Zhilyaev, J.M. García-Infanta, F. Carreño, T.G. Langdon, O.A. Ruano, Particle and grain growth in an Al-Si alloy during high-pressure torsion, *Scr. Mater.* 57 (2007) 763–765. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.06.029>.

- [336] O.N. Senkov, F.H. Froes, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, J. Liu, Microstructure and microhardness of an Al-Fe alloy subjected to severe plastic deformation and aging, *Nanostruct. Mater.* 10 (1998) 691–698. [https://doi.org/10.1016/s0965-9773\(98\)00107-x](https://doi.org/10.1016/s0965-9773(98)00107-x).
- [337] V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin, D.V. Gunderov, E.A. Afonina, I.G. Brodova, V.V. Stolyarov, Y.V. Baldokhin, E.V. Shelekhov, I.A. Tomilin, Phase composition and microhardness of rapidly quenched Al–Fe alloys after high pressure torsion deformation, *Mater. Sci. Eng. A* 375–377 (2004) 888–93. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.207>.
- [338] J.M. Cubero-Sesin, Z. Horita, Strengthening of Al through addition of Fe and by processing with high-pressure torsion, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 4713–4722. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6935-8>.
- [339] J.M. Cubero-Sesin, Z. Horita, Age Hardening in Ultrafine-Grained Al-2Pct. Fe Alloy Processed by High-Pressure Torsion, *Metall. Mater. Trans. A* 46 (2015) 2614-2624. <https://doi.org/10.1007/s11661-015-2876-6>.
- [340] J.M. Cubero-Sesin, M. Arita, Z. Horita, High Strength and Electrical Conductivity of Al-Fe Alloys Produced by Synergistic Combination of High-Pressure Torsion and Aging, *Adv. Eng. Mater.* 17 (2015) 1792–1803. <https://doi.org/10.1002/adem.201500103>.
- [341] S.O. Rogachev, E.A. Naumova, E.S. Vasileva, M.Yu Magurina, R.V. Sundeev, A.A. Veligzhanin, Structure and mechanical properties of Al-Ca alloys processed by severe plastic deformation, *Mater. Sci. Eng. A* 767 (2019) 138410. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138410>.
- [342] S.O. Rogachev, E.A. Naumova, R.V. Sundeev, N.Yu. Tabachkova, Structural and phase transformations in a new eutectic Al-Ca-Mn-Fe-Zr-Sc alloy induced by high pressure torsion, *Mater. Lett.* 243 (2019) 161–164. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.043>.
- [343] Y. He, J. Liu, S. Qiu, Z. Deng, J. Zhang, Y. Shen, Microstructure and high temperature mechanical properties of as-cast FeCrAl alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 701 (2017) 134-142. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.04.039>.
- [344] A.E. Medvedev, M.Y. Murashkin, N.A. Enikeev, I. Bikmukhametov, R.Z. Valiev, P.D. Hodgson, R. Lapovok, Effect of the eutectic Al-(Ce,La) phase morphology on microstructure, mechanical properties, electrical conductivity and heat resistance of Al-4.5(Ce,La) alloy after SPD and subsequent annealing, *J. Alloys Compd.* 796 (2019) 321-330. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.006>.
- [345] M.Y. Murashkin, I. Sabirov, A.E. Medvedev, N.A. Enikeev, W. Lefebvre, R.Z. Valiev, X. Sauvage, Mechanical and electrical properties of an ultrafine grained Al–8.5 wt.% RE (RE= 5.4

