

На правах рукописи



ГИЛЁВ Иван Олегович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ
АЛЮМИНИЯ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ III-IV ГРУПП,
СОДЕРЖАЩИХ МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ С
КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель доктор химических наук
Шубин Алексей Борисович

Официальные оппоненты: Шевченко Владимир Григорьевич,
доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией физико-химии дисперсных систем, г. Екатеринбург

Суздальцев Андрей Викторович,
кандидат химических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий научной лабораторией электрохимических устройств и материалов, г. Екатеринбург

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», г. Челябинск

Защита состоится «10» июня 2022 года в 12:00 на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



Салина Валентина Алексеевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Развитие аэрокосмической, автомобильной и других высокотехнологичных отраслей промышленности требует поиска новых материалов, обладающих высоким уровнем эксплуатационных характеристик. Сплавы на основе алюминия, дополнительно легированные магнием, медью, марганцем, кремнием и другими специальными добавками, практически не имеют альтернативы в качестве легких полифункциональных материалов. Исследование физико-химических, структурных и механических свойств новых составов сплавов, включающих упрочняющие добавки переходных металлов (ПМ), в т.ч. редкоземельных (РЗМ), продолжает оставаться актуальной задачей современной науки о материалах.

В последние годы большое внимание уделяется изучению совместного влияния малых добавок ПМ (в т.ч. РЗМ) на структуру и свойства алюминиевых сплавов. Особая роль отводится скандий-содержащим добавкам способным в значительной степени улучшить физико-механические свойства материалов на основе алюминия: обеспечить высокую прочность, термическую и коррозионную устойчивость при сохранении низкой плотности. Однако высокая себестоимость скандия ограничивает его применение.

Одним из решений данной проблемы может стать полное или частичное замещение скандия другими переходными элементами III-IV групп (в составе комплексных добавок), способными образовывать с алюминием интерметаллические соединения (ИМС), имеющие структурное и энергетическое сходство с алюминидами скандия. При этом дополнительное введение в исходный расплав добавок ряда элементов четвертого периода предназначено (главным образом) для увеличения термической стабильности образующихся соединений. Однако литературные данные о механизмах влияния комплексных добавок ПМ на самоорганизацию упрочняющих интерметаллидных фаз в сплавах на основе алюминия весьма ограничены.

Проблема разработки новых составов и условий синтеза металломатричных композитов тесно связана с необходимостью детального изучения их физико-химических свойств – в частности, термодинамических характеристик, дающих важные представления о характере взаимодействия входящих в состав сплава компонентов. В то же время, экспериментальные данные о термохимических свойствах металлических систем Al–ПМ (РЗМ) в литературе практически не представлены, а имеющиеся сведения по бинарным соединениям в различных источниках имеют значительные расхождения и требуют проведения тщательного анализа и уточнения. В связи с этим, в некоторых случаях становится необходимым применение расчетных методов, в частности различных полуэмпирических моделей. Таким образом, изучение физико-химических и структурных особенностей сплавов алюминия с переходными металлами, а также разработка новых мультифазных составов

(в том числе *in situ* композитов), являются важными и актуальными задачами современного материаловедения.

Тема работы соответствует приоритету Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации, утвержденной Указом Президента Российской Федерации от 1 декабря 2016 г. № 642: Переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования, создание систем обработки больших объемов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта. Направление настоящего исследования соответствует перечню «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г.», утвержденному Министерством промышленности и торговли России, Министерством экономического развития России и Министерством образования и науки России в 2011 году.

Степень разработанности темы исследования. Научно обоснованный синтез двух- и многокомпонентных алюминиевых сплавов требует знания широкого комплекса их физико-химических свойств. Термодинамика процессов взаимодействия алюминия с РЗМ и рядом других элементов III-IV групп рассмотрена в работах S.V. Meschel, O.J. Kleppa, В.И. Кобера, Л.Ф. Ямщикова, K. Rzyman, O. Kubaschewski с соавторами и др. В научных публикациях Т. Maciag, В.С. Судацовой, В.Т. Витусевича, Т. Wang с соавторами и других исследователей также имеются данные по сплавам отдельных систем и составов. Тем не менее, экспериментальные результаты по термодинамическим свойствам данных систем (особенно в жидком состоянии) остаются весьма ограниченными. Кроме того, в ряде литературных источников наблюдаются значительные систематические расхождения термодинамических данных даже о бинарных системах Al-ПМ. Это делает актуальной необходимость проведения дополнительной оценки термодинамических свойств фаз и термодинамических характеристик расплавов данных систем (в том числе, с использованием модельных подходов).

Влияние добавок Sc, Y, Ti и Zr на структуру и свойства алюминиевых сплавов достаточно широко исследовано в работах И.Г. Бродовой, Н.А. Белова, S. Srinivasan, A.F. Norman, H. Hallem, K. Knipling с соавторами и других научных групп. В то же время сплавы алюминия с добавками гафния изучены недостаточно. В работах И.Г. Бродовой, S. Hori, S.K. Pandey, A.F. Norman, G. Ghosh, J.L. Murray и некоторых других авторов имеются лишь отдельные данные по таким сплавам, исследованным в узком концентрационном интервале. Кроме того, известно, что замещение одного ПМ другим, тщательный подбор их соотношений и условий синтеза может улучшить структурные и прочностные характеристики разрабатываемых материалов. Однако, сведений о влиянии комплексных добавок ПМ III-IV групп на физико-химические и структурные свойства алюминиевых сплавов в литературе крайне мало. В исследованиях Т. Dorin и P.B. Desch с соавторами показано положительное влияние Cu на термическую стабильность алюминидов

переходных металлов, при этом главным образом изучались околоэвтектические составы (по меди). Таким образом, научный и практический интерес представляет изучение процессов легирования алюминия двумя и более переходными металлами (Cu, Sc, Y, Ti, Zr, Hf) и возможности формирования в них комплексных алюминидов с заданной структурой.

