

На правах рукописи



НАУМОВА Евгения Александровна

**РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ЛЕГИРОВАНИЯ
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА
КАЛЬЦИЕМ**

Специальность

2.6.1. – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
доктора технических наук

Москва – 2025

Работа выполнена на кафедре «Обработка металлов давлением» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС».

Научный консультант: — доктор технических наук, профессор
Белов Николай Александрович

Официальные оппоненты: **Овчинников Виктор Васильевич**,
доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО
«Московский политехнический университет»,
заведующий кафедрой

Бродова Ирина Григорьевна,
доктор технических наук, профессор, ФГБУ Институт
физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН,
главный научный сотрудник

Арышенский Евгений Владимирович,
доктор технических наук, ФГБОУ ВО «Сибирский
государственный индустриальный университет»,
главный научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Сибирский федеральный университет»

Защита диссертации состоится «10» июля 2025 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д 212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: 121552 г. Москва, ул. Оршанская, д. 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Сковрцовой С.В. и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте:
<https://mai.ru/upload/iblock/7f5/21husb5dw0hhx7s3yokkx07hcsrny3ny/2025-Dissertatsiya-NAUMOVA-6-mb-na-sayt-MAI-.pdf>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сковрцова С.В.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Сплавы на основе алюминия занимают особое положение среди конструкционных материалов. Это связано с возможностью достижения уникального сочетания основных эксплуатационных свойств (прочности, пластичности, коррозионной стойкости и т. д.) с низкой плотностью (сравнительно со сталью и медными сплавами). В настоящее время остро стоит вопрос увеличения доли российской алюминиевой продукции на внутреннем рынке, а также усиление экспортных позиций в данной отрасли. Алюминиевая промышленность играет одну из ключевых ролей в российской экономике, подтверждением этому явилось создание алюминиевой ассоциации, проекты которой имеют общегосударственное значение. Одним из важнейших направлений работы ассоциации является содействие инновационному развитию алюминиевой промышленности, создание новых производств и продуктов, ускоряющих процесс импортозамещения. Например, в автомобилестроении актуальной задачей является расширение производства и повышение качества алюминиевых колесных дисков, выпускаемых на российский рынок; в авиационно-космической отрасли востребованы алюминиевые сплавы, легированные скандием; новые алюминиевые сплавы используются в грузовом вагоностроении и в производстве труб для нефтегазовой отрасли; активно расширяется применение алюминиевых сплавов в строительстве (здания, мосты, кровля и др.).

В настоящее время наиболее динамично развиваются технологии 3D-печати в разных отраслях промышленности, в которых широко применяются новые материалы на основе алюминия, в частности, предприятием ОК РУСАЛ. Высокие литейные свойства сплавов эвтектического типа могут быть востребованы в этой новой наукоёмкой области.

Данная работа полностью соответствует вышеописанным современным тенденциям, поскольку заключается в создании алюминиевых сплавов с добавкой кальция, который раньше не использовался в качестве основного легирующего элемента алюминиевых сплавов конструкционного назначения.

Известно, что эвтектические композиции обладают наилучшими литейными свойствами. Закономерные изменения литейных свойств от состава двойных сплавов были установлены А.А.Бочваром в тридцатые годы прошлого века. Однако, массово в алюминиевой промышленности продолжают применяться сплавы только на основе алюминиево-кремниевой эвтектики (силумины). Эти сплавы обладают превосходными литейными свойствами, малой плотностью, высокой коррозионной стойкостью, низкой стоимостью, но прочностные характеристики достигли своего предела и не могут быть повышены известными способами. Поэтому в 80-90-е годы прошлого столетия получило развитие исследование сплавов на основе других эвтектических алюминиевых систем, в частности, Al-Ni и Al-Ce. Все эти эвтектики имеют тонкое строение (значительно тоньше, чем алюминиево-кремниевая), доля интерметаллидов в эвтектических сплавах выше, чем в эвтектическом силумине, поэтому они не требуют модифицирования при выплавке слитков. При непродолжительном отжиге эвтектические интерметаллиды дробятся на фрагменты и сфероидизируются. В результате структура становится похожей на структуру композиционного материала: пластичная алюминиевая матрица с равномерно распределенными дисперсными частицами твердых фаз. Подобную структуру получают в гранулируемых алюминиевых сплавах при высоких скоростях охлаждения (порядка 10^4 - 10^6 К/с), но технологии производства композитов и гранул сложные и дорогостоящие, поэтому не имеют широкого промышленного применения.

В настоящее время существует потребность в повышении прочностных свойств литейных алюминиевых сплавов, а также технологичности при литье существующих высокопрочных деформируемых сплавов (например, сплавов 7xxx серии). Поэтому разработка материалов с оптимальным комплексом механических, физических и технологических свойств весьма актуальна.

Сплавы на основе систем Al-Ni, Al-Ce, Al-Cu-Ce, Al-Ni-Ce являются высокотехнологичными «естественными композитами». Но никель и церий имеют высокую стоимость, поэтому их применение в качестве легирующих элементов не

всегда целесообразно. Для более широкого промышленного использования необходимо разрабатывать сплавы на основе новых систем легирования.

Предложенный в данной работе новый эвтектикообразующий компонент кальций в большом количестве содержится в земной коре (3,38% по массе), и его стоимость невысока. Кальций образует с алюминием диаграмму эвтектического типа с эвтектикой $[(Al)+Al_4Ca]$ ((Al)-твердый раствор на основе алюминия) при концентрации 7,6%Ca и температуре 617°C. Эта эвтектика имеет значительно более тонкое строение, чем алюминиево-кремниевая, а после отжига в интервале температур 450-550°C она становится подобна структуре композиционного материала – округлые дисперсные частицы фазы Al_4Ca , равномерно распределенные в алюминиевом твердом растворе. То есть, система Al-Ca, подобно ранее исследованным системам Al-Ni, Al-Sc и другим, является перспективной основой для разработки новых сплавов с улучшенным комплексом свойств. В научной литературе недостаточно сведений о тройных диаграммах состояния Al-Ca-X (где X – традиционные легирующие элементы алюминиевых сплавов). Четверные и более сложные диаграммы вообще не упоминаются.

Поэтому представленная работа направлена на создание научной базы, необходимой для обоснованного выбора составов, режимов термообработки и деформирования высокотехнологичных алюминиевых сплавов на основе кальций-содержащих эвтектик.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с тематическими планами НИОКР НИТУ «МИСИС» по ряду проектов, в том числе:

- Гранты РФФИ № 14-19-00632 и 14-19-00632-П и по научному проекту: "Создание научных принципов легирования алюминиевых сплавов нового поколения на основе кальций-содержащих эвтектик, упрочняемых наночастицами скандий-содержащей фазы" (2014-2018 гг.);
- Соглашение № 14.578.21.0220 (уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57816X0220) о предоставлении субсидии Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–

2020 годы» по теме: «Разработка технологии получения коррозионностойких алюминиево-кальциевых сплавов, упрочняемых наночастицами фазы L12 без использования закалки» (2016 – 2019 гг.);

- ГОСЗАДАНИЕ Минобрнауки РФ от 31.05.2017 №11.2072.2017/ПЧ на выполнение проекта по теме «Разработка технологии получения деформированных полуфабрикатов из алюмоматричных эвтектических композитов, упрочняемых наночастицами фазы L12 без использования закалки» (2017 – 2019 гг.);
- ГОСЗАДАНИЕ Минобрнауки РФ от 09.03.2017 №11.7172.2017/БЧ на выполнение проекта по теме «Исследования в области синтеза конструкционных и функциональных материалов на основе алюминия и железа, функционально-градиентных покрытий нового поколения и создание новых подходов их диагностики» (2017 – 2019 гг.);
- Грант Минобрнауки РФ от 05.05.2016 № 14.Y31.16.9899-НШ Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-9899-2016.8 по теме: «Создание научных принципов легирования алюминиевых сплавов нового поколения на основе многофазных эвтектик, упрочняемых наночастицами фазы L12 без использования закалки» (2016 – 2017 гг.).

Цель работы: обоснование применения кальция в качестве основного легирующего элемента алюминиевых сплавов эвтектического типа, включая изучение формирования фазового состава и структуры многокомпонентных сплавов и разработку технологических параметров изготовления фасонных отливок и деформированных полуфабрикатов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Установить закономерности влияния легирующих элементов, таких как Mg, Zn, Cu, Si, Fe, Ni, Ce, La, Mn, Zr, Sc, на фазовый состав, структуру (морфологию частиц эвтектических фаз и их объемное содержание) и свойства сплавов системы Al-Ca. На

основании полученных закономерностей определить области концентраций сплавов оптимального состава.

2. Оценить возможность упрочнения алюминиевого твердого раствора при легировании кальций-содержащих эвтектических сплавов добавками скандия и циркония и установить закономерности влияния режимов термической обработки на структуру эвтектических фаз и упрочнение, обусловленное формированием наночастиц фазы $L1_2$ (Al_3Sc , $Al_3(Zr,Sc)$, Al_3Zr). На основании полученных закономерностей предложить режимы отжига сплавов оптимального состава.

3. Установить закономерности влияния режимов термической обработки на структуру эвтектических фаз и упрочнение, обусловленное формированием выделений $Al_2Mg_3Zn_3$ и $MgZn_2$ в сплавах системы $Al-Ca-Zn-Mg$. На основании полученных закономерностей предложить режимы закалки и старения сплавов оптимального состава.

4. Установить закономерности влияния температурно-скоростных параметров деформации на структуру (размеры и распределение частиц алюминидов) и свойства кальций-содержащих сплавов. На основании полученных закономерностей предложить режимы их деформационной обработки.

5. Провести сравнительные исследования плотности, коррозионных и литейных свойств экспериментальных и известных промышленных сплавов.

6. На основании установленных закономерностей предложить составы многокомпонентных литейных и деформируемых кальцийсодержащих эвтектических сплавов, а также разработать технологические процессы получения из них деформированных полуфабрикатов (листов, прутков) и фасонных отливок.

7. Провести опробование алюминиево-кальциевых сплавов различного назначения в лабораторных и промышленных условиях.

Научная новизна

1. Впервые обоснована возможность применения кальция в качестве основного легирующего элемента алюминиевых сплавов конструкционного назначения. Сформулированы принципы разработки конструкционных алюминиевых сплавов

эвтектического типа, легированных кальцием, основанные на закономерностях распределения легирующих элементов в многокомпонентных системах между алюминиевой матрицей и эвтектическими фазами.

2. Построены фрагменты новых фазовых диаграмм $\text{Al}-\text{Ca}-\text{X}_1 \dots -\text{X}_n$ (где X_{1-n} , - Mg, Zn, Cu, Si, Fe, Ni, Ce, La, Mn, Zr, Sc) в области алюминиевого угла.

3. Установлено, что: 1) цинк растворяется в соединении Al_4Ca с образованием фазы $(\text{Al},\text{Zn})_4\text{Ca}$ при постоянном содержании кальция (20 ат.%); 2) медь, церий и лантан – в соединении Al_4Ca с образованием фаз $(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}$, $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{Ce})$ и $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})$; 3) кальций – в соединениях Al_4Ce и Al_4La с образованием фаз $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{Ce})$ и $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})$.

4. Показано, что легирующие элементы в системах $\text{Al}-\text{Ca}-\text{X}$, где X - Mg, Zn, Cu, Si, Fe, Ni, Ce, La, Mn, Zr, Sc, неодинаково влияют на дисперсность алюминиево-кальциевой эвтектики. Установлено, что это влияние связано с величиной интервала кристаллизации сплава. Наиболее сильное огрубление эвтектики выявлено в сплавах с магнием.

5. Показано, что добавка скандия в количестве 0,3 мас.% в сплавы систем $\text{Al}-\text{Ca}$ и $\text{Al}-\text{Ca}-\text{X}$ (где X, - Mg, Zn, Cu, Fe, Si, Ni, Zr, Mn) позволяет после отжига при температурах 300-350°C повысить твердость на 30-40HV, по сравнению с литым состоянием,. Это дает возможность упрочнять отливки и деформированные полуфабрикаты без использования операции закалки.

6. Показано, что упрочняющий эффект в кальций-содержащих алюминиевых сплавах может быть получен при полной или частичной замене скандия цирконием за счет выделения наночастиц фазы L1_2 . Максимальное упрочнение происходит после старения при температурах 400-450°C.

7. Показано, что легирование алюминиево-кальциевых сплавов цинком и магнием не приводит к изменению механизма распада алюминиевого твердого раствора и типа упрочняющих фаз по сравнению с бескальциевыми сплавами, а максимальное упрочнение (до 200 HV) достигается при температурах старения 170-180°C.

8. Установлены зависимости между составом, структурой и свойствами сплавов на основе системы $\text{Al}-\text{Ca}-\text{Zn}-\text{Mg}$; предложены режимы термической (Т6) и

деформационных обработок, обеспечивающие комплекс механических свойств кальций-содержащих сплавов на уровне высокопрочных сплавов 7xxx серии.

9. Разработаны экономно легированные алюминиево-кальциевые сплавы, содержащие железо, кремний и магний, которые характеризуются узким интервалом кристаллизации, обеспечивающим повышенные литейные свойства, что позволяет получать фасонные отливки сложной конфигурации.

Теоретическая и практическая значимость

1. Доказана возможность получения легкого коррозионностойкого деформируемого сплава на основе системы Al-Ca-Mg-Si-Mn-Zr-Sc, обладающего пределом прочности более 300 МПа и не требующего проведения операции закалки для последующего упрочнения.

2. Обоснована перспективность использования сплавов систем Al-Ca-Fe-Si и Al-Ca-Mn-Fe-Si-Zr-Sc для производства фасонных отливок с уровнем прочности более 200 МПа на серийном оборудовании, в том числе методом литья под давлением.

3. Показана возможность получения в горячекатаных листовых образцах и штампованном поршне из высокопрочных модельных сплавов системы Al-Ca-Zn-Mg прочностных свойств ($\sigma_{02} \sim 470$ МПа) на уровне сплавов 7xxx серии

4. Показана возможность получения в промышленных условиях слитков диаметром до 150 мм и различных деформированных полуфабрикатов (в том числе проволоки диаметром 0,26 мм) на экспериментальном модельном сплаве $Al_4Ca_1Fe_{0,6}Si_{0,2}Zr_{0,1}Sc$, суммарная доля кальций-содержащих фаз в котором превышает 18 об.%.

5. Разработаны технологические рекомендации по получению и обработке легких коррозионностойких сплавов, упрочняемых частицами L_{12} без использования закалки, высокопрочных алюминиево-кальциевых сплавов, а также алюминиево-кальциевых «естественных композитов», содержащих до 40 об.% интерметаллидных частиц.

6. Разработанные в диссертационной работе сплавы прошли опробование на серийном оборудовании предприятий партнеров ОК РУСАЛ при получении чушек и фасонных отливок; на предприятии АО "Завод алюминиевых сплавов" при получении

слитков; на предприятии ООО "НПЦ Магнитной гидродинамики" при получении слитков с использованием плавильно-литейного комплекса с электромагнитным кристаллизатором (ЭМК), что подтверждено соответствующими актами.

7. В НИТУ МИСИС создано новое научное направление «Алюминиево-кальциевые сплавы», не имеющее аналогов в мире. Полученные результаты внедрены в учебный процесс НИТУ МИСИС, что подтверждено соответствующим актом.