- wt.% Ce, 3.1 wt.% La) alloy processed by severe plastic deformation, *Mater. Des.* 90 (2016) 433-442. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.163>.
- [346] Н.В. Летягин, Т.К. Акопян, 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 (2023) 84-90. <https://doi.org/10.31857/S0015323022601064>.
- [347] Н.В. Летягин, П.К. Шуркин, З. Нгуен, А.Н. Кошмин, Влияние термодеформационной обработки на структуру и механические свойства сплава Al₃Ca₁Cu_{1.5}Mn, *ФММ* 122 (2021) 873-879. <https://doi.org/10.31857/S001532302108009X>.
- [348] I. Vysotskiy, D. Zhemchuzhnikova, S. Malopheyev, S. Mironov, R. Kaibyshev, Microstructure evolution and strengthening mechanisms in friction-stir welded Al–Mg–Sc alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 770 (2020) 138540. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138540>.
- [349] A.W. Zhu, E.A. Starke, Strengthening effect of unshearable particles of finite size: a computer experimental study, *Acta Mater.* 49 (1999) 3263-3269. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00179-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00179-2).
- [350] K.E. Knippling, D.C. Dunand, D.N. Seidman, Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during aging at 450–600 °C, *Acta Mater.* 56 (2008) 1182-1195. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.11.011>.
- [351] 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, *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).
- [352] E. Cinkilic, X. Yan, A.A. Luo, Modeling Precipitation Hardening and Yield Strength in Cast Al-Si-Mg-Mn Alloys, *Metals.* 10 (2020) 1356. <https://doi.org/10.3390/met10101356>.
- [353] S. Thangaraju, M. Heilmaier, B.S. Murty, S.S. Vadlamani, On the Estimation of True Hall–Petch Constants and Their Role on the Superposition Law Exponent in Al Alloys, *Adv. Eng. Mater.* 14 (2012) 892-897, <https://doi.org/10.1002/adem.201200114>.
- [354] N.A. Belov, T.A. Bazlova, V.V. Doroshenko, E.A. Naumov, Phase composition and hardening of castable Al – Ca – Ni – Sc alloys containing 0.3% Sc, *Met. Sci. Heat Treat.* 59 (2017) 76-81. <https://doi.org/10.1007/s11041-017-0106-0>.
- [355] M.B. Manyako, O.S. Zarechnyuk, T.I. Yanson, Crystal structure of CaNiAl₉, *Soviet Physics Crystallography* 32 (1987) 816.
- [356] J. Hirsch, Aluminium in innovative light-weight car design, *Mater. Trans.* 52 (2011) 818–824. <https://doi.org/10.2320/matertrans.L-MZ201132>.

- [357] K. Zheng, D.J. Politis, L. Wang, J. Lin, A review on forming techniques for manufacturing lightweight complex—shaped aluminium panel components, *Int. J. Light. Mater. Manuf.* 1 (2018) 55–80. <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2018.03.006>.
- [358] J. Hirsch, Recent development in aluminium for automotive applications, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 24 (2014) 1995–2002. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63305-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63305-7).
- [359] R.G. Guan, D. Tie, A review on grain refinement of aluminum alloys: progresses, challenges and prospects, *Acta Metall. Sin.* 30 (2017) 409–432, <https://doi.org/10.1007/s40195-017-0565-8>.
- [360] D.H. Jang, Y.B. Park, W.J. Kim, Significant strengthening in superlight Al–Mg alloy with an exceptionally large amount of Mg (13 wt%) after cold rolling, *Mater. Sci. Eng., A* 744 (2019) 36–44, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.11.132>.
- [361] J.E. Hatch, *Aluminium Association.& American Society for Metals, Aluminium: Properties and Physical metallurgy*. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1984.
- [362] R. Guan, D. Tie, Z. Li, Y. An, X. Wang, Q. Li, X. Chen, Microstructure evolution and mechanical property improvement of aluminum alloys with high magnesium content during continuous rheo-extrusion, *Mater. Sci. Eng., A* 738 (2018) 31–37, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.09.090>.
- [363] S. Zhang, H. Du, Z. Yao, Z. Liu, Y. Zhu, L. Shuai, T. Huang, X. Huang, X. Tao, D.P. Mondal, T. Akopyan, N. Belov, Superior high temperature creep resistance of a cast Al–Mg–Ca–Sc alloy with multi-scale hierarchical microstructures, *Mater. Sci. Eng., A* 850 (2022) 143533. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143533>.
- [364] V.V. Doroshenko, M.A. Barykin, N.O. Korotkova, M.A. Vasina, The Effect of Calcium and Zinc on the Structure and Phase Composition of Casting Aluminum–Magnesium Alloys, *Phys. Metals Metallogr.* 123 (2022) 816–824. <https://doi.org/10.1134/S0031918X22080038>.
- [365] N.A. Belov, E.A. Naumova, T.A. Bazlova, E.V. Alekseeva, Structure, phase composition, and strengthening of cast Al–Ca–Mg–Sc alloys, *Phys. Metals Metallogr.* 117 (2016) 188–194. <https://doi.org/10.1134/S0031918X16020046>.
- [366] 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>.
- [367] M. Mofarrehi, M. Javidani, X.-G. Chen, Effect of Mn content on the hot deformation behavior and microstructure evolution of Al–Mg–Mn 5xxx alloys, *Mater. Sci. Eng., A* 845 (2022) 143217. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143217>
- [368] X. Qian, N. Parson, X.G. Chen, Effects of Mn content on recrystallization resistance of AA6082 aluminum alloys during post-deformation annealing, *J. Mater. Sci. Technol.* 52 (2020) 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.04.015>.