Объект исследования – бинарные и многокомпонентные сплавы на основе алюминия, содержащие добавки переходных металлов (Sc, Y, Ti, Zr, Hf).

Предмет исследования – физико-химические и структурные свойства сплавов алюминия с переходными металлами III-IV групп.

Цель работы – изучение физико-химических и структурных свойств сплавов алюминия с переходными элементами III-IV групп и особенностей формирования в них метастабильных интерметаллидов с кубической решеткой.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

– Теоретическое моделирование и сравнительный анализ термодинамических свойств жидких бинарных сплавов алюминия с переходными металлами III-IV групп.

– Определение условий формирования фаз с заданной структурой и отработка условий синтеза опытных трехкомпонентных сплавов на основе алюминия с малыми добавками ПМ.

– Экспериментальное определение роли комплексных добавок (Sc+Ti), (Sc+Hf), (Ti+Hf) в формировании структурно-фазового состояния алюминиевых сплавов.

– Исследование влияния меди на формирование алюминидов переходных металлов III-IV групп в системах Al–Cu–Ti и Al–Cu–Hf.

– Изучение роли добавок Hf и (Sc+Hf) в дисперсионном упрочнении сплавов системы Al–Cu.

Научная новизна

– Методом термодинамического моделирования рассчитаны концентрационные зависимости энтальпий смешения для бинарных жидких сплавов алюминия с иттрием, титаном, цирконием и гафнием. На основе этих результатов (в сочетании со структурными данными) обоснованы закономерности замещения скандия в триалюминидов указанными переходными металлами III-IV групп.

– Экспериментально определены параметры процессов синтеза и условия образования комплексных интерметаллических соединений с кубической решеткой в сплавах систем Al–Sc–Ti, Al–Sc–Hf, Al–Ti–Hf. Выявлена зависимость структурного типа формирующихся в сплавах алюминидов от степени перегрева их расплавов над температурами ликвидуса. Показано, что формирование метастабильных триалюминидов с кубической решеткой происходит при быстрой кристаллизации перегретых над температурой ликвидуса расплавов.

– Экспериментально установлена возможность формирования метастабильных первичных и вторичных упрочняющих интерметаллидов с кубической решеткой в сплавах системы Al–Cu–Hf.

– Расчетными методами найдены концентрации переходных элементов в системах Al–Ti, Al–Zr, Al–Hf, минимально необходимые для формирования вторичных упрочняющих интерметаллидов с кубической решеткой структурного типа $L1_2$.

– Впервые показана большая роль легирующих добавок гафния в сдерживании формирования разупрочняющей фазы и усилении процесса дисперсионного упрочнения в сплавах системы Al–Cu–Sc–Hf. Комплексная добавка (Sc+Hf) приводит к значительному улучшению физико-механических свойств сплавов системы Al–Cu.

Теоретическая и практическая значимость работы

– Получен и проанализирован большой массив новых фундаментальных термодинамических данных о сплавах алюминия с рядом переходных элементов III-IV групп. Методом термодинамического моделирования определены энтальпии смешения бинарных расплавов Al–ПМ во всей области составов.

– Теоретическими и экспериментальными методами обоснована возможность частичного замещения дорогостоящего Sc в интерметаллидах Al_3Sc более дешевыми элементами (Ti и Hf) при сохранении оптимальной кристаллической структуры интерметаллических соединений.

– Определены оптимальные параметры синтеза ряда алюминиевых сплавов, содержащих метастабильные интерметаллиды с кубической решеткой (уровни перегрева расплавов алюминия с ПМ над температурой ликвидус, скорости их охлаждения), необходимые для формирования заданной структуры.

– Обоснована высокая эффективность применения легирующих добавок гафния, а также комплексной добавки (Sc+Hf) в получении алюминий-медных сплавов с высокими механическими характеристиками. Разработаны режимы термической обработки, необходимые для достижения максимального эффекта дисперсионного упрочнения в сплавах систем Al–Cu–Hf и Al–Cu–Sc–Hf.

Совокупность результатов проведенных теоретических и экспериментальных исследований будет способствовать разработке новых перспективных сплавов на основе алюминия, обладающих высоким уровнем эксплуатационных характеристик и предназначенных для применения в аэрокосмической, автомобильной и других высокотехнологичных отраслях промышленности.

Методология и методы исследования. Термодинамическое моделирование (ТМ) было проведено с использованием известного отечественного программного комплекса TERRA. Для синтеза и термообработки образцов использовали шахтную печь сопротивления и муфельную печь SIRIO SR750M; контроль температуры осуществлялся по вольфрам-рениевой термопаре (в блоке с цифровым мультиметром APPA 207). Пробоподготовка проводилась при помощи прецизионного отрезного станка BUEHLER IsoMet 5000, автоматического станка для горячей запрессовки BUEHLER SimpliMet 1000 и настольного шлифовально-полировального станка Struers Tegamin-30. Для металлографического анализа использовали

модульный инвертированный оптический микроскоп OLYMPUS GX-57. При исследовании микроструктуры и фазового состава использовали сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss EVO 40 совместно с энергодисперсионным детектором рентгеновского излучения Oxford Instruments INCA X-Act. Химический состав определяли на атомно-эмиссионном спектрометре OPTIMA 2100 DV. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD – 7000. Дифференциально - термический анализ был выполнен на синхронном термоанализаторе STA 449F3 Jupiter NETZSCH и дроб-калориметре МНТС SETARAM Instrumentation. Измерение механических свойств проводилось с использованием универсальной испытательной машины Zwick/Roell Z050.