Методология и методы испытания

В работе применялось современное литейное оборудование (плавильные печи, машина литья под давлением, промышленная установка для литья слитков), печи электросопротивления для термической обработки, лабораторные станы для горячей и холодной прокатки, оборудование для интенсивной пластической деформации (кручения под высоким давлением), установка физического моделирования термомеханических процессов Gleeble 3800, пресс с кривошипно-кулисным исполнительным механизмом (штамповка с кручением), универсальная разрывная машина INSTRON, твердомеры DuraVision-20/200/250 и Wilson Wolpert 930N, нанотвердомер «Nano-HardnessTester». Для расчета фазового состава сплавов использовали программу Thermo-Calc (базы данных TTAL5 и TCAL4), исследование структуры проводили с помощью оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, для анализа состава структурных составляющих применяли микрорентгеноспектральный анализ, рентгеноструктурный анализ; для установления температур фазовых превращений применяли прямой термический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию; экспериментальные данные обрабатывали с помощью статистических методов.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов обеспечена применением хорошо проверенных научной школой, к которой принадлежит автор, методик исследования новых сплавов на основе изучения соответствующих диаграмм состояния с помощью расчетных (программа Thermo-Calc) и экспериментальных методов с использованием современного оборудования, воспроизводимостью результатов в лабораторных и промышленных условиях. Основные результаты диссертации отражены в 143

работах, в том числе в 46 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК РФ, из них 19 включены в международные системы цитирования (Scopus и Web of Science), 27 - в международных системах цитирования (Scopus и Web of Science), получено 9 патентов РФ. Результаты работы были доложены более чем на 40 международных научных конференциях.

Апробация результатов

Основные материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: Конференция «Перспективные высокопрочные алюминиевые сплавы для изделий авиационной, ракетной и атомной техники» (посвящается 100-летию со дня рождения к.т.н. Е.И.Кутайцевой) (Москва, ВИАМ, 2014 г.); «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов, посвященная 90-летию со дня рождения проф. Ю.А.Скакова» (Москва, МИСиС, 2015г); XIII Российско-Китайского симпозиум "Новые материалы и технологии" (Казань, 2015г.); 8-я международная научно-практическая конференция «Прогрессивные литейные технологии» (Москва, МИСиС, 2015г.); 4-я Международная научная конференция для молодых ученых, студентов и школьников «Нanomатериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы» (СГТУ им. Гагарина Ю.А., Саратов, 2015г.); Международная конференция Advances in Materials Processing and Technologies AMPT 2015 (Madrid, Spain, 2015); 15th International Conference on Aluminium Alloys (ICAA15) (China, Chongqing, 2016); VIII Всероссийская конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат».(Москва, ВИАМ, 2016г.); Всероссийская научно-практическая конференция «Состояние и перспективы развития литейных технологий и оборудования в цифровую эпоху» (Москва, МАМИ, 2016г.); LVII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Севастополь, 2016 г.); Всероссийское совещание заведующих кафедрами материаловедения и технологий конструкционных материалов «Инновационное направление учебно-методической и научной деятельности кафедр материаловедения и технологий конструкционных материалов» (Саранск, МГУ им. Н. П. Огарёва, 2016г.); 6th Decennial Conference on Solidification Processing, SP17 (Beaumont Estate, OldWindsor, UK, 2017);

Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (Беларусь, г.Витебск, 2017 г.); VII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, ИМЕТ РАН, 2017г.); International Conference of Aluminum Alloys (ICAA16) (Montreal, Canada, 2018); Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (Москва, ИМЕТ, 2019); Международная научно-техническая конференция, посвящённая 150-летию факультета «Машиностроительные технологии» и кафедры «Технологии обработки материалов» МГТУ им. Н. Э. Баумана (Москва, 2019 г.); IX Международная школа с элементами научной школы для молодежи (Тольятти, 2019г.); Актуальные проблемы прочности : LXI Международная конференция, посвященная 90-летию профессора М.А. Криштала (Тольятти, 2019г.); Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (Брест, 2019); Resource Issues. Efficiency and Sustainability in the mineral industry (Freiberg, Germany. 2019); 7th International Conference on Rycrystallization and Grain Growth - ReX&GG 2019 (Ghent, Belgium 2019); МАКС 2017, 2019; Металл-Экспо 2017-2019; Вузпромэкспо с 2017 по 2019; XI Международная конференция "Фазовые превращения и прочность кристаллов", 2020 год, Черноголовка; III International Conference and School of Young Scientists Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 2021; Научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», НИТУ «МИСиС», 2022 г.; Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», Минск, Беларусь, 2023г; V Международная школа- конференция «Перспективные высокоэнтропийные материалы» С-Петербург, 2023 г.; LXVIII Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности», Витебск, Беларусь 2024 г.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Сравнительный анализ бинарных эвтектических систем, на основе которых могут быть созданы новые высокотехнологичные алюминиевые сплавы

- эвтектического типа с улучшенным комплексом физико-механических свойств.
- Обоснование преимуществ системы Al-Ca перед другими системами-основами.
2. Особенности упрочнения сплавов на основе системы Al-Ca с помощью добавки скандия.
 3. Особенности фазового состава, структуры и свойств сплавов тройных систем Al-Ca-X (где X – это Mg, Zn, Cu, Si, Fe, Ni, Mn), способность эвтектических интерметаллидов к формоизменению в процессе отжига при разных температурах.
 4. Особенности фазового состава, структуры и свойств сплавов систем Al-Ca-X-0,3%Sc (где X – это Mg, Zn, Cu, Si, Fe, Ni, Mn), эффект дисперсионного твердения при легировании их скандием. Деформируемость и технологичность при литье сплавов с доэвтектической и почти эвтектической структурой.
 5. Особенности фазового состава, структуры и свойств сплавов Al-Ca-3,5%Mg-Zn и Al-Ca-2,5%Mg-Zn, влияние термической обработки на структуру и свойства литых сплавов, анализ влияния содержания цинка в сплаве на состав и свойства первичных кристаллов $(Al,Zn)_4Ca$ и эвтектики $[(Al)+(Al,Zn)_4Ca]$, влияние деформационной обработки на структуру и свойства сплавов.
 6. Особенности фазового состава, структуры и свойств «естественных композитов» систем Al-Ca-X-Y (X,Y – это Ni, Ce, La,Mn), влияние термической обработки на формоизменение эвтектических фаз, влияние деформационной обработки на структуру и свойства выбранных сплавов оптимального состава систем Al-Ca-Ni-Ce и Al-Ca-Ni-La.
 7. Особенности фазового состава, структуры и свойств «естественных композитов» систем Al-Ca-Fe, Al-Ca-Fe-Si, Al-Ca-Mn-Fe и Al-Ca-Mn-Fe-Si, получение качественных отливок из сплавов оптимального состава методом литья под давлением, а также получение деформированных полуфабрикатов и оценка их физико-механических свойств.
 8. Особенности фазового состава, структуры и свойств легких коррозионностойких сплавов на основе системы Al-Ca-Mn-Fe-Si-Zr-Sc и разных вариантов ее подсистем, упрочняемых без закалки. Технологические

рекомендации для производства отливок и деформированных полуфабрикатов из этих сплавов.

9. Принципы легирования кальций-содержащих алюминиевых сплавов.

Технологические рекомендации для производства отливок и деформированных полуфабрикатов из высокопрочных алюминиево-кальциевых сплавов, упрочняемых цинком и магнием и алюминиево-кальциевых «естественных композитов», содержащих до 40 об.% интерметаллидных частиц.

Публикации и личное участие автора.

Личный вклад Наумовой Е.А. состоит в определении научного направления исследований, постановке задач, выполнении основного объема теоретических и экспериментальных исследований, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировке положений, рекомендаций и выводов, и написании научных статей. Автором проанализировано влияние кальция на фазовый состав, структуру и свойства сплавов, содержащих традиционные легирующие элементы Mg, Zn, Cu, Fe, Si, Ni, Zr, Mn, установлена универсальность технологических свойств кальций-содержащих алюминиевых сплавов: литейные свойства на уровне доэвтектических и эвтектических силуминов и деформационная пластичность в процессе горячей деформации с общими степенями обжатия не менее 80%. Установлена возможность упрочнения алюминиево-кальциевых сплавов скандием и цирконием без использования операции закалки. На основе анализа полученных экспериментальных данных сформулированы принципы разработки конструкционных алюминиевых сплавов эвтектического типа, легированных кальцием и разработаны технологические рекомендации по получению и обработке нескольких групп алюминиево-кальциевых сплавов.

Автор выражает особую благодарность научному консультанту д.т.н. профессору Н.А. Белову за помощь в подготовке диссертации. Также автор выражает благодарность Т.К. Акопяну, С.С. Мишурову, М.Е. Самошиной, Т.А. Базловой, Н.О. Коротковой, В.В. Дорошенко, П.К. Шуркину за участие и помощь в проведении экспериментов, соавторство в публикациях; Е.П. Рыклиной, М.В. Наумову за помощь в редактировании текста автореферата и диссертации.

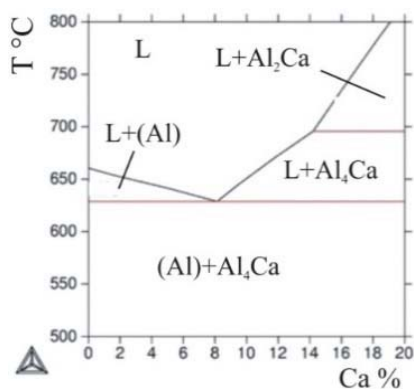
Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, библиографического списка из 210 источников и 2 приложений. Работа изложена на 296 страницах, содержит 81 таблицу и 185 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

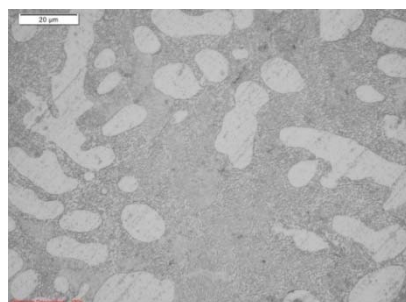
Во Введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная, теоретическая и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, отражены структура, содержание и объем диссертационной работы.

В первой главе «**Сравнительный анализ эвтектических систем на основе алюминия**» приводятся известные из литературы и полученные автором расчетно-экспериментальные данные о строении бинарных систем Al-Si, Al-Ni, Al-Ce, Al-La, Al-Ca, структуре и свойствах двойных и многокомпонентных сплавов на их основе. Проведенный анализ позволяет судить, насколько сплавы каждой из систем соответствуют требованиям к перспективному «естественному композиту»: оптимальное сочетание эксплуатационных и физико-механических свойств может быть получено в сплавах на основе пластичной и легкой матрицы (в частности алюминиевой) с равномерно распределенными в ней упрочняющими армирующими частицами, предпочтительно субмикронного размера и сферической формы. В частности, отмечено, что сплавы на основе систем Al-Ce и Al-La, могут конкурировать с силуминами по показателям высокотемпературных механических свойств. Однако стоимость церия и лантана не позволяет применять эти легирующие элементы для широкого промышленного применения.

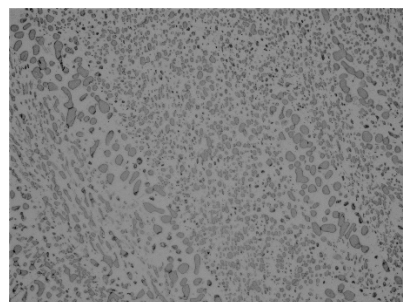
В системе Al-Ca (рис.1а) образуется эвтектика $[(Al) + Al_4Ca]$ при 7,6 % Ca и температуре 617°C. Ее объемная доля в сплаве Al-7,6%Ca составляет ~33 об.% (28,90 масс.%), что примерно в 3 раза больше, чем в эвтектических силуминах. При этом, Ca-содержащая эвтектика существенно тоньше по строению, чем алюминиево-кремниевая (рис.1б, в). У сплавов системы Al-Ca высокая коррозионная стойкость, низкая плотность, температура солидус выше, чем у силуминов, низкая стоимость (в отличие от никелинов (система Al-Ni) и сплавов систем Al-Ce и Al-La).



а



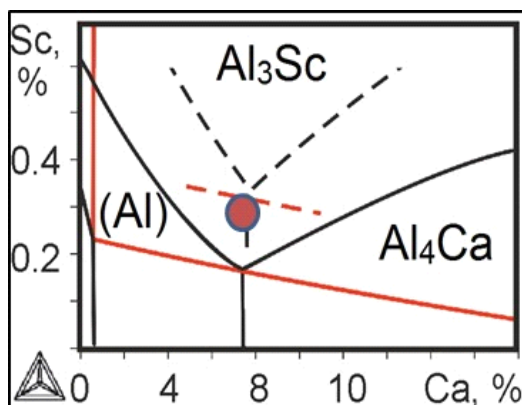
б



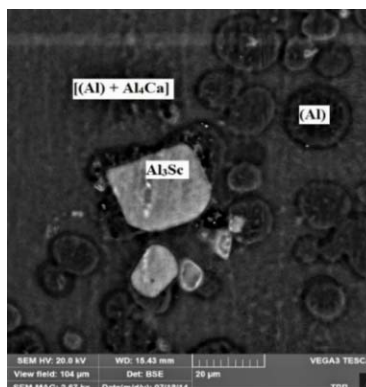
в

Рисунок 1 - а) Диаграмма состояния Al-Ca; б) Структура сплава Al-7,6%Ca в литом состоянии; в) Структура сплава Al-7,6%Ca после ТО: 600°C, 3 часа.

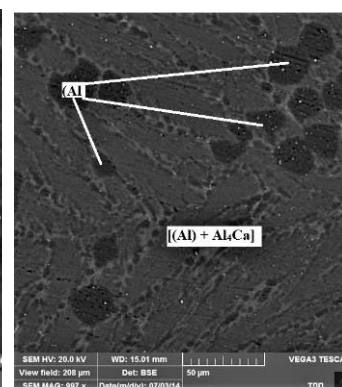
Тройную диаграмму Al-Ca-Sc строили с помощью расчетно-экспериментальных методов. В этой системе кальций снижает растворимость скандия в (Al) до 0,2% (рис.2а). Однако в условиях неравновесной кристаллизации происходит сдвиг фазовых границ (см. пунктир на рис.2а), поэтому для экспериментального сплава была выбрана концентрация 0,3%Sc. Были приготовлены 2 сплава: Al-7,6%Ca-0,3%Sc и Al-7%Si-0,3%Mg. Отжиг проводили в диапазоне температур 400-600°C с интервалом 50°C и выдержкой на каждой ступени по 3 часа. Изучена кинетика распада пересыщенного скандием алюминиевого твердого раствора в сплаве Al-7.6Ca-0.3Sc, нагреваемом в колонне просвечивающего электронного микроскопа (рис.3а-з). Определены размеры структурных составляющих и их изменение в процессе температурного воздействия. Средний размер ветвей дендритов фазы Al_4Ca в эвтектике [(Al)+ Al_4Ca] в литом состоянии около 0,5 мкм. В процессе нагрева до 600°C их размер увеличивается примерно до 3-5 мкм. При распаде алюминиевого твердого раствора с выделением дисперсоидов Al_3Sc , размер этих частиц в состоянии максимального упрочнения при температуре 300°C (рис.3а,б) составляет около 5 нм, а при температуре 450°C их размер увеличивается до 50 нм, что приводит к разупрочнению сплавов (рис.3ж,з).