- [369] O. Engler, K. Kuhnke, J. Hasenclever, Development of intermetallic particles during solidification and homogenization of two AA 5xxx series Al-Mg alloys with different Mg contents, *J. Alloys Compd.* 728 (2017) 669–681. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.060>.
- [370] X. Qian, N. Parson, X.G. Chen, Effects of Mn addition and related Mn-containing dispersoids on the hot deformation behavior of 6082 aluminum alloys, *Mater. Sci. Eng.* 764 (2019) 138253. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138253>.
- [371] Y.J. Li, L. Arnberg, Solidification structures and phase selection of iron-bearing eutectic particles in a DC-cast AA5182 alloy, *Acta Mater.* 52 (2004) 2673–2681. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.02.015>.
- [372] D. Joy, R. Aravindakshan, N.S. Varma, Effect of Zirconium additions on microstructure and mechanical properties of hot rolled Al-Mg alloys, *Materials Today: Proceedings* 47 (2021) 5098–5103. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.284>.
- [373] H. Wang, H. Geng, D. Zhou, K. Niitsu, O. Mur’ansky, D. Zhang, Multiple strengthening mechanisms in high strength ultrafine-grained Al–Mg alloys, *Mater. Sci. Eng., A* 771 (2020) 138613, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138613>.
- [374] N. Kumar, R.S. Mishra, Additivity of strengthening mechanisms in ultrafine grained Al–Mg–Sc alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 580 2013 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.05.006>.
- [375] H. Du, S. Zhang, B. Zhang, Ca-modified Al–Mg–Sc alloy with high strength at elevated temperatures due to a hierarchical microstructure, *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 16145–16157. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06310-5>.
- [376] A.A. Avdulov, G.P. Usynina, N.V. Sergeev, I.S. Gudkov. Distinctive features of the structure and characteristics of longlength light gauge ingots from aluminium alloys, cast into electromagnetic crystallizer. *Tsvetnye Metally* 7 (2017) 73–77; DOI: 10.17580/tsm.2017.07.12
- [377] M.V. Pervukhin, V.N. Timofeev, G.P. Usynina, N.V. Sergeev, M.M. Motkov, I.S. Gudkov. Mathematical Modeling of MHD Processes in the Casting of Aluminum Alloys in Electromagnetic Mold. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 643 (2019) 012063; DOI:[10.1088/1757-899X/643/1/012063](https://doi.org/10.1088/1757-899X/643/1/012063).
- [378] S.B. Sidelnikov, D.S. Voroshilov, M.M. Motkov, V.N. Timofeev, I.L. Konstantinov, N.N. Dovzhenko, E.S. Lopatina, V.M. Bespalov, R.E. Sokolov, Y.N. Mansurov, et al. Investigation Structure and Properties of Wire from the Alloy of AL-REM System Obtained with the Application of Casting in the Electromagnetic Mold, Combined Rolling-Extruding, and Drawing. *Int J Adv Manuf Technol* 114 (2021) 2633–2649; DOI:[10.1007/s00170-021-07054-x](https://doi.org/10.1007/s00170-021-07054-x).
- [379] N.O. Korotkova, N.A. Belov, V.N. Timofeev, M.M. Motkov, S.O. Cherkasov. Influence of Heat Treatment on the Structure and Properties of an Al-7% REM Conductive Aluminum Alloy

Casted in an Electromagnetic Crystallizer. *Physics of Metals and Metallography* **2020**, *121*, 173–179; DOI: [10.1134/S0031918X2002009X](https://doi.org/10.1134/S0031918X2002009X).