Положения, выносимые на защиту

– Результаты модельного расчета термодинамических свойств бинарных расплавов алюминия с переходными элементами III-IV групп.

– Данные о структуре сплавов Al–Sc–Ti, Al–Sc–Hf, Al–Ti–Hf, Al–Cu–Ti, Al–Cu–Hf, полученных методом литья при неравновесных условиях кристаллизации.

– Границы составов и условия синтеза сплавов, обеспечивающие формирование интерметаллидов $Al_3(ПМ1_xПМ2_{1-x})$, имеющих кубическую решетку структурного типа $L1_2$.

– Результаты теоретической оценки возможности зарождения интерметаллидов с кубической решеткой в сплавах Al с малыми добавками Ti, Zr и Hf и необходимые для этого значения критических концентраций ПМ.

– Экспериментальные результаты определения роли добавок Hf и комплексной добавки (Hf+Sc) в дисперсионном упрочнении сплавов системы Al–Cu.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением комплекса широко апробированных и общепринятых экспериментальных и теоретических методов, использованием современных баз данных и сертифицированного оборудования центра коллективного пользования «Урал-М», воспроизводимостью и согласованностью результатов с литературными данными.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены автором и обсуждены на следующих российских и международных научно-практических конференциях и семинарах: передвижной российско-немецкой семинар «Travelling Seminar: Nanomaterials and large scale research centers» (Германия-Австрия-Италия, 19-30 сентября 2018); XI Всероссийская школа-конференция молодых учёных «КоМУ-2018» (г. Ижевск, 15-19 октября 2018), VI Международная молодежная научная конференция «ФТИ-2019» (г. Екатеринбург, 20-24 мая 2019), Финал конкурса «УМНИК-2019» Фонда Содействия инновациям (г. Екатеринбург, 4 декабря 2019), по результатам которого был заключен контракт с Фондом на дальнейшее проведение исследований, VIII Международная молодежная научная конференция «ФТИ-2021» (г. Екатеринбург, 17-21 мая 2021).

Личный вклад автора. Все изложенные в работе результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Цели и задачи работы сформулированы совместно с научным руководителем. Автором выполнены: анализ литературных данных о физико-химических и структурных характеристиках сплавов, термодинамическое моделирование, комплекс экспериментальных работ, обработка, анализ и обобщение полученных результатов, сформулированы основные выводы и положения, выносимые на защиту.

Публикации. Основное содержание работы изложено в 20 научных трудах: 8 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ (в т.ч. 6 публикация в зарубежных изданиях, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus), 12 – в сборниках тезисов докладов конференций.

Связь диссертации с планами НИР. Исследование выполнено в соответствии с темами научно-исследовательских работ ИМЕТ УрО РАН АААА-А16-116021210142-7 и № АААА-А19-119021390028-6. Часть работы проведена в рамках проекта «УМНИК-2019» (Заявка У-57433) Фонда Содействия Инновациям по договору 15727ГУ/2020.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Работа соответствует паспорту научной специальности 02.00.04 – Физическая химия - п.1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры вещества», п.2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов», п.10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции» и п.11 «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, изложена на 132 страницах машинописного текста, содержит 62 рисунка, 27 таблиц, список использованных источников включает 197 наименований отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, поставлена цель и сформулированы задачи исследования, определены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, указаны выносимые на защиту положения.

В первой главе проведен анализ литературных данных о термохимических свойствах бинарных сплавов алюминия с переходными металлами III-IV групп, выполнен краткий обзор существующих методов синтеза сплавов на основе алюминия, рассмотрены их структурные и физико-химические характеристики. Несмотря на все многообразие способов производства лигатурных алюминиевых сплавов, наиболее распространенным

остается метод прямого сплавления элементов, он позволяет получить сплавы высокой чистоты. Одним из ключевых элементов для легирования алюминия является скандий, который приводит к улучшению его физико-механических свойств. В первую очередь это связано с образованием в процессе кристаллизации упрочняющих интерметаллидов Al_3Sc , решетки ($L1_2$) которых имеют кристаллографическое и размерное сходство с ГЦК решеткой $\alpha-Al$. Однако стоимость скандия ограничивает его применение для легирования и модифицирования алюминиевых сплавов.

Одним из основных решений данной проблемы является частичное или полное замещение Sc в триалюминиде другими, более дешевыми, элементами. Особый интерес представляют ПМ III-IV групп (Ti, Zr, Hf и Y), которые при неравновесных условиях кристаллизации формируют с алюминием термически метастабильные интерметаллиды с решеткой структурного типа $L1_2$. Дополнительное легирование медью способно стабилизировать кубическую решетку этих интерметаллидов до более высоких температур. Возможность замещения в структуре упрочняющих ИМС одного элемента другим сильно связана с энергетикой сплавообразования. Экспериментальные данные о термохимических свойствах многокомпонентных металлических систем Al-ПМ в литературе практически не представлены, а имеющиеся сведения по бинарным соединениям в различных источниках имеют значительные расхождения и требуют проведения тщательного анализа и уточнения.