а)



б)



в)

Рисунок 2 - а) Диаграмма состояния Al–Ca–Sc; б) Микроструктура сплава Al7Ca1Sc в литом состоянии, СЭМ; в) Микроструктура сплава Al7,6Ca0,3Sc в литом состоянии, СЭМ.

Показано, что размер выделений Al_3Sc на границах с частицами фазы Al_4Ca значительно больше, чем внутри дендритных ячеек (Al). Экспериментальный сплав на основе кальций-содержащей эвтектики с добавкой скандия позволяет добиться следующих преимуществ по сравнению промышленными силуминами типа АК7ч/АК9ч: 1-При использовании упрощенной термообработки (без закалки - термообработка типа Т1) получить упрочнение, достигаемое в силумине после термообработки Т6; 2-Совместить режим упрочняющей термообработки с термостабилизацией (то есть, устойчивость к нагревам ниже температуры отжига); 3-Максимальные рабочие температуры деталей, полученных из экспериментального сплава, потенциально могут быть существенно выше, чем у силуминов типа АК7ч/АК9ч (примерно 300°C против 200°C).

В результате исследования первых алюминиево-кальциевых систем в первой главе проведено качественное сравнение эвтектик-основ для производства сплавов типа «эвтектические композиты». В табл. 1 представлены относительные сравнительные данные, где различным структурным характеристикам и важнейшим эксплуатационным свойствам присвоены баллы от 1 до 3 (3-хорошо, 2- средне, 1-плохо).

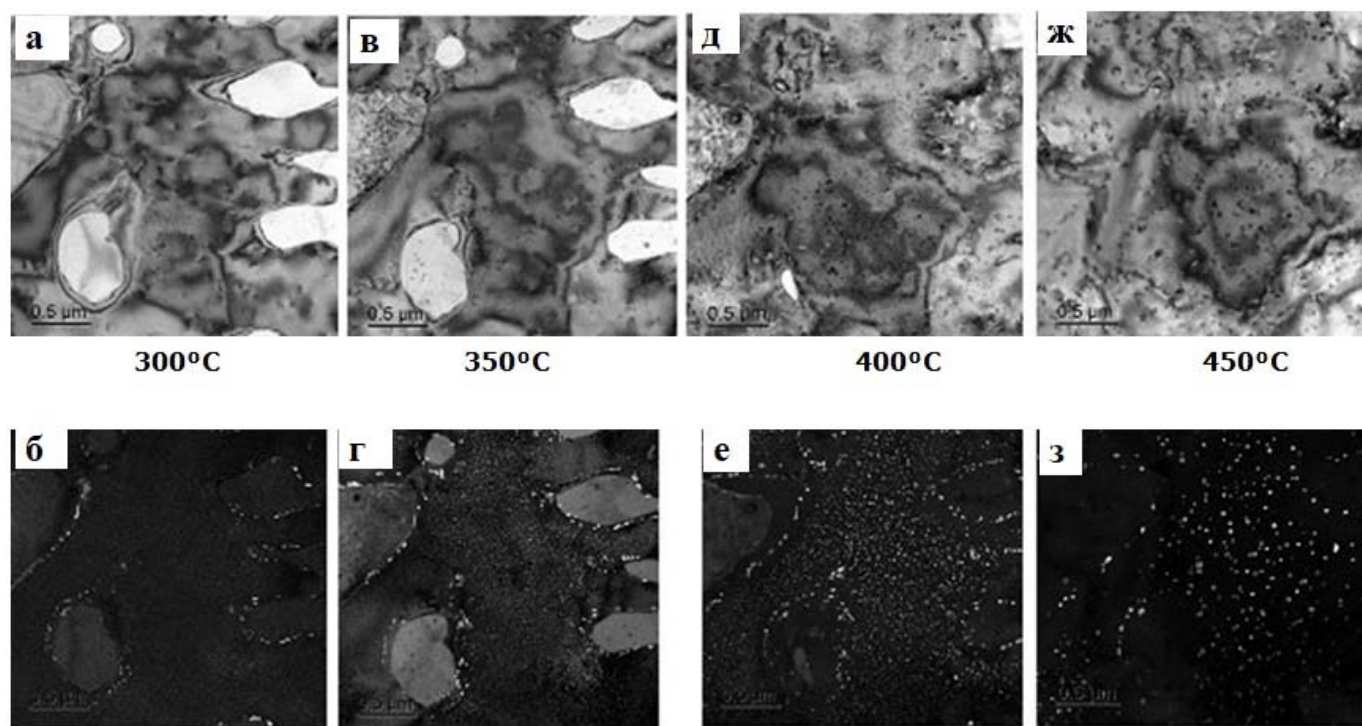


Рисунок 3 - Структура (ПЭМ) сплава $Al_{7,6}Ca_{0,3}Sc$ в процессе нагрева в колонне микроскопа: (а-б) 300°C, (в-г) 350°C, (д-е) 400°C, (ж-з) 450°C

Как видно из табл. 1, наилучшим комплексом свойств обладают сплавы системы Al-Ca. Это открывает возможности для создания нового класса алюминиевых сплавов с универсальными технологическими и улучшенными физико-механическими свойствами.

Таблица 1 - Сравнительные данные по эвтектическим системам-основам

Система	Эвтектика	Дисперс- ность частиц 2-й фазы	Воб. частиц второй фазы	Взаимо- действие с Fe и Si	Деформи- руемость	Плотность	Термичес- кая стабиль- ность	Коррозион- ная стойкость	Цена
Al-Si	$[(Al)+Si]$	1	1	1	2	3	2	3	3
Al-Ni	$[(Al)+Al_3Ni]$	3	2	1	3	1	3	1	1
Al-Ce	$[(Al)+Al_4Ce]$	3	2	1	2	1	3	3	1
Al-Ca	$[(Al)+Al_4Ca]$	3	3	3	3	3	3	3	2

Во второй главе «Структура, фазовый состав и упрочнение сплавов на основе тройных систем Al-Ca-X с добавкой 0.3%Sc» представлены построенные с помощью расчетных и экспериментальных методов фрагменты диаграмм состояния

(проекции поверхностей ликвидус, солидус, политермические разрезы) Al-Ca-X и Al-Ca-Sc-X (где X, Y- Mg, Zn, Cu, Si, Fe, Ni, Zr, Mn), показано смещение линий диаграммы при увеличении скорости охлаждения, рассчитаны параметры кристаллизации и доли интерметаллидных фаз в экспериментальных сплавах, выбраны перспективные системы легирования, проведена оценка технологичности сплавов этих систем.

Были приготовлены сплавы, содержащие 0,3%Sc, от 4 до 10%Ca и различные концентрации четвертого компонента. Выбор составов четверных сплавов базировался на том, чтобы получить ответы на следующие вопросы: 1) влияние четвертого элемента на способность (Al), содержащего Sc, к дисперсионному твердению (за счет наночастиц $L1_2$); 2) влияние четвертого элемента на морфологию Ca-содержащей эвтектики; 3) наличие или отсутствие тройных интерметаллидов, в частности типа AlCaX. Предварительно был проведен расчет ликвидуса тройных систем Al-Ca-X и политермических сечений Al-4%Ca-0,3%Sc-X. Плавку осуществляли в электропечи сопротивления фирмы LAC. Сплавы готовили на основе алюминия высокой чистоты А99. Кальций, магний, цинк, медь и кремний вводили в чистом виде, а остальные элементы в виде лигатур на основе алюминия (Al-2%Sc, Al-10%Fe, Al-20%Ni, Al-10%Mn, Al-15%Zr).

В *системе Al-Ca-Sc-Mg* было исследовано четыре сплава: Al-4%Ca+5%Mg-0,3Sc (1), Al-4%Ca+10%Mg-0,3Sc (2), Al-10%Ca+10%Mg-0,3Sc (3) и Al-6%Ca+10%Mg-0,3Sc (4). Эвтектика в сплавах более грубая по сравнению с двойными сплавами Al-Ca и тройными Al-Ca-Sc, а фрагментация эвтектических включений фазы Al_4Ca после отжига при 500°C незначительна. Кальций практически не растворяется в (Al), его содержание не превышает 0,01%. Концентрация магния в (Al) примерно в два раза меньше, чем его содержится в сплаве. Максимум твердости во всех случаях достигается при 300–350°C (плюс 30-40HV по сравнению с литым состоянием).

Исследовали три сплава *системы Al-Ca-Zn-Sc*: Al-4%Ca-12%Zn-0,3%Sc (5), Al-10%Ca-10%Zn-0,3%Sc (6) и Al-4%Ca-10%Zn-0,3%Sc (7). Структура эвтектики в сплавах этой системы несколько грубее, чем в двойных сплавах Al-Ca, но дисперснее,

чем в сплавах с магнием (рис.4а). Добавка цинка снижает концентрацию кальция, при которой появляются первичные кристаллы фазы Al_4Ca . Состав первичных кристаллов в сплаве $Al-10\%Ca-10\%Zn-0,3\%Sc$ позволяет описать их формулой $(Al,Zn)_4Ca$. Температура начала фрагментации интерметаллидов превысила $500^\circ C$. Максимальное упрочнение достигается после отжига при $300^\circ C$ (плюс 27-30HV по сравнению с литым состоянием) (рис.4б).

Было исследовано два сплава четверной системы $Al-Ca-Cu-Sc$: $Al-4\%Ca+5\%Cu-0,3\%Sc$ (8) и $Al-10\%Ca+5\%Cu-0,3\%Sc$ (9). Эвтектика в сплавах с медью менее тонкая, чем в сплавах с цинком, но тоньше, чем в сплавах с магнием (рис.4в). В сплаве $Al-10\%Ca+5\%Cu-0,3\%Sc$ присутствуют два типа первичных кристаллов – серые, которые идентифицируются, как Al_4Ca с растворенной в них медью и более светлые кристаллы, обогащенные медью, их немного, формула соединения, возможно, Al_7Cu_2Ca . Серые кристаллы можно описать формулой $(Al,Cu)_4Ca$. Фрагментация при отжиге начинается только после $500^\circ C$. Максимальное упрочнение достигается после отжига при $300-350^\circ C$ (плюс 25-30HV по сравнению с литым состоянием) (рис.4г).

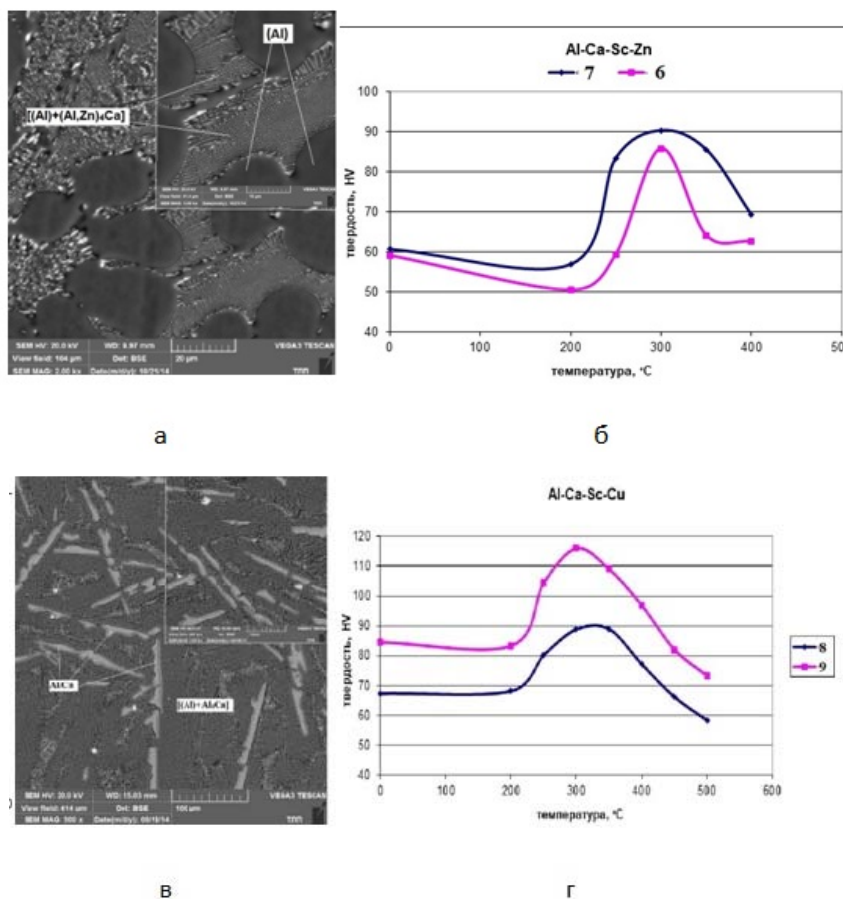


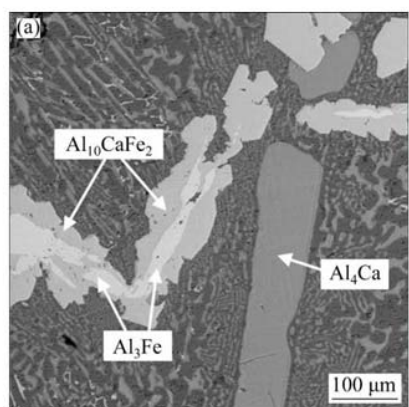
Рисунок 4 - а) Микроструктура сплава $Al-4\%Ca-10\%Zn-0,3\%Sc$ (ТО $500^\circ C, 3ч$), $\times 2000/5000$; б) Влияние температуры отжига на упрочнение сплавов системы $Al-Ca-Sc-Zn$ (погрешность измерения составляет не более 4%); в) Микроструктура сплава $Al-10\%Ca+5\%Cu-0,3\%Sc$; г) Влияние температуры отжига на упрочнение сплавов системы $Al-Ca-Sc-Cu$ (погрешность измерения составляет не более 2%).

Исследовали четыре сплава *системы Al–Ca–Si–Sc*: Al-4%Ca+4%Si-0,3%Sc (10), Al-4%Ca+14%Si-0,3%Sc (11), Al-10%Ca+4%Si-0,3%Sc (12) и Al-6%Ca+0,6%Si-0,3%Sc (13). По данным МРСА состав первичных кристаллов во всех сплавах идентифицируется, как Al_2Si_2Ca . Сплав 13 состоит из эвтектики с очень тонким строением и дендритов (Al), его структура является оптимальной. В процессе отжига формоизменение эвтектических интерметаллидов начинается уже при 450°C. В сплавах с 4%Ca упрочнение после отжига полностью отсутствует, в то время как в сплаве с 10%Ca оно очень заметно (плюс 40HV по сравнению с литым состоянием) и достигается после отжига при 300°C.