- [380] Y.V. Gamin, N.A. Belov, T.K. Akopyan, V.N. Timofeev, S.O. Cherkasov, M.M. Motkov, Effect of Radial-Shear Rolling on the Structure and Hardening of an Al–8%Zn–3.3%Mg–0.8%Ca–1.1%Fe Alloy Manufactured by Electromagnetic Casting, *Materials*. **15**(2) (2023) 677. <https://doi.org/10.3390/ma1602067>.
- [381] S. Bahl, A. Plotkowski, K. Sisco, D.N. Leonard, L.F. Allard, R.A. Michi, J.D. Poplawsky, R. Dehoff, A. Shyam, Elevated temperature ductility dip in an additively manufactured Al-Cu-Ce alloy, *Acta Mater.* **220** (2021) 117285. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117285>.
- [382] A.V. Pozdniakov, R.Yu. BARKOV, S.M. Amer, V.S. Levchenko, A.D. Kotov, A.V. Mikhaylovskaya, Microstructure, mechanical properties and superplasticity of the Al-Cu-Y-Zr alloy, *Mater. Sci. Eng., A* **758** (2019) 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.04.118>.
- [383] I. Yunusov, I.N. Gainiev, E.A. Shishkin, The aluminum rich corner of the Al-Cu-Ce phase diagram, *Izvestia Akademii nauk SSSR. Metally*, **3** (1991) 200-203. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.06.009>.
- [384] R.S. Mishra, S. Thapliyal, Design approaches for printability-performance synergy in Al alloys for laser-powder bed additive manufacturing. *Mater. Des.* **204** (2021) 109640. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109640>.
- [385] S. Bahl, K. Sisco, Y. Yang, F. Theska, S. Priming, L.F. Allard, R.A. Michi, C. Fancher, B. Stump, R. Dehoff, A. Shyam, A. Plotkowski, Al-Cu-Ce(-Zr) alloys with an exceptional combination of additive processability and mechanical properties, *Addit. Manuf.* **48** (2021) 102404. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102404>.
- [386] G. Luo, X. Zhou, C. Li, J. Du, Z. Huang, Design and preparation of Al-Fe-Ce ternary aluminum alloys with high thermal conductivity, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* **32** (2022) 1781-1794. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)65908-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)65908-9).
- [387] N.V. Letyagin, P.K. Shurkin, Z. Nguen, A.N. Koshmin, Effect of Thermoformation Treatment on the Structure and Mechanical Properties of the Al₃Ca₁Cu_{1.5}Mn Alloy, *Phys. Metals Metallogr.* **122** (2021) 814–819. <https://doi.org/10.1134/S0031918X21080093>.
- [388] N.V. Letyagin, A.F. Musin, L.S. Sichev, New aluminum-calcium casting alloys based on secondary raw materials, *Materials Today: Proceedings*. **38** (2021) 1551-1555. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.148>.
- [389] 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).