Во второй главе приведено описание использованных при термодинамическом моделировании расчетных методик: модели идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ) и модели Миедема. Описана методика синтеза, пробоподготовки и термической обработки образцов опытных сплавов систем Al-Sc-Ti, Al-Sc-Hf, Al-Ti-Hf, Al-Cu-Ti, Al-Cu-Hf и Al-Cu-Sc-Hf. Выплавку проводили в графитовых тиглях (корундовых для сплавов, содержащих медь) в шахтной печи сопротивления в условиях продувки рабочего объема аргоном. Разливку осуществляли в бронзовую изложницу, скорость кристаллизации в которой была оценена как 10^2-10^3 °C/с. Приведены данные химического анализа сплавов, по результатам которого, при помощи расчетных методик, для тройных сплавов выполнена оценка степени перегрева расплава над температурой ликвидуса. Описаны методы, оборудование и режимы определения физико-химических и структурных характеристик образцов синтезированных сплавов, а также использованное в работе программное обеспечение. В исследовании были использованы: оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия и метод измерения твердости по Бринеллю.

В третьей главе представлены результаты изучения термохимических свойств бинарных сплавов алюминия с иттрием, титаном, цирконием и гафнием. Для каждой из систем исследовалась область температур и составов, соответствующая жидкому состоянию, согласно фазовым диаграммам:

1900-2100 К (Al–Y), 2100-2300 К (Al–Ti), 2200-2400 К (Al–Zr), 2600-3000 К (Al–Hf), в интервале концентраций $0 \leq x_{\text{ПМ}} \leq 1$, где $x_{\text{ПМ}}$ – исходное содержание ПМ в расплаве. Изучение проводилось методами термодинамического моделирования в программе TERRA с использованием модели ИРПВ.

Для определения полного комплекса термохимических характеристик систем Al–ПМ (Y, Ti, Zr, Hf) предварительно был произведен расчет термодинамических свойств индивидуальных веществ и продуктов их взаимодействия: стандартная энтальпия образования при 298,15 К ($\Delta_f H_{298}^0$); стандартная энтропия при 298,15 К (S_{298}^0); изменение энтальпии при нагреве вещества от 0 до 298,15 К ($H_{298}^0 - H_0^0$); температура плавления (разложения) вещества ($T_{\text{ф.п.}}$); энтальпия плавления (разложения) вещества ($\Delta H_{\text{ф.п.}}$); зависимость удельной теплоемкости от температуры ($c_p(T)$) при постоянном давлении 0,1 МПа; а также $c_p(\text{liq})$ при $T > T_{\text{ф.п.}}$. Описанный набор данных для металлического алюминия и переходных металлов (III-IV групп) имеется в базе данных программного комплекса TERRA и совпадает с общепринятыми справочными величинами.

Моделирование проводилось в исходной среде аргона при общем давлении 10^5 Па, за исключением системы Al–Hf, где давление было увеличено до 10^6 Па, в связи с испарением алюминия. Были построены концентрационные зависимости составляющих расплавов Al–ПМ. Показано, что при повышении температуры количество атомов алюминия и ПМ в расплаве увеличивается, а содержание ассоциатов снижается. На рисунке 1 в качестве примера представлены концентрационные зависимости составляющих расплавов Al–Hf, полученные в результате ТМ.

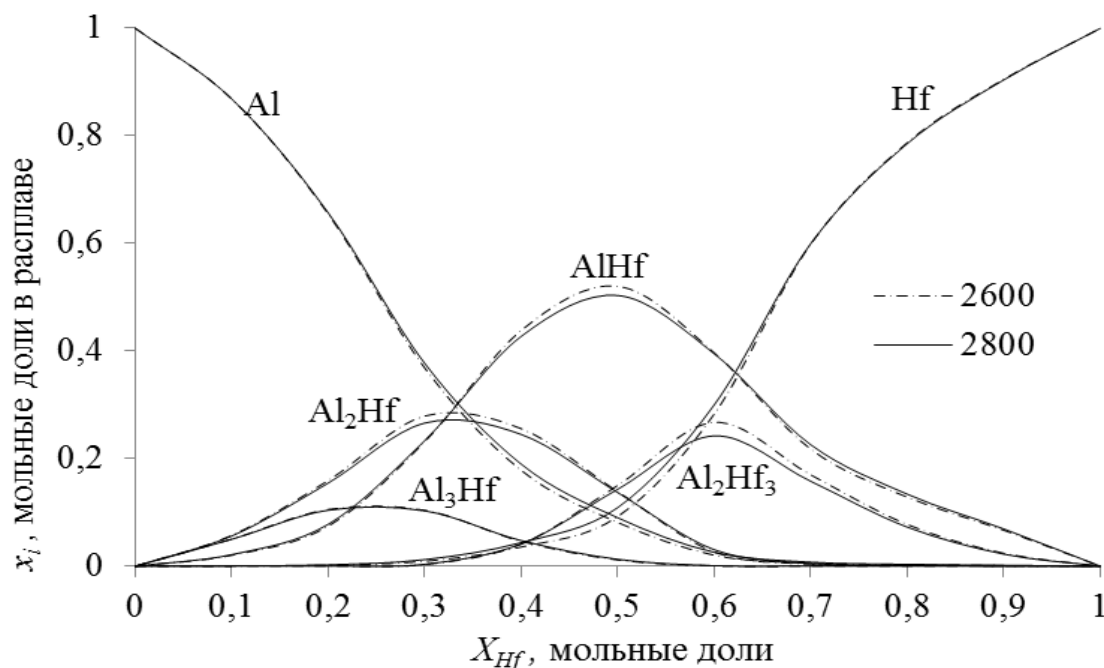


Рисунок 1 – Концентрационные зависимости составляющих расплавов алюминий-гафний в модели ИРПВ: при $T=2600$ К (штрих-пунктирные линии) и $T=2800$ К (сплошные линии) и общем давлении 1 МПа

По результатам моделирования на основе модели ИРПВ был получен массив расчетных данных о термодинамических функциях исследованных систем. Сравнивая результаты для модели ИРПВ с результатами моделирования в приближении идеального раствора (ИР), были найдены избыточные термодинамические функции расплава. Интегральные избыточные энтальпии смешения ($\Delta H_{\text{инт}}^{\text{изб}}$) были найдены как разность энтальпии, рассчитанной в модели ИРПВ, и той же величины, определенной в модели ИР. Показано, что энтальпии смешения закономерно, но незначительно, уменьшаются по абсолютному значению с ростом температуры.