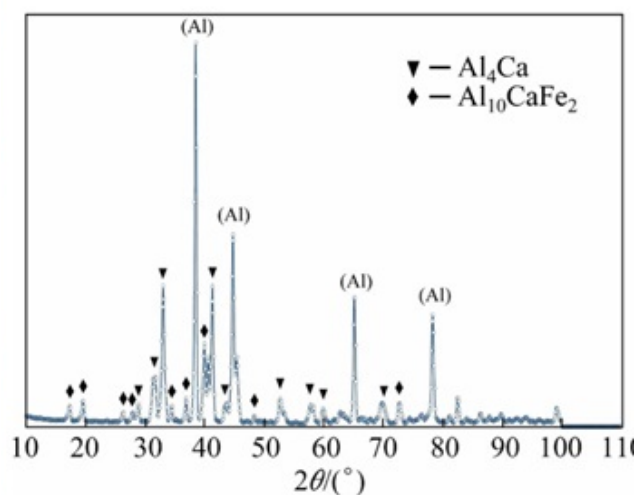
Исследовали три сплава *системы Al–Ca–Fe–Sc*: Al-4%Ca-1%Fe-0,3%Sc (14), Al-10%Ca-1%Fe-0,3%Sc (15) и Al-6%Ca-0,7%Fe-0,3%Sc (16). При увеличении содержания железа снижается концентрация кальция, при которой еще отсутствуют первичные кристаллы. Структура сплава Al-4%Ca-1%Fe-0,3%Sc (14) доэвтектическая, но есть небольшое количество мелких кристаллов фазы $Al_{10}Fe_2Ca$ (определена с помощью МРСА и РФА, рис.5а,б) по границам дендритов (Al). Эвтектика отличается высокой дисперсностью, хотя при отжиге фрагментация начинается только после 500°C. В процессе отжига эвтектические фазы сфероидизируются незначительно. Прирост твердости при температуре максимального упрочнения 300°C составляет 35-40HV. Обобщение расчетных и экспериментальных результатов позволяет предположить строение фазовой диаграммы системы Al–Ca–Fe в области алюминиевого угла. Прогнозируемая поверхность ликвидус системы Al–Ca–Fe в интересующей нас области приведена на рисунке 5в.

Рассматривали четыре сплава *системы Al–Ca–Ni–Sc*: Al-4%Ca-4%Ni-0,3%Sc (17), Al-10%Ca-4%Ni-0,3%Sc (18), Al-6%Ca-3%Ni-0,3%Sc (19) и Al-4%Ca-8%Ni-0,3%Sc (20). Проекция поверхности ликвидус тройной системы (расчет Thermo-Calc) предполагает наличие тройной эвтектической реакции $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_3Ni$ при 6,7% Ca, 5,7%Ni и 607°C. В сплаве Al-4%Ca-4%Ni-0,3%Sc (17) присутствует очень небольшое количество первичных кристаллов, в сплаве Al-6%Ca-3%Ni-0,3%Sc (19) структура чисто эвтектическая, остальные два сплава содержат большое количество

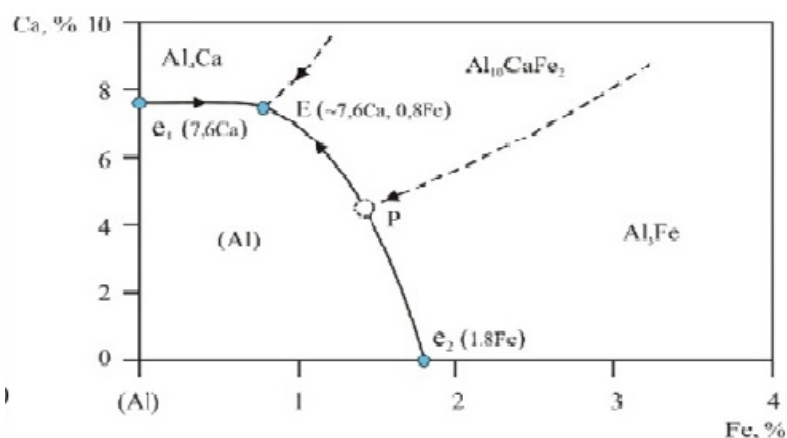
крупных кристаллов. В сплаве Al-10%Ca-4%Ni-0,3%Sc (18) присутствуют два типа первичных кристаллов – серые иглы и светлые многогранники. Светлые ограненные кристаллы определяются с помощью МРСА, как тройное соединение Al_9CaNi , а серые иглы являются фазой Al_4Ca . Отжиг, начиная с 500°C , приводит к формоизменениям в структуре эвтектик: сначала наблюдается фрагментация, сфероидизация алюминидов, а затем их укрупнение. Максимум твердости всех сплавов достигается при $300\text{--}350^\circ\text{C}$ (плюс 30-40HV по сравнению с литым состоянием). Обобщение расчетных и экспериментальных результатов позволило выявить строение фазовой диаграммы системы Al–Ca–Ni в области алюминиевого угла.



а)



б)

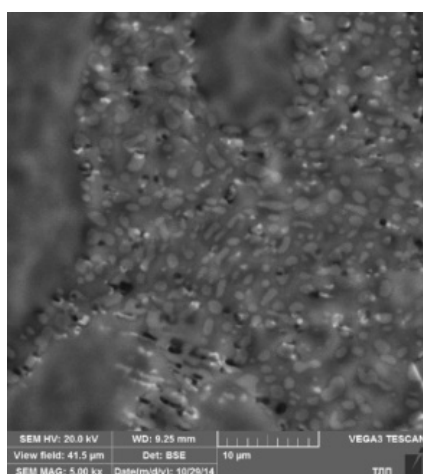


в)

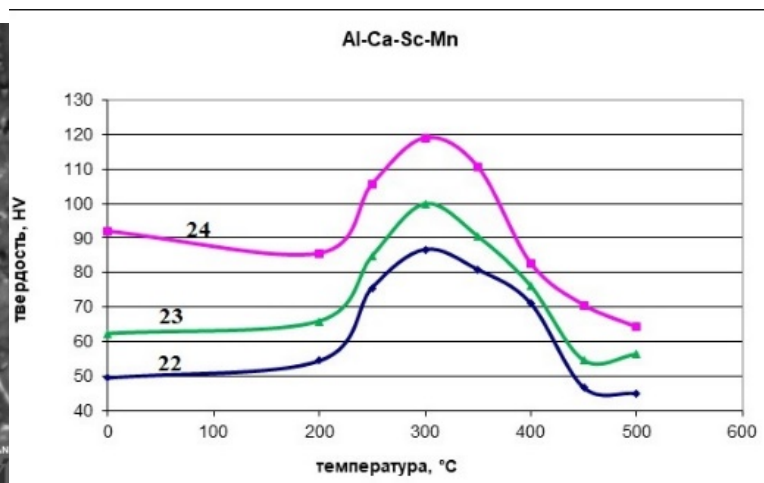
Рисунок 5. а) Микроструктура сплава Al-10%Ca-1%Fe-0,3%Sc (15);
б) Результаты рентгеноструктурного анализа фаз в сплавах Al–Ca–Fe;
в) Прогнозируемая поверхность ликвидус системы Al–Ca–Fe в интересующей нас области.

Исследовали четыре сплава *системы Al-Ca-Mn-Sc*: Al-7%Ca-1%Mn-0,3%Sc (21), Al-4%Ca-1%Mn-0,3%Sc (22), Al-4%Ca-3%Mn-0,3%Sc (23) и Al-10%Ca-1%Mn-

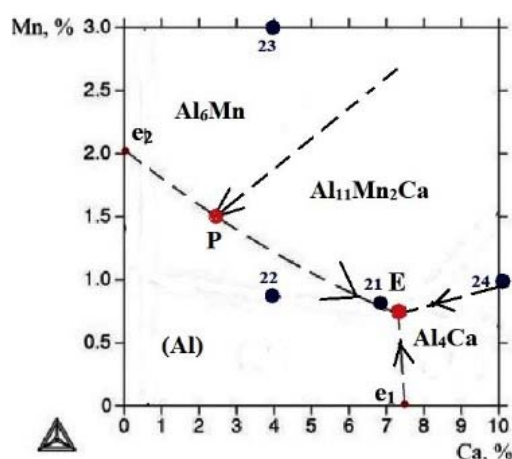
0,3%Sc (24). Эвтектика [(Al)+Al₄Ca] при добавлении марганца становится намного дисперснее, чем в двойных алюминиево-кальциевых сплавах. В сплаве 24 наблюдаются 2 вида кристаллов – компактные светлые многогранники и серые иглы. Их состав близок к соединениям Al₁₁Mn₂Ca и Al₄Ca, соответственно (МРСА). После отжига при 500°C наблюдается весьма незначительная фрагментация и сфероидизация интерметаллидов (рис.6а). Упрочнение достигается после отжига при 300°C. Степень упрочнения примерно одинаковая (плюс 30-40HV по сравнению с литым состоянием) (рис.6б). Согласно полученным данным, проекция ликвидус системы Al-Ca-Mn может иметь строение, представленное на рисунке 6в. С помощью РФА уточнили формулу тройного соединения в этой системе - Al₁₀CaMn₂ (Рис.7).



а)



б)



в)

Рисунок 6 - а) Микроструктура сплава Al 4Ca -0,3Sc -3Mn (ТО: 500°C, 3 часа),x5000; б) Влияние температуры отжига на упрочнение сплавов системы Al–Ca–0,3%Sc–Mn(погрешность измерения составляет не более 2%); в)Прогнозируемое строение фазовой диаграммы Al-Ca-Mn в области алюминиевого угла: проекция поверхности ликвидус (пунктирные линии – предполагаемые границы фазовых областей)

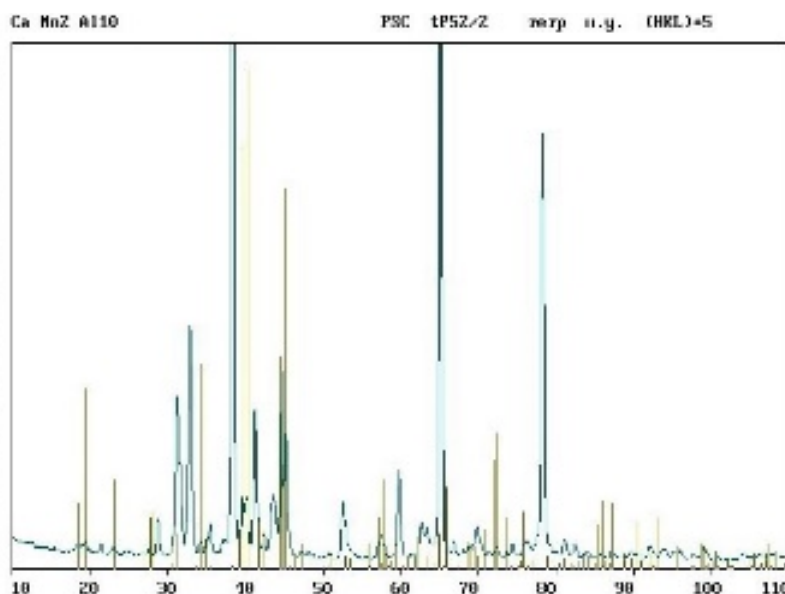
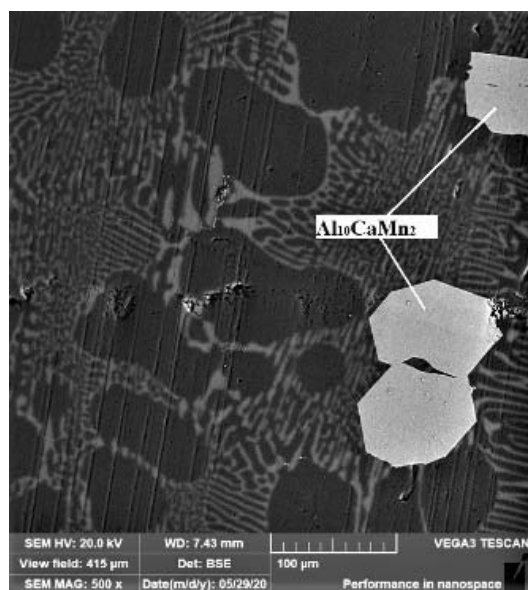


Рисунок 7 - Микроструктура сплава - 6%Ca-3%Mn и результаты рентгеноструктурного анализа фаз в сплавах Al-Ca-Mn.

Phase	Struct. type	Vol.Fr, %	Wt.Fr, %	Periods, nm
Al (type Al)	cF4/1	70.2 ± 0.1	72.3 ± 0.1	A=0,4047
CaAl4 (type D13)	tT10/1	26.4 ± 0.1	22.2 ± 0.1	A=0,4370 C=1,1263
CaMn2Al10	tp52/2	4.4 ± 0.0	5.5 ± 0.0	A=1,2829 C=0,5135

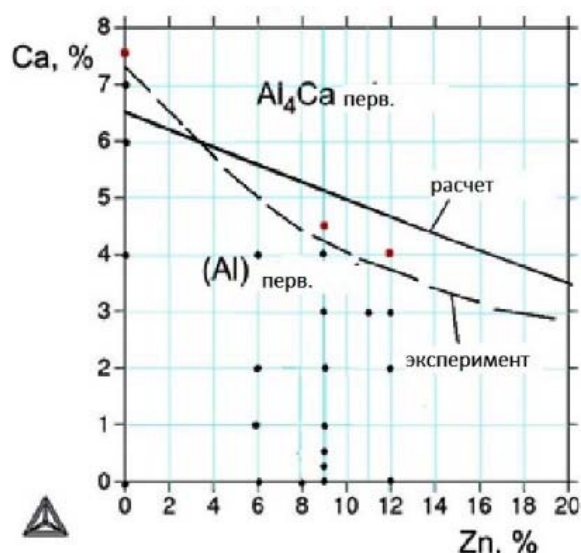
На основе выполненных экспериментов выбраны следующие перспективные системы легирования, которые позволят получать сплавы на основе дисперсной Ca-содержащей эвтектики: Al-Ca-Sc-Mg, Al-Ca-Sc-Fe, Al-Ca-Sc-Si, Al-Ca-Sc-Mn, Al-Ca-Mg-Ni. Доэвтектические сплавы исследованных систем проявили высокую технологичность при горячей и холодной прокатке. Из композиций, содержащих 4%Ca в системах Al-Ca-Sc-Mg, Al-Ca-Sc-Cu, Al-Ca-Sc-Zn, Al-Ca-Sc-Ni и Al-Ca-Sc-Mn наиболее технологичным оказался сплав Al-4Ca-0,3Sc-1Mn. Степень деформации при горячей и холодной прокатке составила 80 и 92%, соответственно. А из сплавов, по составу близких к эвтектическим (содержание кальция 6-7%) систем Al-Ca-Sc-Si, Al-Ca-Sc-Fe, Al-Ca-Sc-Ni, Al-Ca-Sc-Mn, Al-Ca-Zr-Mn, наиболее технологичны при горячей прокатке сплавы систем: Al-Ca-Sc-Fe и Al-Ca-Sc-Mn, степень деформации 82 и 80% соответственно. Были исследованы технологические свойства при литье сплавов систем Al-Ca-Sc-Si, Al-Ca-Sc-Fe, Al-Ca-Sc-Ni, Al-Ca-Sc-Mn, Al-Ca-Zr-Mn, содержащих 6-7% кальция, в сравнении с известным силумином типа АК7. По литейным свойствам (жидкотекучести и горячеломкости) все сплавы не уступают широко используемому силумину типа АК7ч (AA356). В результате всех описанных

во второй главе исследований на примере систем Al–Ca–Sc–Fe, Al–Ca–Sc–Ni, Al–Ca–Sc–Si и Al–Ca–Sc–Mn обоснована возможность создания одновременно литейных и деформируемых сплавов на основе высокодисперсных Ca-содержащих эвтектик, упрочняемых за счет наночастиц фазы $L1_2$ после низкотемпературного отжига (без закалки).