- [390] J. Delahaye, J.T. Tchuindjang, J. Lecomte-Beckers, O. Rigo, A.M. Habraken, A. Mertens, Influence of Si precipitates on fracture mechanisms of AlSi10Mg parts processed by Selective Laser Melting, *Acta Mater.* 175 (2019) 160–170. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.06.013>.
- [391] H. Zogg, P. Schwellinger, Phase transformation of the intermetallic compound Al₄Ca, *J. Mater. Sci.* 14 (1979) 1923–1932. <https://doi.org/10.1007/BF00551033>
- [392] F. Predel. Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys: K–O ... Y–Zr [M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2016.
- [393] 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>.
- [394] M. Javidani, D. Larouche, Application of cast Al–Si alloys in internal combustion engine components, *Int. Mater. Rev.* 59 (2014) 132–158. <https://doi.org/10.1179/1743280413Y.0000000027>.
- [395] S. Roy, L.F. Allard, A. Rodriguez, T.R. Watkins, A. Shyam, Comparative evaluation of cast aluminum alloys for automotive cylinder heads: Part I—microstructure evolution, *Metall. Mater. Trans. A: Phys. Metall. Mater. Sci.* 48 (2017) 2529–2542. <https://doi.org/10.1007/s11661-017-3985-1>.
- [396] A. Shyam, S. Roy, D. Shin, J.D. Poplawsky, L.F. Allard, Y. Yamamoto, J.R. Morris, B. Mazumder, J.C. Idrobo, A. Rodriguez, T.R. Watkins, J.A. Haynes, Elevated temperature microstructural stability in cast AlCuMnZr alloys through solute segregation, *Mater. Sci. Eng. A.* 765 (2019) 138279. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138279>.
- [397] J.D. Poplawsky, B.K. Milligan, L.F. Allard, D. Shin, P. Shower, M.F. Chisholm, A. Shyam, The synergistic role of Mn and Zr/Ti in producing θ' /L₁₂ co-precipitates in Al–Cu alloys, *Acta Mater.* 194 (2020) 577–586. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.05.043>.
- [398] P. Shower, S. Roy, C. S. Hawkins, A. Shyam, The effects of microstructural stability on the compressive response of two cast aluminum alloys up to 300 °C. *Mater. Sci. Eng. A.* 700 (2017) 519–529. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.06.024>.
- [399] B.K. Milligan, S. Roy, C.S. Hawkins, L.F. Allard, A. Shyam, Impact of microstructural stability on the creep behavior of cast Al–Cu alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 772 (2020) 138697. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138697>.
- [400] P. Shower, J. Morris, D. Shin, B. Radhakrishnan, J. Poplawsky, A. Shyam, Mechanisms for stabilizing θ' (Al₂Cu) precipitates at elevated temperatures investigated with phase field modeling, *Materialia.* 6 (2019) 100335. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100335>.
- [401] S. Eiichi, K. Kurabayashi, Plastically accommodated creep in Al–Al₃Ni composite, *Mater. Trans., JIM.* 37 (1996) 340–344. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.37.340>.

- [402] A.S. Sabau, S. Mirmiran, C. Glaspie, S.M. Li, D. Apelian, A. Shyam, J.A. Haynes, A.F. Rodriguez, Hot-tearing assessment of multicomponent nongrain-refined Al-Cu alloys for permanent mold castings based on load measurements in a constrained mold, *Metall. Mater. Trans. B* 49 (2018) 1267–1287. <https://doi.org/10.1007/s11663-018-1204-0>.
- [403] M. Li, H. Wang, Z. Wei, Z. Zhu, The effect of Y on the hot-tearing resistance of Al–5 wt.% Cu based alloy, *Mater. Des.* 31 (2010) 2483–2487. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.11.044>.
- [404] A.V. Pozdniakov, R.Yu. Barkov, S.M. Amer, V.S. Levchenko, A.D. Kotov, A.V. Mikhaylovskaya, Microstructure, mechanical properties and superplasticity of the Al–Cu–Y–Zr alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 758 (2019) 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.04.118>.
- [405] N.A. Belov, E.A. Naumova, T.K. Akopyan, Effect of Calcium on Structure Phase Composition and Hardening of Al-Zn-Mg Alloys Containing up to 12wt.%Zn, *Mater. Research.* 18(6) (2015) 1384-1391. <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.036415>.
- [406] 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>.
- [407] D.G. Eskin, S.L. Katgerman, Mechanical properties in the semi-solid state and hot tearing of aluminium alloys, *Prog. Mat. Sci.* 49 (2004) 629–711. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00037-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00037-9).
- [408] N.T. Aboulkhair, M. Simonelli, L. Parry, I. Ashcroft, C. Tuck, R. Hague, 3D printing of Aluminium alloys: Additive Manufacturing of Aluminium alloys using selective laser melting, *Prog. Mat. Sci.* 106 (2019) 100578. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100578>.
- [409] D.G. Eskin, L. Katgerman, Suyitno, J.F. Mooney, Contraction of aluminum alloys during and after solidification, *Metall. Mater. Trans. A* 35 (2004) 1325-1335. <https://doi.org/10.1007/s11661-004-0307-1>.
- [410] H. Mehrara, D.G. Eskin, R.H. Petrov, M. Lalpoor, L. Katgerman, Linear Contraction Behavior of Low-Carbon, Low-Alloy Steels During and After Solidification Using Real-Time Measurements, *Metall. Mater. Trans. A* 45 (2014) 1445-1456. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-2089-9>.
- [411] 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>.
- [412] J. Wang, D. Yi, X. Su, F. Yin, Influence of deformation ageing treatment on microstructure and properties of aluminum alloy 2618, *Mater. Charact.* 59 (2008) 965-968. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.08.007>.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2754418