Также показано, что образование жидких сплавов рассмотренных систем сопровождается значительным выделением тепла. На рисунке 2 приведены зависимости интегральных энтальпий смешения от концентрации легирующего элемента в расплавах систем: Al–Y, Al–Ti, Al–Zr и Al–Hf, полученные в результате ТМ в настоящей работе, а также Al–Sc, полученные теми же методами в работе А.Б. Шубина, К.Ю. Шуняева и Т.В. Куликовой [1].

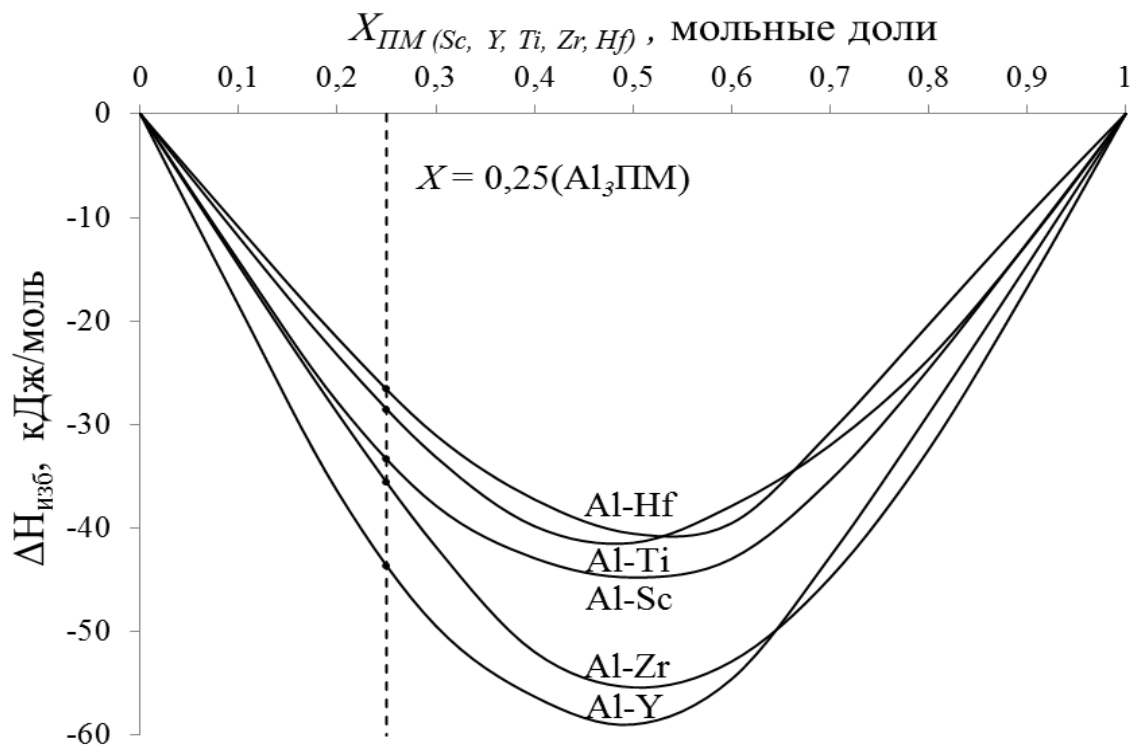


Рисунок 2 – Зависимость интегральных энтальпий смешения от концентрации легирующего элемента в расплавах систем (результаты моделирования): Al–Sc при 2073 К [1], Al–Y при 2100 К, Al–Ti при 2100 К, Al–Zr при 2200 К, Al–Hf при 2600 К.

В точках экстремума значения интегральных энтальпий смешения составили: -59,6 кДж/моль для системы Al–Y, -41,4 кДж/моль для системы Al–Ti, -55,36 кДж/моль для системы Al–Zr и -40,5 кДж/моль для системы Al–Hf. Полученные в работе данные находятся в удовлетворительном

соответствии с экспериментальными, использованная при ТМ модель ИРПВ дала возможность адекватно описать термодинамические свойства расплавов. Сравнительный анализ позволил предположить, что в связи с близостью энергетических кривых, элементы Sc, Ti, Zr и Hf предрасположены к взаимозамещению. При концентрации легирующего компонента $X_{\text{ПМ}}=0,25$ (что соответствует интерметаллидам Al_3Me) значения интегральных энтальпий смешения составили: -43,7 кДж/моль для системы Al–Y, -28,6 кДж/моль для системы Al–Ti, -26,6 кДж/моль для системы Al–Hf, -35,6 кДж/моль для системы Al–Zr, в соответствии с упомянутой работой А.Б. Шубина с соавторами, для системы Al–Sc это значение составляет -33,4 кДж/моль. Близость электронных и размерных параметров элементов в ряду Sc–Ti–Zr–Hf и результаты определения полярности изоморфизма согласуются с данными термодинамического моделирования, полученными в настоящей работе. Таким образом, наиболее предпочтительными переходными элементами III–IV групп для замещения скандия в комплексных триалюминидах $\text{Al}_3(\text{ПМ}(1)_x\text{ПМ}(2)_{1-x})$ могут являться Ti и Hf.