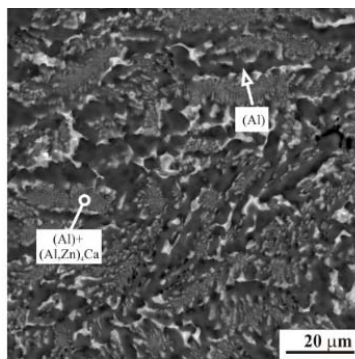
В третьей главе «**Структура, фазовый состав и упрочнение сплавов на основе системы Al–Ca–Zn–Mg с повышенным содержанием цинка**». Объектами исследования были две большие группы сплавов на основе *системы Al – Zn – Mg – Ca* с постоянным содержанием магния (3,5 и 2,5 мас.%). Большинство сплавов с 3,5 мас.% имели содержание цинка от 6 до 12 мас. %, в них предполагалось получить максимальное упрочнение после термообработки по режиму T6. В сплавах с 2,5%Mg содержание кальция варьировалось от 4 до 10%, а цинка от 1 до 12%. Для изучения влияния содержания цинка на химический состав Ca-содержащих первичных кристаллов были приготовлены заэвтектические сплавы с 10 мас.% Ca, от 1 до 14%Zn и 2,5 мас.% Mg. Установлено, что увеличение содержания Zn приводит к образованию первичных кристаллов Al_4Ca при более низких концентрациях кальция (рис.8а). Когда содержание цинка составляет 12%, фазовая граница соответствует 3,5% Ca. Цинк распределяется между твердым раствором алюминия и интерметаллическими фазами (Ca-содержащими и T- $Al_2Mg_3Zn_3$) в сплавах системы Al-Zn-Mg-Ca.

Таким образом, распределение цинка следует учитывать при выборе оптимального состава сплава. Эвтектика $[(Al)+(Al,Zn)_4Ca]$ в этих сплавах имеет дисперсную структуру и частицы $(Al,Zn)_4Ca$ способны к сфероидизации в процессе отжига при 500°C (рис.8б,в).

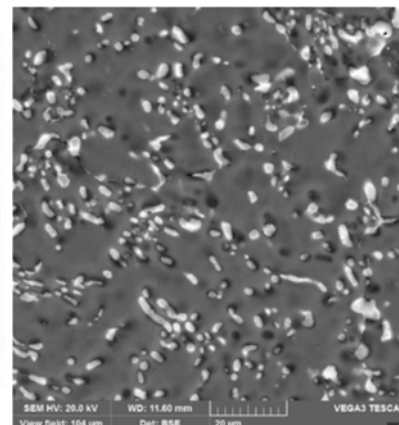
Такая микроструктура может обеспечить наилучшее сочетание механических свойств (в частности, прочности и пластичности). Максимальный уровень твердости, наблюдаемый в кальцийсодержащих сплавах, легированных магнием и цинком, был выше 200 НВ, что дает основание ожидать также хороших прочностных свойств.



а



б



в

Рисунок 8 - а) Граница появления первичных кристаллов $(Al, Zn)_4Ca$ в системе Al – 3.5% Mg – Zn – Ca и положения экспериментальных сплавов; б) Al-3,5Mg-9Zn-4Ca литой; в) Al-9%Zn-3%Ca-3,5%Mg после отжига.

Проведена оценка деформируемости сплава Al-10%Zn-3,5%Ca-3%Mg с помощью установки физического моделирования термомеханических процессов Gleeble 3800. Установлено, что сплав пригоден для деформационной обработки. Построенные зависимости напряжение-деформация и исследование микроструктуры образцов после одноосного сжатия при разных температурно-скоростных режимах позволило выбрать режимы последующей деформационной обработки (прокатки): температура 450°C, скорость выше 10 с⁻¹. Проведена прокатка сплава Al-10%Zn-3,5%Ca-3%Mg на лабораторном стане 260 при температуре 450°C. Установлено, что сплав выдерживает суммарную деформацию более 70%. Проведены испытания на растяжение сплава Al-10%Zn-3,5%Ca-3%Mg после горячей прокатки и термической обработки. Установлено, что после термической обработки по режиму T6 прочность горячекатаных образцов составляет 460-580 МПа, что соответствует высокопрочным деформируемым алюминиевым сплавам типа B95. Проведена холодная прокатка сплава Al-10%Zn-3,5%Ca-3%Mg в электромеханических вальцах. Общая деформация в процессе холодной прокатки составила около 65%. Исследована зависимость прочности холоднокатаного сплава Al-10%Zn-3,5%Ca-3%Mg от режимов старения в интервале температур 120-200°C после закалки 450°C,(0,6ч). Установлено, что максимальное значение предела прочности ~ 520 МПа достигается после старения

при 180°C. Из сплава Al-10%Zn-3,5%Ca-3%Mg методом горячей штамповки получены заготовки поршней высокого давления (рис.9а). Предел прочности материала поршня после термической обработки Т6 составил 480 МПа, предел текучести – 466 МПа. При этом, объемная доля интерметаллических части в сплаве около 14%, что может дать высокую технологичность и при литье, а плотность сплава всего 2,676 г/см³. Проведена оценка литейных свойств сплава Al-10%Zn-3%Mg-3,5%Ca в сравнении со сплавом-эталон Al-9%Si: жидкотекучести с помощью U-образной пробы и горячеломкости с использованием пробы «арфа». Экспериментальный сплав заполняет канал пробы более, чем на 440 мм, в то время как сплав-эталон Al-9%Si – на 370 мм. Оба сплава одинаково не склонны к образованию горячих трещин при литье. Из экспериментального сплава получена сложная отливка «педаль ножного насоса» без поверхностных дефектов и трещин (рис.9б). Это дает основание для создания алюминиево-кальциевых сплавов с высоким уровнем технологических и механических свойств.



а



б

Рисунок 9 – а) Заготовка для поршня и поршень (общий вид); б) отливка типа «педаль ножного насоса».

В четвертой главе «**Структура, фазовый состав и свойства сплавов на основе многофазных кальций-содержащих эвтектик**» исследованы фазовые диаграммы Al-Ca-Ce, Al-Ca-La, Al-Ca-Ni-Ce, Al-Ca-Ni-La, Al-Ca-Fe-Si, Al-Ca-Mn-Fe и Al-Ca-Mg-Si. Построены распределение фаз в твердом состоянии и проекция поверхности ликвидус в алюминиевом углу в системе Al-Ca-Fe-Si. Установлены границы появления первичных кристаллов в неравновесных условиях, построены изотермические и политермические разрезы. В системах Al-Ca-Ni-Ce, Al-Ca-Ni-La, Al-Ca-Fe-Si и Al-Ca-Mn-Fe подтверждено наличие соединений Al_9La_2Ni , Al_2CaSi_2 ,

$\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$, $\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Ca}$, определены температуры и составы тройных/четверных эвтектик.

В системе *Al-Ca-Ce* добавка церия свыше 4% заметно снижает концентрацию кальция, при которой сплавы остаются доэвтектическими. Сплав 3 ($\text{Al-6,5\%Ca-3,5\%Ce}$) соответствует точке тройной эвтектики, при этом, результаты МРСА полностью подтверждают состав тройной эвтектики в этом сплаве (6,54%Ca и 3,48%Ce). Это говорит о полном совпадении расчетного (по данным Thermo-Calc) положения точки инвариантного превращения $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_{11}\text{Ce}_3 + \text{Al}_4\text{Ca}$ с экспериментальными данными. Суммарное количество интерметаллидов в тройной эвтектике около 30 масс.%, что соответствует этому показателю в двойном эвтектическом сплаве $\text{Al-7,6\%Ca}$. Дисперсность эвтектической структуры также сопоставима. Строение диаграммы Al-Ca-La в области алюминиевого угла аналогично системе с церием. Установлено, что в системах Al-Ca-Ce и Al-Ca-La церий и лантан растворяются в фазе Al_4Ca с образованием фаз $\text{Al}_4(\text{Ca,Ce})/\text{Al}_4(\text{Ca,La})$, а кальций, в свою очередь, растворяется в фазах Al_4Ce и Al_4La , образуя фазы $\text{Al}_4(\text{Ce,Ca})/\text{Al}_4(\text{La,Ca})$. С увеличением концентрации кальция в сплаве твердость фаз Al_4Ce и Al_4La ($\text{Al}_4(\text{Ce,Ca})/\text{Al}_4(\text{La,Ca})$) снижается.

В процессе отжига фрагментация фаз в сплавах систем Al-Ca-Ce , Al-Ca-La (с избытком церия и/или лантана) начинается при 500°C , поэтому для этих сплавов следует применять гомогенизационный отжиг не ниже 550°C . В системах Al-Ca-Ce-Ni и Al-Ca-La-Ni , согласно расчету, появляется дополнительная поверхность на проекции ликвидус, связанная с первичной кристаллизацией фазы Al_3Ni . Однако при исследовании заэвтектических сплавов были обнаружены ограниченные первичные кристаллы компактной формы, которые по данным МРСА и РФА соответствуют соединениям $\text{Al}_9\text{La}_2\text{Ni}/\text{Al}_9\text{Ce}_2\text{Ni}$, в связи с чем на проекциях поверхностей ликвидус появляется дополнительная область. Выбранный четверной сплав $\text{Al-6\%Ca-3\%Ni-2\%Ce}$ прокатывали при 500°C и 550°C , при этом общая степень деформации во всех случаях составила приблизительно 70%. Предел прочности проката из сплава Al-6Ca-3Ni-2Ce составил 250 МПа, предел текучести – 200 МПа, относительное удлинение 2%. Предел прочности проката из сплава Al-6Ca-3Ni-2La составил 300 МПа, предел

текучности – 200МПа, относительное удлинение 5%. Изломы всех образцов имеют вязкий характер. Эти композиции могут служить основой для создания жаропрочных литейно-деформируемых сплавов.

Система Al–Ca–Fe–Si представляет особый интерес, поскольку она позволяет оценить совместное влияние железа и кремния на фазовый состав и структуру алюминиево-кальциевых сплавов. Известно, что железо и кремний являются неизбежными и, как правило, вредными примесями в большинстве алюминиевых сплавов (там, где они не являются легирующими компонентами).

В системе Al-Ca-Si, согласно расчету в Thermo-Calc, присутствует тройное соединение Al_2CaSi_2 , что подтверждается экспериментами, а в системе Al-Ca-Fe исследование заэвтектических сплавов позволило обнаружить тройную фазу $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$. Распределение фаз в твердом состоянии в системе Al-Ca-Fe-Si с учетом полученных экспериментальных данных, предположительно выглядит, как показано на рисунке 10а. В системе Al-Ca-Fe-Si эвтектика $[(\text{Al})+\text{Al}_4\text{Ca}+\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2+\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}]$ содержит около 6%Ca, 0,8%Fe, 0,6% Si, а температура составляет 613°C. Fe- и Si-содержащие фазы, входящие в состав четверной эвтектики, имеют благоприятную компактную морфологию, что предполагает положительное влияние на механические свойства. Анализ структуры отлитых под давлением сплавов Al-6%Ca-1%Fe и Al-6%Ca-1%Fe-0,6%Si (рис.10б) показал, что размер дендритных ячеек (Al) составляет 5-10 мкм, толщина дендритных ветвей алюминидов, входящих в состав эвтектики, составляет менее 0,5 мкм.

Результаты испытаний на растяжение, приведенные в табл. 2, показывают, что сплав Al-6%Ca-1%Fe характеризуется более высокой прочностью по сравнению с силумином АК12 и более высокой стойкостью при испытании на межкристаллитную коррозию.

При горячей прокатке общая степень обжатия образцов сплавов составила более 80%, а при холодной прокатке была на уровне 75%. Механические свойства холоднокатаных листов из сплава Al6Ca1Fe: $\sigma_{\text{в}}=208$ МПа; $\sigma_{0,2}=160$ МПа; $\delta=1\%$ (без ТО) и $\sigma_{\text{в}}=190$ МПа; $\sigma_{0,2}=150$ МПа; $\delta=2\%$ (Отжиг при 550°C, 3 часа). Дополнительными преимуществами экспериментальных сплавов, по сравнению с марочными

эвтектическими сплавами (типа $\text{Al}_{12}\text{Si}_2\text{Cu}_1\text{Fe}$), являются существенно более высокая коррозионная стойкость, пониженная плотность, а также повышенные электропроводность и теплопроводность.

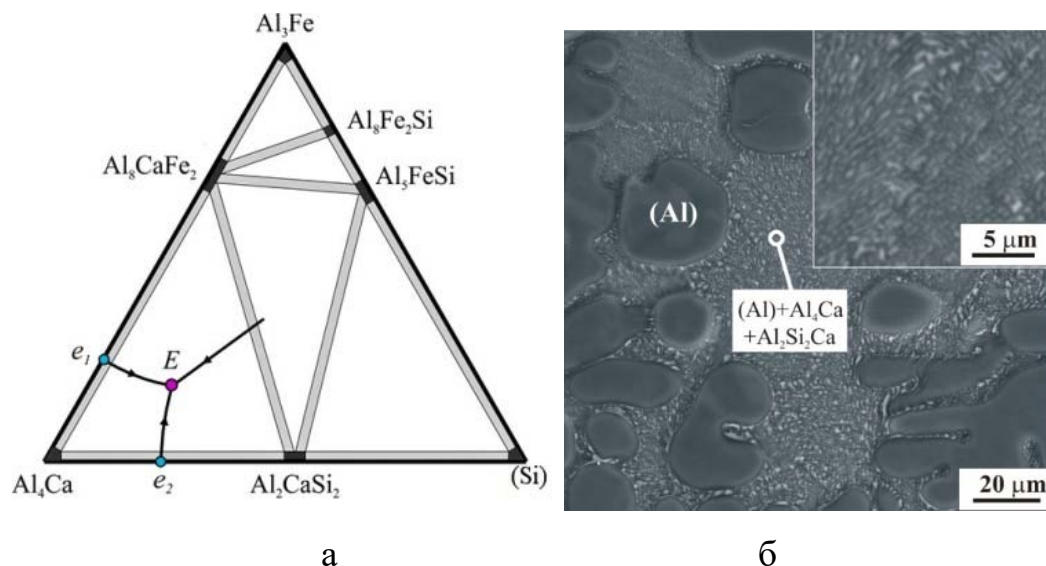
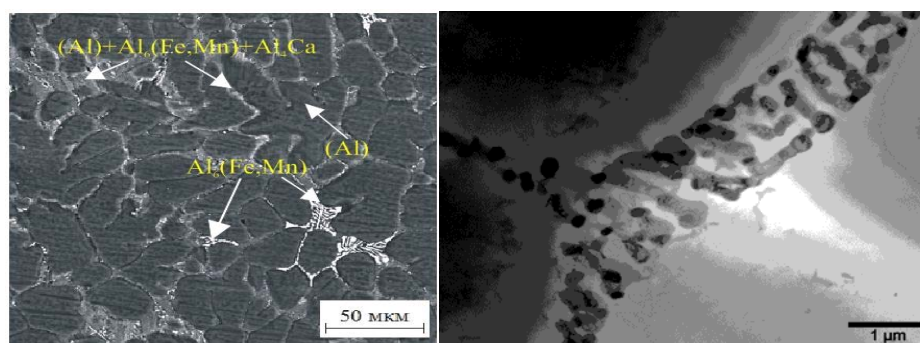


Рисунок 10 –а) Фазовая диаграмма Al–Ca–Fe–Si в алюминиевом углу: распределение фаз в твердом состоянии (участок проекции ликвидус); б) микроструктура отлитого под давлением сплава $\text{Al}_6\text{Ca}_1\text{Fe}_{0.6}\text{Si}$

Система Al–Ca–Mn–Fe интересна возможностью создания самых высокотехнологичных алюминиево-кальциевых сплавов из-за высокодисперсной структуры многокомпонентных эвтектик. При выбранных на основе анализа диаграммы состояния концентрациях кальция и железа (2,1 и 0,4% соответственно) в системе Al–Ca–Mn–Fe практически все количество марганца входит в состав алюминиевой матрицы, в то время как кальций и железо находятся в составе многокомпонентной эвтектики, имеющей дисперсное строение. При увеличении содержания кальция (выше 2%) образуются первичные кристаллы фазы $\text{Al}_6(\text{Fe}, \text{Mn})$. На основании результатов расчета состав $\text{Al}-2\%\text{Ca}-1\%\text{Mn}-0,4\%\text{Fe}$ был выбран в качестве базового. Его микроструктура и тонкая структура приведены на рисунке 11. Оценка горячеломкости показала, что данный сплав имеет максимальные показатели по различным пробам, в частности, «карандашной» и «арфа», что обусловлено узким интервалом кристаллизации. Жидкотекучесть экспериментального сплава выше, чем у эвтектического силумина АК12М2 (по спиральной пробе 570 мм против 450 мм).