Высокопрочный литейный алюминиевый сплав

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Авторы: *Акопян Торгом Кароевич (RU), Белов Николай Александрович (RU), Летягин Николай Владимирович (RU)*

Заявка № 2020131578

Приоритет изобретения 25 сентября 2020 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 02 сентября 2021 г.

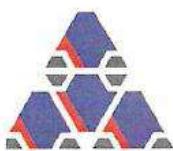
Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 25 сентября 2040 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ильин





Акционерное общество
«Завод алюминиевых сплавов»



www.zasplav.com

АО «Завод алюминиевых сплавов»
142155 Московская обл., г. Подольск, мкрн.район Львовский, проезд Металлургов, д. 3к
ИНН/КПП 5074112710/660850001
Р/С 40702810977000002925, БИК 044525142,
К/С 30101810045250000142,
ПАО «Банк «Санкт-Петербург»
Тел./Факс: 8 (4967) 60-55-07

«_____» май 2024 г.

АКТ

об оценке возможности использования вторичного сырья для выплавки
алюминиевого сплава с добавкой олова

На предприятии АО «Завод алюминиевых сплавов» проведена оценка возможности использования вторичного сырья для получения малокремнистого силумина, разработанного в рамках выполнения в НИТУ МИСИС докторской диссертации Акопяна Торгома Кароевича на тему «Научные основы разработки высокопрочных и высокотехнологичных многокомпонентных алюминиевых сплавов, содержащих медь и кальций».

Предлагаемый сплав отличается тем, что содержит малую добавку олова, а для его приготовления допускается использование различных отходов алюминиевых сплавов (банок, профилей, листов и проволоки) при добавлении первичных материалов в количестве менее 5 масс. %. Показано, что сплав может быть получен как в виде деформированных полуфабрикатов (в частности, листов и прутков), так и отливок .

Генеральный директор

А.Г. Цыденов





РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2716566

Способ получения деформированных полуфабрикатов из алюминиево-кальциевого композиционного сплава

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Авторы: *Белов Николай Александрович (RU), Акопян Торгом Каюрович (RU), Мишурин Сергей Сергеевич (RU), Летягин Николай Владимирович (RU)*

Заявка № 2019142021

Приоритет изобретения 18 декабря 2019 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 12 марта 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 18 декабря 2039 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ильин

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке и инновациям
НИТУ «МИСиС»,
профессор



М.Р. Филонов

25.02.2018 г.

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

Инв. № подп.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке и инновациям
НИТУ «МИСиС»,



М.Р. Филонов
2018г.

Регламент
№ 11.2072.2017-Р1

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

Инв. № подп.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата

329

ООО «Инновационные технологии»

Исх. №47 от 08.07.2024 г.

УТВЕРЖДАЮ



Равинский В.В.

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы
«Научные основы разработки высокопрочных и высокотехнологичных
многокомпонентных алюминиевых сплавов, содержащих медь и
кальций» Т.К. Акопяна, представленной на соискание ученой степени
доктора технических наук

Настоящим актом подтверждается, что разработанные Акопяном Т.К. новые алюминиевые сплавы на основе систем легирования Al–Ca–Mg–Mn–Zr и Al–Ca–Zn–Mg–Mn–Zr (без и с дополнительным легированием 0,2Sc) в состоянии после отжига на воздухе при температуре 400 °C в течение 3 часов на производственной базе опытного завода «Авиаль» в виде слитков были использованы для получения присадочной сварочной проволоки. Из слитков получена присадочная проволока диаметром 2,0 мм, которая может быть использована для сварки плавлением. Для получения присадочной проволоки со скальпированной поверхностью намечены дополнительные исследования по корректировке химического состава слитков и их термической обработки перед волочением.