В четвертой главе приведены результаты исследования состава, структуры и свойств трехкомпонентных сплавов на основе алюминия с добавками ПМ III–IV групп.

В опытных сплавах системы Al–Sc–Ti содержание титана варьировалось от 0,07 до 0,71 ат.%, при этом содержание скандия оставалось практически неизменным (0,5–0,6 ат.%). Опытные тройные лигатурные сплавы системы Al–Sc–Hf почти в пять раз различались по содержанию Hf (0,11–0,52 ат.%), но были близки между собой по содержанию Sc (0,25–0,29 ат.%). Сплавы системы Al–Ti–Hf были близки по содержанию Ti, при этом содержание Hf менялось практически втрое (0,14–0,32 ат.%). Химический анализ показал, что состав синтезированных лигатур оказался близок к заданному.

Синтезированные при неравновесных условиях лигатурные сплавы систем Al–Sc–Ti, Al–Sc–Hf, Al–Ti–Hf, а также сплав Al–0,59% Hf содержали комплексные интерметаллиды с кубической решеткой структурного типа $L1_2$ состава $\text{Al}_3(\text{Sc}_x\text{Ti}_{1-x})$, $\text{Al}_3(\text{Sc}_x\text{Hf}_{1-x})$, $\text{Al}_3(\text{Ti}_x\text{Hf}_{1-x})$ и Al_3Hf , соответственно. Структурный тип кристаллической решетки образованных алюминидов идентичен матрице $\alpha\text{-Al}$. Отношение Ti к Sc в алюминиде $\text{Al}_3(\text{Sc}_x\text{Ti}_{1-x})$, Hf к Sc в $\text{Al}_3(\text{Sc}_x\text{Hf}_{1-x})$ и Hf к Ti в $\text{Al}_3(\text{Ti}_x\text{Hf}_{1-x})$ пропорционально общему соотношению ПМ1/ПМ2 в соответствующих сплавах.

Используя литературные данные, аддитивным методом были рассчитаны параметры решеток алюминидов, сформировавшихся в опытных сплавах, и оценены величины их несоответствия с решеткой $\alpha\text{-Al}$. Расчетные значения параметров решеток согласуются с результатами рентгенофазового анализа.

Химический состав синтезированных сплавов, степени их перегрева над температурой ликвидус, состав алюминидов, их размер и тип решетки, расчетные и экспериментальные параметры решеток алюминидов и $\alpha\text{-Al}$, а также несоответствие с решеткой $\alpha\text{-Al}$ представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Данные синтезированных образцов опытных лигатурных сплавов

№	Состав сплавов, ат.%, (масс.%), параметр решетки α -Al, нм	ΔT , °C	ПМ2/ПМ1		Состав алюминидов, тип решетки, макс. размер.	Параметр решетки фазы $L1_2$, % несоответствие с решеткой α -Al	
			в сплаве	в алюмини- де		Расчет	Эксперимент
1	Al-0,72%Sc (Al-1,2%Sc) 0,4050(3) нм	50	-	-	Al ₃ Sc $L1_2$ до 10 мкм	0,4107 нм 1,38%	0,4104 нм [2] 1,32%
2	Al-0,95 Hf (Al-5,98Hf) 0,4050(3)	200	-	-	Al ₃ Hf $D0_{22}$ до 100 мкм	-	-
3	Al-0,59Hf (Al-3,78Hf) 0,4050(3) нм	400	-	-	Al ₃ Hf $L1_2$ до 20 мкм Al ₃ Hf $D0_{22}$ до 10-15 мкм	0,4094 нм 1,07%	0,40520 нм 0,04%
4	Al-0,60Sc-0,07Ti (Al-1Sc-0,12Ti) 0,40462(10) нм	215	0,12	0,14	Al ₃ (Sc _{0,88} Ti _{0,12}) $L1_2$ до 3-4 мкм	0,4087 нм. 1%	0,40746(10) нм 0,7%
5	Al-0,56Sc-0,22Ti (Al-0,93Sc-0,39Ti) 0,40421(9) нм	195	0,39	0,56	Al ₃ (Sc _{0,64} Ti _{0,36}) $L1_2$ до 6-8 мкм	0,4054 нм. 0,29%	не определен -
6	Al-0,46Sc-0,39Ti (Al-0,76Sc-0,69Ti) 4,0430(15) нм	240	0,85	0,89	Al ₃ (Sc _{0,53} Ti _{0,47}) $L1_2$ до 28 мкм	0,4039 нм. 0,1%	0,40180(5) нм 0,62%
7	Al-0,60Sc-0,71Ti (Al-0,99Sc-1,25Ti) 0,40448(12) нм	85	1,18	1,13 49	Al ₃ (Sc _{0,47} Ti _{0,53}) $L1_2$ до 10 мкм. Al ₃ (Sc _{0,02} Ti _{0,98}) $D0_{22}$ до 300 мкм	0,4031 нм. 0,34% - -	не определен -
8	Al-0,25Sc-0,11Hf (Al-0,41Sc-0,72Hf) 0,40462(9) нм	370	0,44	0,85	Al _n (Sc _{0,54} Hf _{0,46}) $L1_2$ до 6 мкм	0,4078 нм. 0,79%	0,406(1) нм 0,34%
9	Al-0,29Sc-0,26Hf (Al-0,48Sc-1,69Hf) 0,40452(10) нм	260	0,90	1,38	Al _n (Sc _{0,42} Hf _{0,58}) $L1_2$ до 20 мкм	0,4071 нм. 0,64%	0,40601(17)нм 0,37%
10	Al-0,26Sc-0,52Hf (Al-0,42Sc-3,34Hf) 0,40475(4) нм	240	2,0	2,45	Al _n (Sc _{0,29} Hf _{0,71}) $L1_2$ до 40 мкм Al ₃ (Sc _{0,17} Hf _{0,83}) $D0_{22}$ до 100 мкм	0,4064 нм. 0,41% - -	0,40628(4) нм 0,38%
11	Al-0,24Ti-0,14Hf (Al-0,42Ti-0,92Hf) 0,4040(7) нм	200- 250	0,58	0,45	Al _n (Ti _{0,69} Hf _{0,31}) $L1_2$ до 20 мкм	0,401258 нм. 0,7%	0,40520(6) 0,29
12	Al-0,26Ti-0,26Hf (Al-0,45Ti-1,69Hf) 0,4043(7) нм	150- 200	1	0,9	Al _n (Ti _{0,53} Hf _{0,47}) $L1_2$ до 25 мкм	0,403146 нм. 0,29%	0,40518(3) 0,22%
13	Al-0,16Ti-0,32Hf (Al-0,28Ti-2,08Hf) 0,4047(9) нм	100- 150	2	2	Al _n (Ti _{0,34} Hf _{0,66}) $L1_2$ до 10 мкм	0,405388 нм. 0,17%	0,40522(5) 0,13%