Были проведены горячая прокатка слитков (при 350°C со степенью обжатия 80% без предварительной термообработки) и последующая холодная прокатка (со степенью обжатия 75%). Предел прочности горячекатаных листов 280-290 МПа, относительное удлинение 0,8-1,2%.



а

б

Рисунок 11 - а) Микроструктура сплава Al-2%Ca-1%Mn-0,4%Fe; б) Строение алюминиево-кальциевой эвтектики, ПЭМ

С использованием расчета в программе Thermo-Calc были изучены фазовые превращения в *системе* $Al-Ca-Mg-Si$ в области алюминиево-магниевых сплавов. Показано, что кристаллизация четверных сплавов заканчивается по неинвариантной эвтектической реакции $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Mg_2Si + Al_3Mg_2$, которая по температуре и составу жидкой фазы близка реакции $L \rightarrow (Al) + Al_3Mg_2$ из двойной системы Al-Mg. Установлено, что сплав Al-10%Mg-3%Ca-1%Si имеет эвтектическую структуру, в которой суммарная доля Ca- и Si-содержащих фаз составляет около 15 об.%. При этом происходит увеличение твердости, при сохранении плотности и коррозионной стойкости. То есть на основе системы Al-Ca-Mg-Si могут быть созданы легкие, коррозионностойкие «естественные композиты».

В пятой главе «**Структура, фазовый состав и свойства сплавов на основе кальций-содержащих эвтектик, упрочняемых без закалки**» представлены исследования сплавов следующих систем: Al-Ca-Si-Zr-Sc; Al-Ca-Fe-Si-Zr-Sc; Al-Ca-Mn-Sc-Zr; Al-Ca-Mn-Fe-Zr-Sc; Al-Ca-Mn-Fe-Si-Zr-Sc.

На примере *системы* $Al-Ca-Si-Zr-Sc$ возможно сравнить способность к упрочнению совместной добавкой циркония и скандия алюминиево-кальциевых и алюминиево-кремниевых сплавов. Изучено влияние отжига в диапазоне до 550°C на

структуру и упрочнение сплавов, содержащих 0,25%Zr и 0,1%Sc. Показано, что максимум упрочнения, обусловленного выделением наночастиц фазы $Al_3(Zr,Sc)$, достигается после отжига при 350-400°C в сплавах, попадающих в фазовую область $[(Al)+Al_4Ca+Al_2Si_2Ca]$ (рис.12а,13в). В сплавах данной области скандий полностью входит в состав (Al), а концентрация кремния в нем минимальна, а в сплавах, попадающих в фазовую область $[(Al)+(Si)+Al_2Si_2Ca]$ (рис.12а,13в), упрочнение практически отсутствует, что можно объяснить уменьшением в (Al) концентрации скандия из-за его связывания в частицы кристаллизационного происхождения.

Установлена совместимость сплавов системы Al-(4-6)%Ca-1%Fe-(0,5-1)%Si с малыми добавками циркония и скандия. Показано, что структуры сплавов типа «эвтектические композиты» с малыми добавками не теряют своей однородности и дисперсности. Появление первичных кристаллов интерметаллидных фаз, содержащих цирконий и скандий, не зафиксировано. Исследования химического состава структурных составляющих показали, что цирконий и скандий в основном, как и планировалось, находятся в алюминиевом твердом растворе, а железо и кремний связаны в тройные соединения, входящие в состав сложных эвтектик.

Показано, что совместное введение 0,25%Zr и 0,1%Sc в базовый сплав $Al_2Ca_1Mn_{0,4}Fe$ позволяет реализовать эффект дисперсионного твердения, обусловленный наночастицами фазы $L_{12} - Al_3(Zr,Sc)$ без использования закалки. Данное упрочнение сохраняется вплоть до 450°C. При более высоких температурах происходит разупрочнение, связанное с укрупнением этих частиц. Такие сплавы могут иметь высокую технологичность, как при литье, так и при обработке давлением, что позволяет реализовать хорошее сочетание технологичности и механических свойств.

Исследовали сплав Al-4%Ca-1%Mn-0,4%Zr-0,3%Fe-0,3%Si с целью оценки влияния железа и кремния на структуру и комплекс технологических и механических свойств сплава Al-4%Ca-1%Mn-0,4%Zr, рассмотренного во второй главе. Горячую прокатку проводили при 450°C. Степень деформации составила 87%, $\sigma_b \sim 270$ МПа, $\delta = 3-5$ %. Затем сплав был прокатан в холодную со степенью обжатия 65%. Механические свойства в холоднокатаном состоянии: $\sigma_b = 286-280$ МПа, $\delta = 0,5\%$, а

после отжига при 350°C, 3ч.: $\sigma_B \sim 260$, $\delta = 8-9\%$. То есть, добавки железа и кремния в рассмотренных количествах не снижают технологичности сплава при прокатке, но несколько повышают прочность и снижают пластичность.

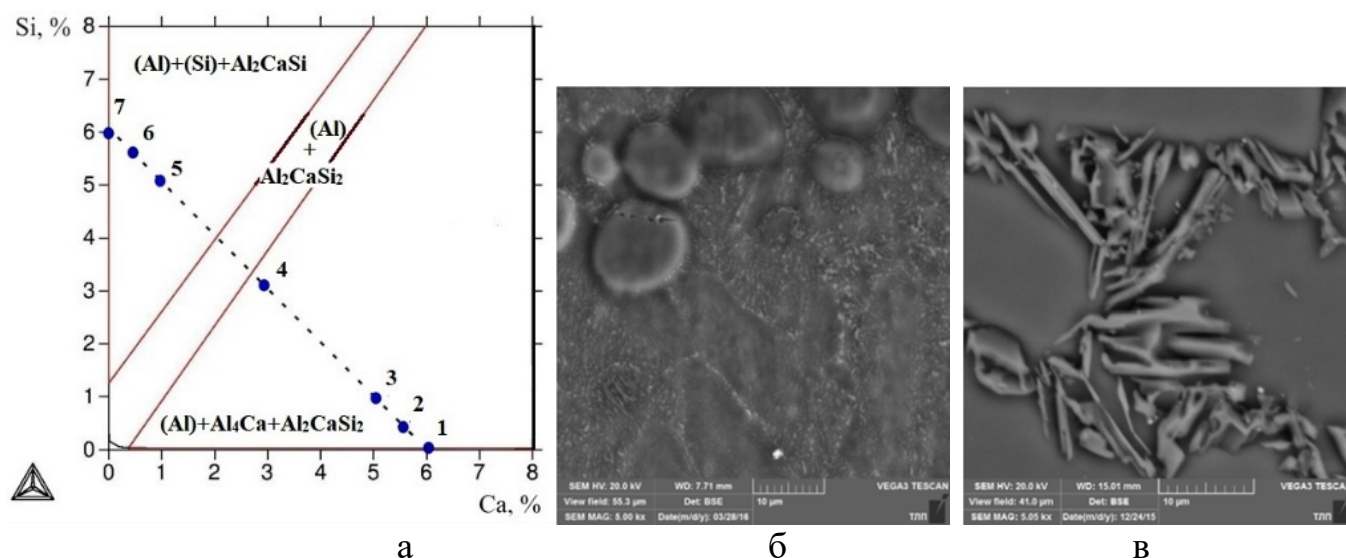


Рисунок 12 - а) Изотермический разрез системы Al–Ca–Si, рассчитанный при 550 °C, и расположение экспериментальных сплавов; Микроструктура сплавов в литом состоянии: б) Al-6%Ca-0,25%Zr-0,1%Sc; в) Al-8%Si-0,25%Zr-0,1%Sc;

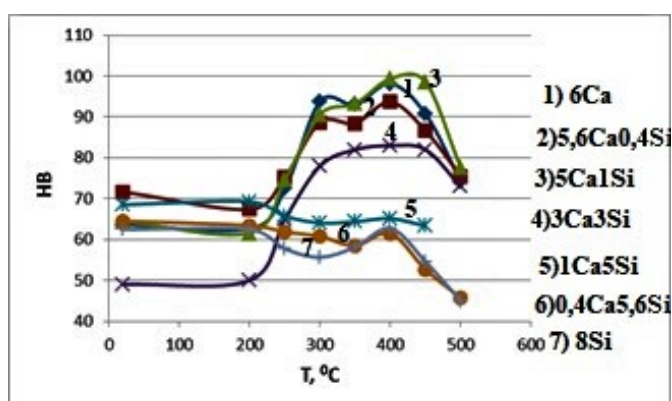
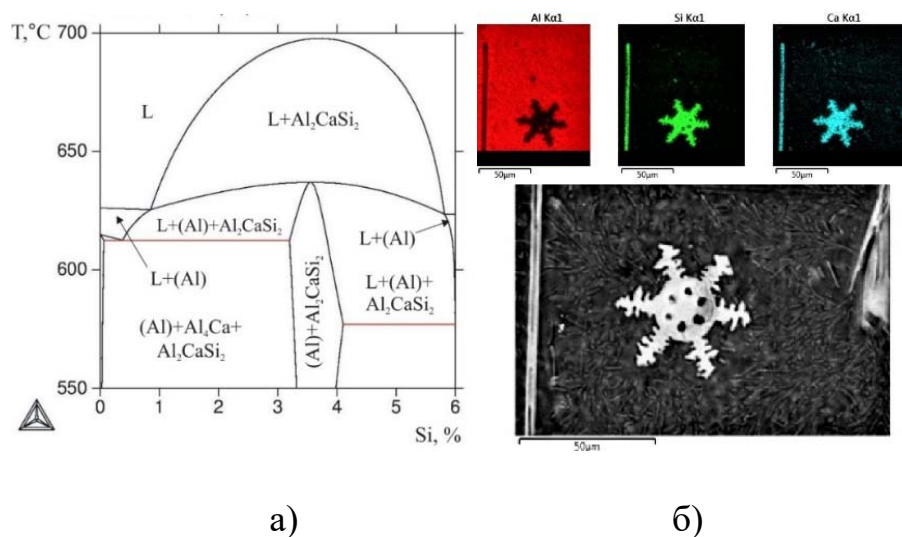


Рисунок 13 - а) Политермический разрез системы Al–Ca–Si при 94%Al (Ca+Si=6) (общий вид): б) Карта распределения элементов в сплаве Al 3%Ca-3%Si-0,25%Zr-0,1%Sc (первичные кристаллы Al₂Si₂Ca); в) Зависимости твердости сплавов системы Al–Ca–Si–Zr–Sc от температуры отжига (погрешность измерения составляет не более 2%).

Из сплавов системы Al-Ca-Mn-Fe-Si-Zr-Sc получены качественные фасонные отливки типа «педаля автомобильного насоса», составлен лабораторный регламент на получение фасонных отливок из сплава данной системы, получено ноу-хау «Способ получения фасонных отливок из алюминиево-кальциевого сплава». Из слитков получены горячекатаные и холоднокатаные листы, составлен лабораторный регламент на изготовление тонколистового проката и получено ноу-хау «Способ получения тонколистового проката из алюминиево-кальциевого сплава».

Сравнили некоторые экспериментальные сплавы с известными промышленными сплавами по плотности и коррозионной стойкости. Установили, что самая низкая плотность у сплава Al-4%Ca-0,4%Fe-0,2%Si-0,7%Mn ($2,6018 \text{ г/см}^3$), что ниже плотности марочного силумина АК9М2 ($2,6437 \text{ г/см}^3$). По коррозионной стойкости все экспериментальные композиции, содержащие кальций, находятся на уровне технически чистого алюминия и превосходят испытанные промышленные сплавы, в том числе, силумины.

С целью определения температурно-скоростных параметров деформации сплава Al-4%Ca-1%Mn (типа «кальмар»), было исследовано его поведение при сжатии в разных температурно-скоростных условиях на установке физического моделирования термомеханических процессов Gleeble 3800. Установлено, что деформацию этого сплава можно проводить при 400°C и выбраны деформационные кривые, соответствующие процессу прокатки (при скоростях от $1,0 \text{ с}^{-1}$ до 10 с^{-1}).

Оптимизирован состав легкого коррозионностойкого сплава, упрочняемого частицами L_{12} без использования закалки: (2,0–2,6)%Ca; (0,3–0,5)%Fe; (0,1–0,5)%Si; (0,8–1,2)%Mn; (0,2–0,3)%Zr; (0,08–0,12)%Sc; остальное алюминий. Сплав имеет следующие механические свойства после термообработки 300°C , 3 часа + 400°C , 3.часа и выдержки в водном растворе 3%NaCl+0,3% H_2O_2 в течение 3 суток: $\sigma_{\text{в}}=245\text{--}260 \text{ МПа}$; $\sigma_{0,2}=165\text{--}185 \text{ МПа}$; $\delta = 6,5\text{--}3,0\%$. Состав запатентован (патент РФ № 2672653).

В процессе работы был получен слиток промышленного размера (диаметром 150 мм) и различные деформированные полуфабрикаты (в том числе проволока диаметром 0,26 мм) из сплава Al-4%Ca-1%Fe-0,6%Si-0,2%Zr-0,1%Sc (рис.14).

Сочетание малого интервала кристаллизации и высокой доли эвтектики (расчетные значения составляют около 20°C и 50 масс.% соответственно) обуславливают отсутствие горячеломкости, а субмикронный размер Ca-содержащих частиц и их равномерное распределение способствуют высокой деформационной пластичности.