Главный технолог

Соловьев М.Е.

08.07.2024

Москва, 107497, ул.Бирюсина, д.6, корп.1-5
ОГРН 1167746459077ИНН / КПП - 9718007023 / 771801001
р/сч. 40702810338060018785 в ПАО «Сбербанк России»
к/сч 30101810400000000225 БИК 044525225 г.Москва



Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-производственный центр магнитной гидродинамики»
ОГРН 1022402126636, ИНН 2463000026, КПП 246301001
Телефон: +7 (391) 218 14 08, эл. почта: chiefofficer@npcmcgd.com

юридический, фактический
и почтовый адрес:

660074, Красноярский край, г. Красноярск,
ул. Академика Киренского, 9 А, пом. 225,
000 «НПЦ Магнитной гидродинамики»



АКТ

об опытно-промышленном опробовании
результатов диссертационного исследования

В диссертационной работе Акопяна Торгома Кароевича на тему «Научные основы разработки высокопрочных и высокотехнологичных многокомпонентных алюминиевых сплавов, содержащих медь и кальций» на соискание ученой степени доктора технических наук (по специальности 2.6.1 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов») обоснована возможность конструирования новых групп высокотехнологичных и высокопрочных алюминиевых сплавов, содержащих в качестве основных легирующих добавок кальций и/или медь.

На предприятии ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики» методом литья в электромагнитный кристаллизатор (ЭМК по технологии ElmaCast) были успешны получены качественные слитки диаметром 33 мм из предложенного в диссертационной работе алюминиево-кальциевого сплава на основе Al-8%Zn-3,3%Mg-0,8Ca-1,1%Fe. Показано, что метод ЭМК благодаря высокой скорости охлаждения при кристаллизации слитка позволяет сформировать в литом состоянии высокодисперсную структуру, в которой все введенное количество Fe связано в эвтектические включения со средним размером менее 3 мкм.

Из данных слитков далее в НИТУ МИСИС были успешно получены деформированные полуфабрикаты в процессе радиально-сдвиговой прокатки. Таким образом, предложенный в диссертационной работе сплав перспективен для изготовления качественных слитков методом ЭМК, поскольку в результате формируется дисперсная структура при содержании железа более 1 масс. %.

Д.т.н., профессор, директор
ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики»

28.10.24

В.Н. Тимофеев





АКТ

о промышленном опробовании результатов диссертационного исследования

Институт легких материалов и технологий (ИЛМиТ) настоящим подтверждает, что результаты диссертационной работы Акопяна Т.К. на тему «Научные основы разработки высокопрочных и высокотехнологичных многокомпонентных алюминиевых сплавов, содержащих медь и кальций» обладают актуальностью и практической значимостью, а предложенные в ней новые материалы могут быть использованы в условиях промышленного производства изделий гражданского назначения.

Сплав на основе Al-Ca-Cu-Mn-Zr, предложенный по результатам работ, представленных в Главе 6, был успешно применен для изготовления опытной партии металлопорошковой композиции методом газовой атомизации (с выделением фракции 20-63 мкм), предназначенной для получения тестовых образцов синтезированного материала для проведения механических и структурных исследований методом селективного лазерного плавления.

Директор по науке

Рябов Д.К.

Общество с ограниченной ответственностью
«Институт Легких Материалов и Технологий» (ООО «ИЛМиТ»)
Ленинский пр-т д.6, стр. 21, г. Москва, Российская Федерация, 119049
тел. 8 (495) 720-51-70, доб.12-12, E-mail: ilmit@rusal.com
ОКПО 06865959, ОГРН 1177746195274, ИНН 7706446985, КПП 770601001