Из таблицы 1 видно, что несоответствия расчетных и экспериментальных значений параметров решеток комплексных интерметаллидов с решеткой α -Al

не превышают 1%. Это свидетельствует о высокой модифицирующей способности синтезированных лигатурных сплавов.

Сформированные в сплавах интерметаллиды имели как однородную, так и слоистую структуру. Разнообразие форм их роста (кубоидная, крестообразная, игольчатая и пластинчатая) и структуры объясняется сочетанием ряда факторов: величиной перегрева расплава над температурой ликвидус, различием коэффициентов диффузии переходных металлов и их локальной концентрацией в соответствующих зонах роста.

На рисунке 3 в качестве примера приведены сечения слоистой кубоидной частицы (размером 4,5 мкм) в сплаве Al–0,29%Sc–0,26%Hf (здесь и далее в ат.%, если не указано иное) и однородной крестообразной (размером 20 мкм) в сплаве Al–0,52%Hf–0,26%Sc.

Четко прослеживаются постоянные уровни интенсивности аналитических сигналов от Sc и Hf в алюминидных частях. Частицы окружены хорошо видимыми оболочками разной протяженности, в которых происходит постепенное уменьшение концентрации Sc и Hf до «матричного» уровня.

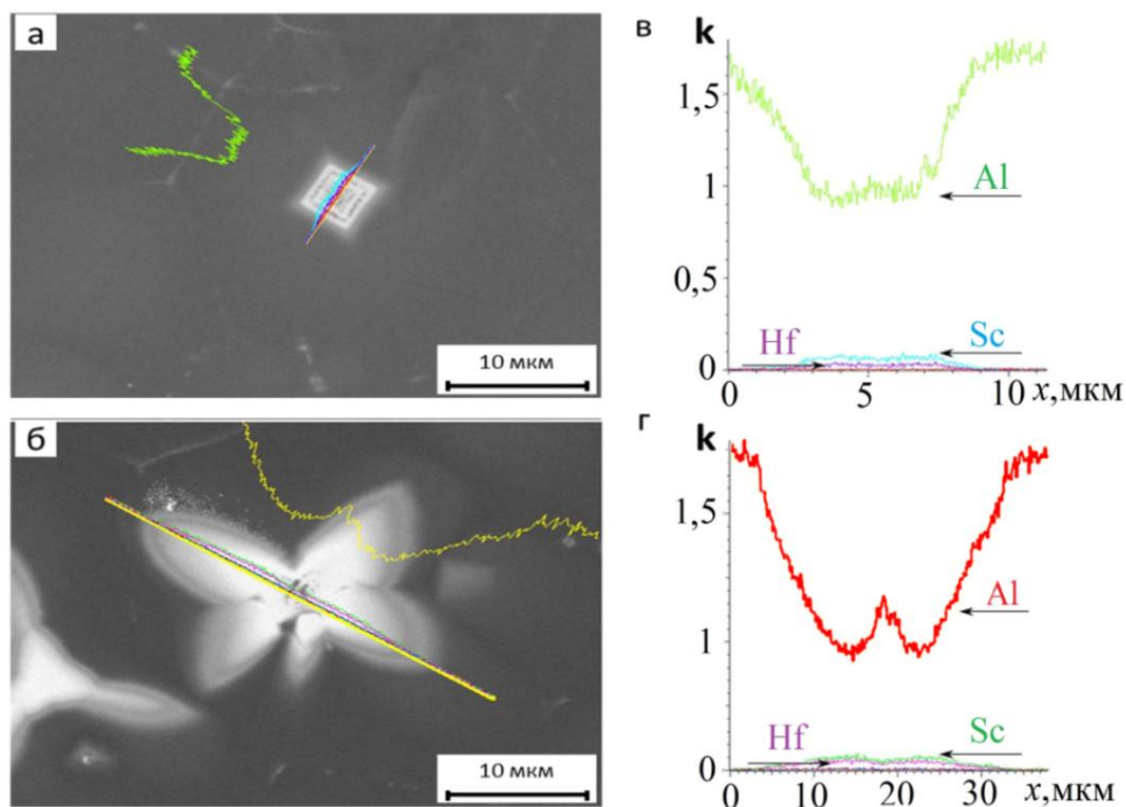


Рисунок 3 – Сечения алюминидных частиц в сплавах Al–0,25%Sc–0,11%Hf (а, в) и Al–0,29%Sc–0,26%Hf (б, г): а, б – изображение частиц $Al_n(Sc_{0,54}Hf_{0,46})$ и $Al_n(Sc_{0,42}Hf_{0,58})$ и линий их сканирования; в, г – аналитический сигнал элементов Al, Sc, Hf