На основе системы Al-Ca-Mg-Si-Fe-Mn-Zr-Sc разработан легкий коррозионностойкий деформируемый сплав, упрочняемый без закалки, имеющий в листах после 3-часового нагрева при 350°C временное сопротивление (σ_B) не менее 300 МПа, относительное удлинение (δ) - не менее 5%, а в прутках - временное сопротивление (σ_B) не менее 350 МПа, относительное удлинение (δ) не менее 5%. На сплав получен патент РФ №2 699 422.

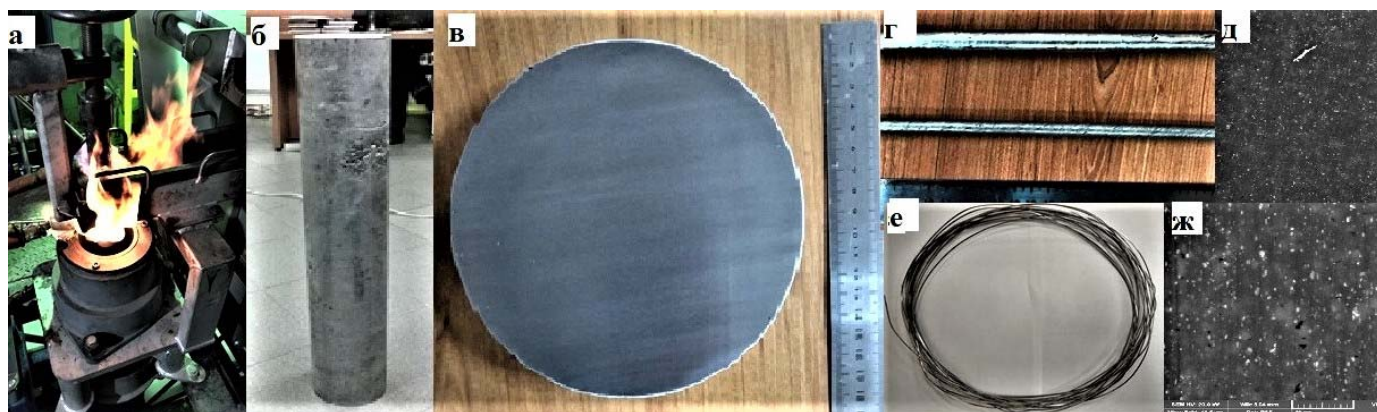


Рисунок 14 -а) Установка вертикального литья; б) слиток алюмокальциевого сплава Al-4%Ca-1%Fe-0,6%Si-0,2%Zr-0,1%Sc; в) поперечное сечение слитка; г) прутки (14 и 9 мм), полученные из слитка методом РСП; д) структура алюмокальциевого сплава в прутке 9 мм, СЭМ; е) проволока квадратного сечения (1x1 мм), полученная прокаткой 9 мм прутка на вальцах; ж) структура проволоки квадратного сечения (1x1 мм), СЭМ;

В шестой главе «Принципы разработки литейных и деформируемых сплавов на основе кальцийсодержащих эвтектик» проанализирована степень соответствия сплавов на основе кальцийсодержащих эвтектик общим принципам разработки сплавов эвтектического типа и установлено полное соответствие таковым. Максимально желаемая структура, при которой достигается наилучшее сочетание различных эксплуатационных характеристик – это структура, подобная композиционному материалу, в котором твердые упрочняющие частицы

(предпочтительно разного размерного уровня) равномерно распределены в пластичной матрице (рис.15).

Сформулированы общие технологические рекомендации по разработке алюминиево-кальциевых сплавов, которые были использованы при получении фасонных отливок, слитков и деформированных полуфабрикатов на промышленном оборудовании (в частности, на предприятиях РУСАЛ, АО Завод алюминиевых сплавов, НПЦ Магнитной гидродинамики, КУМЗ).

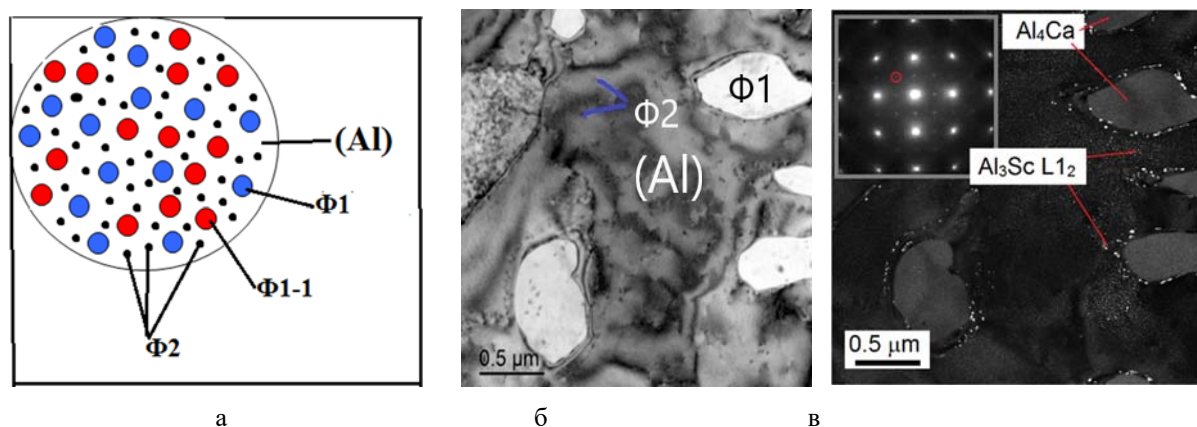


Рисунок 15 - а) Схема структуры тройного эвтектического сплава, упрочненного дисперсоидами $\Phi 2$; б,в) Микроструктура сплава Al-7,6%Ca-0,3%Sc после термообработки, ПЭМ: сферические частицы фазы Al_4Ca и дисперсоиды Al_3Sc в алюминиевой матрице (светлое поле) (б); темное поле (в).

Сформулированы принципы легирования многокомпонентных алюминиевых сплавов эвтектического типа кальцием:

Принципиальное отличие алюминиевых сплавов эвтектического типа с кальцием в качестве основного легирующего элемента заключается в наличии перераспределения легирующих элементов между алюминиевой матрицей и эвтектическими фазами.

1. При легировании алюминиево-кальциевых сплавов одним из традиционных упрочнителей алюминиевого твердого раствора цинком (ЛЭ2), он перераспределяется между (Al) и фазой Al_4Ca так, что при увеличении его содержания в сплаве, увеличивается его содержание в эвтектических кристаллах Al_4Ca до образования соединения $(Al,Zn)_4Ca$. При этом, твердый раствор обедняется цинком, что приводит к снижению эффекта

дисперсионного твердения после термообработки Т6, но увеличивается твердость и модуль упругости кристаллов Al_4Ca . Поэтому для получения заданных свойств после термообработки Т6, необходимо обеспечить достаточное количество цинка в твердом растворе.

2. Цирконий и скандий в исследованных количествах не образуют тройных фаз и не растворяются в эвтектических алюминидах. Они полностью входят в алюминиевый твердый раствор при кристаллизации и обеспечивают упрочнение за счет дисперсионного твердения при отжиге после литья, без использования операции закалки. Использование скоростей охлаждения около $10^{\circ}C/c$ позволяет вводить в алюминиево-кальциевые сплавы до 0,3% скандия; при совместном введении с цирконием, до 0,1% скандия и до 0,25% циркония. При легировании сплавов только цирконием, его содержание не должно превышать 0,5%.
3. В системе Al-Ca-Si к упрочнению за счет частиц $L1_2$ (Al_3Sc) способны сплавы, заканчивающие кристаллизацию в области кристаллизации эвтектики $[(Al)+Al_4Ca+Al_2CaSi_2]$, а сплавы, заканчивающие кристаллизацию в области $[(Al)+(Si)+Al_2CaSi_2]$ не склонны к упрочнению частицами Al_3Sc . Поэтому сплавы системы Al-Ca-Si должны находиться в области кристаллизации эвтектики $[(Al)+Al_4Ca+Al_2CaSi_2]$.
4. В системе Al-Ca-Fe образуется соединение $Al_{10}CaFe_2$, имеющее компактную морфологию и входящее в состав тройной эвтектики $[(Al)+Al_4Ca+Al_{10}CaFe_2]$, в которой содержится 0,8% железа. Поэтому в сплавах этой системы допустимо до 1% железа при использовании скоростей охлаждения около $10^{\circ}C/c$.
5. В системе Al-Ca-Fe-Si при $613^{\circ}C$ проходит неинвариантная эвтектическая реакция $L \rightarrow [(Al)+Al_4Ca+Al_{10}CaFe_2+Al_2CaSi_2]$, а при более высоких температурах – тройные и двойные реакции с участием этих фаз. Поэтому в сплавах этой системы допустимо до 1% железа и до 0,6% кремния (эвтектические концентрации Fe и Si при скорости охлаждения $10^{\circ}C/c$).
6. В сплавах с добавками РЗМ (Ce и La) могут образовываться соединения $(Al,Ce)_4Ca$ и $(Al,La)_4Ca$, а также $(Al,Ca)_4Ce$ и $(Al,Ca)_4La$ из-за взаимной

растворимости Ca, Ce и La в соединениях Al_4Ca , Al_4Ce и Al_4La . С увеличением концентрации кальция в сплаве твердость фаз Al_4Ce и Al_4La ($Al_4(Ce,Ca)/Al_4(La,Ca)$) снижается. Микротвердость, в основном, зависит от количества эвтектических интерметаллидов в сплаве и почти не зависит от твердости самих интерметаллидов.

7. В системе Al-Ca-Zn-Mg (Fe,Si) установлено сложное распределение элементов между фазами и показано, что добавка железа не огрубляет структуру из-за образования $Al_{10}CaFe_2$, а кремний, введенный совместно с железом (например, при 0,5%Fe и 0,5%Si) приводит к образованию грубых иглообразных включений, вероятно Al_2CaSi_2 . Поэтому в сплавах данной системы нецелесообразно вводить более 0,2%Si. Содержание железа допустимо в количествах до 0,5%. Также в этих сплавах необходимо учитывать перераспределение цинка между алюминиевой матрицей и фазой Al_4Ca .

Таким образом, влияние на свойства кальцийсодержащих алюминиевых сплавов в большей степени оказывает перераспределение элементов ЛЭ2 (Zn, Zr, Sc) между алюминиевой матрицей и эвтектическими фазами. Перераспределение эвтектикообразующих элементов ЛЭ1 (Ca,Ce,La) между эвтектическими фазами не оказывает существенного влияния на свойства алюминиево-кальциевых сплавов.

Выводы

В результате комплексного исследования новых конструкционных сплавов на алюминиевой основе, в которых впервые в качестве основного легирующего элемента использовался кальций, получены результаты, позволяющие сформулировать следующие выводы:

1. Показано, что алюминиевые сплавы на основе кальций-содержащих эвтектик полностью соответствуют общим принципам разработки сплавов эвтектического типа и имеют структуру, подобную композиционному материалу, в котором твердые упрочняющие частицы разного размерного уровня равномерно распределены в пластичной матрице.

2. С помощью расчетных (Thermo-Calc) и экспериментальных (ОМ, СЭМ. ПЭМ, МРСА, ДСК и др.) методов построены фрагменты многокомпонентных фазовых диаграмм $\text{Al}-\text{Ca}-\text{X}_1 \dots -\text{X}_n$ (где X_{1-n} – это Mg, Zn, Cu, Si, Fe, Mn, Ni, Zr, Sc, Ce, La), в области алюминиевого угла, включая проекции поверхностей ликвидус и солидус, изотермические и политермические разрезы, кривые неравновесной кристаллизации по модели Sheil–Gulliver (Q–T). Установлены границы появления первичных кристаллов, определены температуры и составы многофазных эвтектик, эвтектических реакций и эвтектические концентрации легирующих элементов. Показано, что с большинством рассмотренных элементов (X_{1-n}) кальций образует тройные соединения, в том числе ранее неизвестное соединение с железом, состав которого отвечает формуле $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$. Установлено, что Zn, Cu, Ce и La обладают значительной растворимостью в двойном соединении Al_4Ca , замещая атомы алюминия, что позволяет описать данное соединения в тройных системах как $(\text{Al},\text{Zn})_4\text{Ca}$, $(\text{Al},\text{Cu})_4\text{Ca}$, $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{Ce})$ и $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})$.
3. Установлено, что в литом состоянии кальций-содержащие эвтектики по дисперсности превосходят алюминиево-кремниевую эвтектику, которая является основной структурной составляющей в силуминах. Показано, что тонкое строение Ca-содержащих эвтектик способствует фрагментации и сфероидизации Ca-содержащих интерметаллидов в процессе термической обработки (сфероидизирующего отжига). Данный процесс приводит к формированию структуры, типичной для многих алюмоматричных композитов (равномерно распределенные в алюминиевой матрицы глобулярные частицы субмикронного размера в количестве 15-30 об.%). Температура начала формоизменения зависит от фазового состава эвтектики и ее дисперсности и в большинстве исследованных систем составляет 450-500°C. На основании установленных закономерностей предложены режимы сфероидизирующего отжига сплавов оптимального состава.
4. Установлено, что алюминиево-кальциевые сплавы после сфероидизирующего отжига пригодны как для горячей деформации (в частности, прокатки), так и

для холодной с высокими степенями деформации (до 92%). Структура образцов в горячекатаном состоянии не рекристаллизованная, а интерметаллиды дополнительно дробятся и вытягиваются в направлении прокатки. Изломы, как горячекатаных, так и холоднокатаных образцов вязкие, ямочные. На основании полученных зависимостей предложены режимы термо-деформационных обработок сплавов оптимального состава.

5. Показано, что по литейным свойствам (жидкотекучести и горячеломкости) экспериментальные сплавы не уступают марочным силуминам, что обусловлено узким интервалом кристаллизации даже при малой доле (менее 20 %) эвтектики.
6. Установлено, что отливки сплавов системы Al-Ca-Mn-Fe-Si можно упрочнять добавками циркония (0,4-0,5%) и скандия (0,2-0,3%) за счет выделения в процессе отжига из алюминиевого твердого раствора наночастиц фазы $L1_2$ (Al_3Zr и Al_3Sc), размер которых не превышает 20 нм. Наилучшее сочетание эффекта упрочнения, технологичности при литье и экономности легирования достигается при совместном введении этих добавок в количестве около 0,2%Zr и 0,1%Sc.
7. При использовании упрощенной термообработки отливок без закалки (типа T1) возможно получить упрочнение, достигаемое в силумине после полной термообработки (типа T6). При этом режим упрочняющего отжига может одновременно выполнять функцию термостабилизации (то есть, обеспечивать устойчивость к нагревам ниже температуры отжига). Максимальные рабочие температуры деталей, полученных из экспериментальных сплавов, потенциально могут быть существенно выше, чем у силуминов типа АК7ч/АК9ч (примерно 300°C против 200 °C).
8. Сформулированы принципы легирования алюминиевых сплавов эвтектического типа кальцием, основанные на закономерностях распределения легирующих элементов в многокомпонентных системах между алюминиевой матрицей и эвтектическими фазами, даны технологические рекомендации по разработке сплавов.

9. На примере исследованных композиций обоснована принципиальная возможность получения из дешевого сырья и на серийном оборудовании новых алюминиево-кальциевых сплавов конструкционного назначения трех основных групп: 1) алюминиево-кальциевых сплавов, упрочняемых без использования закалки на основе системы Al-Ca-Mn-Fe-Si-Zr-Sc (литейных и деформируемых); 2) высокопрочных алюминиево-кальциевых сплавов на основе системы Al-Ca-Zn-Mg-Fe-Si и (литейных и деформируемых); 3) алюминиево-кальциевых сплавов типа «естественные композиты» (литейно-деформируемых).
10. По результатам, полученным в диссертационной работе, создано новое научное направление: «Создание новых конструкционных алюминиево-кальциевых сплавов с особыми физико-механическими свойствами».

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ
Список публикаций в рецензируемых журналах, входящих
в перечень ВАК и Scopus

1. Belov, N.A. Casting alloys of the Al-Ce-Ni system microstructural approach to alloy design / Belov N.A., Naumova E.A., Eskin D.G. // Materials science and engineering. A. Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing. – 1999. – A271. – PP. 134-142.
2. Наумова, Е. А. Влияние термической обработки на структуру и упрочнение литейного алюминиевого эвтектического сплава Al9Zn4Ca3Mg / Наумова Е.А, Белов Н.А., Базлова Т.А // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2015. – № 5. – С.30-36.
Naumova, E.A. Effect of Heat Treatment on Structure and Strengthening of Cast Eutectic Aluminum Alloy Al9Zn4Ca3Mg / Naumova E.A., Belov N.A., Bazlova T.A. // Metal Science and Heat Treatment. – 2015. – Vol. 57. – P. 1-7.
3. Наумова, Е.А. Эвтектические сплавы на основе системы Al–Ca с добавкой скандия как возможная альтернатива термически упрочняемых силуминов / Наумова Е.А., Базлова Т.А., Алексеева Е.В. // Цветные металлы. – 2015. – № 10. – С. 29-33.

4. Belov, N.A. Effect of Scandium on Structure and Hardening of Al–Ca Eutectic Alloys / Belov N.A., Naumova E.A., Alabin A.N., Matveeva I.A. // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 646. – Pp. 741-747.
5. Belov, N.A. Effect of calcium on structure, phase composition and hardening of Al–Zn–Mg alloys containing up to 12 wt.%Zn / Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K. // Materials Research. – 2015. – Vol. 18. – Issue 6. – Pp. 1384-1391.
6. Belov, N.A. Eutectic alloys based on the Al–Zn–Mg–Ca system: microstructure, phase composition and hardening / Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K. // Materials Science and Technology. – 2017. – Vol. 33. – № 6. – Pp. 656-666.
7. Белов, Н.А. Структура, фазовый состав и упрочнение алюминиевых сплавов системы Al–Ca–Mg–Sc / Белов Н.А., Наумова Е.А., Базлова Т.А., Алексеева Е.В. // Физика металлов и металловедение. – 2016. – № 2. – С. 1-8.
Belov, N.A. Structure, Phase Composition, and Strengthening of Cast Al–Ca–Mg–Sc Alloys / Belov N.A., Naumova E.A., Bazlova T.A., Alekseeva E.V. // The Physics of Metals and Metallography. – 2016. – Vol. 117. – No. 2. – Pp. 199-205.
8. Belov, N.A. Effect of Scandium on the Phase Composition and Hardening of Casting Aluminum Alloys of the Al–Ca–Si System / Belov N.A., Doroshenko V.V., Bazlova T.A., Naumova E.A. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2016. – Vol. 57. – No. 7. – Pp. 695-702.
9. Белов, Н.А. Фазовый состав и упрочнение литейных сплавов системы Al–Ca–Ni–Sc, содержащих 0,3%Sc / Белов Н.А., Наумова Е.А., Базлова Т.А., Дорошенко В.В. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2017. – № 2. – С. 12-17.
Belov, N.A. Phase Composition and Hardening of Castable Al – Ca – Ni – Sc Alloys Containing 0.3% Sc / Belov N.A., Naumova E.A., Bazlova T.A., Doroshenko V.V. // Metal Science and Heat Treatment. – 2017. – Volume 59. – Pp. 76-81.
10. Belov, N.A. Effect of 0.3 wt%Sc on structure, phase composition and hardening of Al–Ca–Si eutectic alloys / Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2017. – Vol. 27. – № 4. – Pp. 741-746.
11. Наумова, Е.А. Исследование технологических свойств литейных эвтектических сплавов на основе системы Al–Ca–Mn / Наумова Е.А., Белов Н.А., Никитин Б.К., Громов А.В. // Материаловедение. – 2017. – № 6. – С. 9-13.

12. Белов, Н.А. Структура и механические свойства отливок сплава Al – 6 % Ca – 1 % Fe, полученных литьем под давлением / Белов Н.А., Наумова Е.А., Илюхин В.Д., Дорошенко В.В. // Цветные металлы. – 2017. – № 3. – С. 69-75.
13. Belov, N.A. Phase Diagram of Al-Ca-Mg-Si System and Its Application for the Design of Aluminum Alloys with High Magnesium Content / Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K., Doroshenko V.V. // Metals. – 2017. – Vol. 7. – Iss. 10. – P. 429.
14. Белов, Н.А. Влияние марганца и железа на фазовый состав и микроструктуру алюминиево-кальциевых сплавов / Белов Н.А., Наумова Е.А., Дорошенко В.В., Базлова Т.А. // Цветные металлы. – 2017. – № 8. – С. 66-71.
15. Belov, N.A. Phase Diagram of the Al-Ca-Fe-Si System and Its Application for the Design of Aluminum Matrix Composites / Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K., Doroshenko V.V. // JOM. – 2018. – Vol. 70. – № 11. – Pp. 2710-2715.
16. Belov, N.A. Design of Multicomponent Aluminium Alloy Containing 2 wt.% Ca and 0.1 wt.% Sc for Wrought and Cast Products / Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K., Doroshenko V.V. // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 762. – Pp. 528-536.
17. Наумова, Е.А. Использование кальция в сплавах: от модифицирования до легирования / Наумова Е.А. // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2018. – № 2. – С. 59-76.
- Naumova, E.A. Use of calcium in alloys: from modifying to alloying / Naumova E.A. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2018. – Vol. 59. – № 3. – Pp. 284-298.
18. Наумова, Е.А. Штамповка с кручением заготовки из Al–Ca сплава с высоким содержанием интерметаллида Al₄Ca / Наумова Е.А., Петров М.А., Степанов М.А., Васильева Е.С. // Цветные металлы. – 2019. – № 1. – С. 66-71.
19. Akopyan, T.K. Nanostructured Al matrix composites based on Al-Ni-La / Akopyan T.K., Belov N.A., Letyagin N.V., Naumova E.A. // Material Letters. – 2019. – Vol. 245. – Pp. 110-113.
20. Rogachev, S.O. Structural and phase transformations in a new eutectic Al-Ca-Mn-Fe-Zr-Sc alloy induced by high pressure torsion / Rogachev S.O., Naumova E.A., Sundeev R.V., Tabachkova N.Yu. // Material Letters. – 2019. – Vol. 243. – Pp. 161-164.
21. Naumova, E.A. Investigation of the structure and properties of eutectic alloys of the Al – Ca – Ni system containing REM / Naumova E.A., Akopyan T.K., Letyagin N.V., Vasina M.A. // Non-ferrous Metals. – 2018. – No. 2. – Pp. 24-29.

22. Rogachev, S.O. Structure and mechanical properties of Al-Ca alloys processed by severe plastic deformation / Rogachev S.O., Naumova E.A., Vasileva E.S., Magurina M.Yu., Sundeev R.V., Veligzhanin A.A. // *Materials Science & Engineering A*. – 2019. – Vol. 767. – Article 138410.
23. Наумова, Е.А. Обоснование выбора состава высокопрочного алюминиево-кальциевого сплава / Наумова Е.А., Белов Н.А., Васина М.А., Дорошенко В.В. // *Цветные металлы*. – 2019. – № 5. – С. 53-59.
24. Naumova, E.A. Effect of Ca and Zn alloying on structure and properties of Al-2.5%Mg-Ca-Zn alloys / Naumova E.A., Petrzhik M.I., Shurkin P.K., Sokorev A.A. // *Non-ferrous Metals*. – 2019. – Vol. 46. – No. 1. – Pp. 22-27.
25. Akopyan, T.K. Al-matrix composite based on the Al-Ca-Ni-La system additionally reinforced by the L12 type nanoparticles / Akopyan T.K., Belov N.A., Naumova E.A., Letyagin N.V., Sviridova T.A. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2020. – Vol. 30. – Pp. 850-862.
26. Belov, N.A. Structure and Properties of Al-Ca(Fe, Si, Zr, Sc) Wire Alloy Manufactured from As-Cast Billet / Belov N.A., Akopyan T.K., Korotkova N.O., Naumova E.A., Pesin A.M., Letyagin N.V. // *JOM*. – 2020. – Vol. 72. – No. 11. – Pp. 3760-3768.
27. Naumova, E.A. Effect of severe plastic deformations on structure features and mechanical behavior of Al₄Ca intermetallic in Al-18% Ca alloy / Naumova E.A., Rogachev S.O., Sundeev R.V. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 854. – P. 157117.
28. Rogachev, S.O. Al-Ca, Al-Ce and Al-La eutectic aluminum alloys processed by high-pressure torsion / Rogachev S.O., Naumova E.A., Vasileva E.S., Sundeev R.V. // *Advanced Engineering Materials*. – 2021.
29. Naumova, E.A. Hypereutectic Al-Ca-Mn-(Ni) alloys as natural eutectic composites / Naumova E.A., Doroshenko V.V., Barykin M.A., Sviridova T.A., Lyasnikova A.A., Shurkin P.K. // *Metals*. – 2021. – Vol. 11. – P. 890.
30. Белов, Н.А. Сравнительный анализ влияния добавок Ni, Mn, Fe и Si на микроструктуру и фазовый состав заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавов / Белов Н.А., Наумова Е.А., Дорошенко В.В., Барыкин М.А. // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 2021. – Т. 27. – № 6. – С. 40-51.
- Belov, N.A. Comparative analysis of Ni, Mn, Fe and Si influence on microstructure and phase composition of hypereutectic aluminum-calcium alloys / Belov N.A., Naumova E.A.,

Doroshenko V.V., Barykin M.A. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2022. – Vol. 63. – No. 1. – Pp. 71-80.

31. Rogachev, S.O. High strength Al–La, Al–Ce, and Al–Ni eutectic aluminum alloys obtained by high-pressure torsion / Rogachev S.O., Naumova E.A., Lukina E.A., Zavadov A.V., Khatkevich V.M. // Materials. – 2021. – Vol. 14. – No. 21.

32. Наумова, Е.А. Определение параметров перитектической реакции в системе Al - Ca - Fe / Наумова Е.А., Дорошенко В.В., Короткова Н.О., Хабибулина А.И. // Цветные металлы. – 2024. – № 7. – С. 80-87.

33. Rogachev, S.O. Effect of equal-channel angular pressing on structural evolution, phase transformations and mechanical properties of Al-4Ca-0.8Mn-1.3Fe-0.1Zr-0.1Sc hypoeutectic alloy / Rogachev S.O., Naumova E.A., Doroshenko A.V., Karelin R.D., Komarov V.S., Yusupov V.S., Tabachkova N.Yu., Andreev V.A., Khatkevich V.M. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 914. – P. 165379.

34. Rogachev, S.O. Al-Ca, Al-Ce and Al-La eutectic aluminum alloys processed by high-pressure torsion / Rogachev S.O., Naumova E.A., Vasileva E.S., Sundeev R.V. // Advanced Engineering Materials. – 2022. – Vol. 24. – No. 2100772.

35. Belov, N.A. Formation and Characterization of Al₁₀CaFe₂ Compound in Al-Ca-Fe Alloys / Belov N.A., Akopyan T.K., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Sviridova T.A., Korotkova N.O. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2024. – Vol. 34. – Pp. 361-377.

36. Наумова, Е.А. Исследование влияния церия на структуру и свойства кальцийсодержащих алюминиевых сплавов / Наумова Е.А., Васина М.А., Черногорова О.П., Рогачев С.О., Задорожный М.Ю., Бобрышева А.О. // Metallurg. – 2023. – № 9. – С. 49-57.

Naumova, E.A. Investigation of the effect of cerium on the structure and properties of calcium-containing aluminum alloys / Naumova E.A., Vasina M.A., Chernogorova O.P., Rogachev S.O., Zadorozhny M.Yu., Bobrysheva A.O. // Metallurgist. – 2024. – Vol. 67. – Pp. 1302-1314.

37. Наумова, Е.А. Исследование влияния цинка на фазовый состав и структуру сплавов системы Al - Ca - Ce / Наумова Е.А., Васина М.А., Финогеев С.А., Бобрышева А.О. // Цветные металлы. – 2024. – № 6. – С. 53-61.

Патенты:

1. Н.А.Белов, Е.А.Наумова, В.В.Дорошенко. Литейный алюминиево-кальциевый сплав. Патент РФ 2660492, публ. 06.07.2018 Бюл. № 19.
2. Н.А.Белов, Е.А.Наумова, В.В.Дорошенко. Коррозионностойкий литейный алюминиевый сплав. Патент РФ 6672653, Публ.16.11.2018 Бюл. № 32.
3. Н.А.Белов, П.К. Шуркин, Е.А.Наумова, Н.В.Летягин. Литейный алюминиевый сплав с добавкой церия. Патент РФ 2691475, Публ. 14.06.2019 Бюл. № 17.
4. Н.А.Белов, Е.А.Наумова, В.В.Дорошенко. Деформируемый алюминиево-кальциевый сплав. Патент РФ 2699422, публ.16.08.2019 Бюл. № 23.
5. Н.А.Белов, Н.О.Короткова, Т.К.Акопян, Е.А.Наумова, М.Ю.Мурашкин, С.О.Черкасов Способ получения термостойкой проволоки из алюминиево-кальциевого сплава. Патент РФ № 2767091, Публ.16.03.2022, Бюл.8
6. Н.А.Белов, Н.О.Короткова, Т.К.Акопян, Е.А.Наумова, М.Ю.Мурашкин, С.О.Черкасов. Способ получения термостойкой высокопрочной проволоки из алюминиевого сплава Патент РФ 2778037, Публ.12.08.2022, Бюл.23
7. Е.А.Наумова, Н.А.Белов, В.В.Дорошенко, М.А.Барыкин Заэвтектический деформируемый алюминиевый сплав, Патент РФ 2795622, Публ. 05.05.2023Б Бюл. 13
8. Н.А. Белов, А.Г. Цыденов, А.С. Финогеев, Н.В. Летягин, Е.А. Наумова Алюминиево-кальциевый сплав. Патент РФ 2790117, Публ. 14.02.2023Б Бюл. 5.
9. Н.А. Белов, А.Г. Цыденов, А.С. Финогеев, Е.А. Наумова, М.А. Барыкин Вторичный деформируемый алюминиевый сплав с добавкой кальция. Патент РФ 2829404, Публ.30.10.2024, Бюл. 31

Монография

1. Белов Н.А., Наумова Е.А., Акопян Т.К. «Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования», М.: Руда и металлы, 2016, 256 с.