В результате были разработаны оптимальные составы и условия синтеза сплавов, необходимые для формирования в них комплексных интерметаллидов с кубической решеткой. Установлено, что их формирование происходит при

быстрой кристаллизации перегретых над температурой ликвидуса расплавов. При этом степени перегрева составляют от 100 до 370 °С. Увеличение перегрева приводит к значительному превышению концентраций переходных металлов в α -Al над их объемным содержанием, а также к усложнению форм роста α -Al. Показано, что алюминиды со структурой $L1_2$, вне зависимости от форм их роста, характеризуются постепенным уменьшением концентрации переходных элементов от центра частицы к ее краям.

В пятой главе представлены результаты изучения влияния меди на формирование алюминидов Ti и Hf в системах Al–Cu–Ti и Al–Cu–Hf. Основной задачей являлось получение триалюминидов Ti или Hf с кубической решеткой, в которой Cu замещает Al. Составы исследованных сплавов по данным химического анализа, суммарная концентрация ПМ, температуры синтеза сплавов, состав сформировавшихся алюминидов, содержание меди в эвтектической фазе, фазе α -Al и θ -фазе приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Данные синтезированных образцов опытных сплавов

№	Состав сплавов, ат.% (масс.%)	Σ ПМ, ат.%	T, °C	Средний состав алюминидов	Cu в эвт., ат.%	Cu в α -Al, ат.%	Cu в фазе θ , ат.%
1	Al–4,56Cu–1,84Ti (Al–9,98Cu–3,04Ti)	6,4	1250	$Al_3(Ti_{0,97}Cu_{0,03})$	16,83	1,03	-
2	Al–7,66Cu–2,03Ti (Al–16,11Cu–3,22Ti)	9,69	1250	$Al_3(Ti_{0,97}Cu_{0,03})$	20,42	1,97	-
3	Al–9,99Cu–2,24Ti (Al–20,42Cu–3,44Ti)	12,23	1250	$Al_3(Ti_{0,93}Cu_{0,07})$	20,78	2,5	-
4	Al–11,72Cu–0,70Ti (Al–23,71Cu–1,07Ti)	12,42	1350	$Al_{3-4}(Ti_{0,85}Cu_{0,15})$	15,89	6	-
5	Al–11,43Cu–1,27Ti (Al–23,12Cu–1,93Ti)	12,7	1350	$Al_3(Ti_{0,89}Cu_{0,11})$	20,08	×	31,73
6	Al–11,24Cu–1,65Ti (Al–22,72Cu–2,51Ti)	12,89	1350	$Al_3(Ti_{0,83}Cu_{0,17})$ и Al_3Ti	16,68	3,30	30,15
7	Al–11,27Cu–1,92Ti (Al–22,74Cu–2,91Ti)	13,19	1350	$Al_3(Ti_{0,85}Cu_{0,15})$ и Al_3Ti	16	2,89	30,93
8	Al–23,70Cu–1,23Ti (Al–41,91Cu–1,64Ti)	24,93	1250	$(Al_{0,95}Cu_{0,05})_3(Ti_{0,90}Cu_{0,10})$	31,3	×	52,25
9	Al–22,68Cu–2,05Ti (Al–40,33Cu–2,75Ti)	24,73	1300	$(Al_{0,93}Cu_{0,07})_3(Ti_{0,95}Cu_{0,05})$	31,8	×	51,2
10	Al–11,67Cu–0,15Hf (Al–23,55Cu–0,86Hf)	11,82	1300	$Al_3(Hf_{0,56}Cu_{0,44})$	15	2,99	-
11	Al–11,84Cu–0,23Hf (Al–23,76Cu–1,28Hf)	12,07	1300	$Al_3(Hf_{0,76}Cu_{0,24})$	15,53	3,23	-
12	Al–11,60Cu–0,38Hf (Al–23,18Cu–2,13Hf)	11,98	1300	$Al_{3-4}(Hf_{0,80}Cu_{0,20})$	17,85	×	-
13	Al–11,55Cu–0,48Hf (Al–22,99Cu–2,68Hf)	12,03	1300	$Al_3(Hf_{0,85}Cu_{0,15})$	15,49	3,15	-
14	Al–22,79Cu–3,49Hf (Al–35,66Cu–15,36Hf)	26,28	1200	$(Al_{0,87}Cu_{0,13})_3Hf$	18,48	2,6	31,08

Примечания: «-» – фаза не обнаружена; «×» – фаза не проанализирована

Во всех синтезированных сплавах системы Al–Cu–Ti сформировалось большое количество алюминидов с тетрагональной решеткой (игольчатая форма роста). В сплавах доэвтектического состава в решетке алюминидов происходит замещение медью от 3 до 17 ат.% титана. В заэвтектических сплавах наряду с большим количеством игольчатых алюминидов сформировались отдельные кристаллиты с кубической решеткой, в которых медь замещает не только титан, но и алюминий (до 5-10 ат.% титана и до 5-7 ат.% алюминия).

На рисунке 4 представлена микроструктура заэвтектических сплавов системы Al–Cu–Ti. Наблюдается раздробленная на части разных форм и размеров θ -фаза, тонко дифференцированная эвтектика и стабильные алюминиды. При больших увеличениях видны отдельные метастабильные алюминиды структурного типа $L1_2$ размером от 5 до 15 мкм (частицы темно-серого цвета кубоидной формы роста).

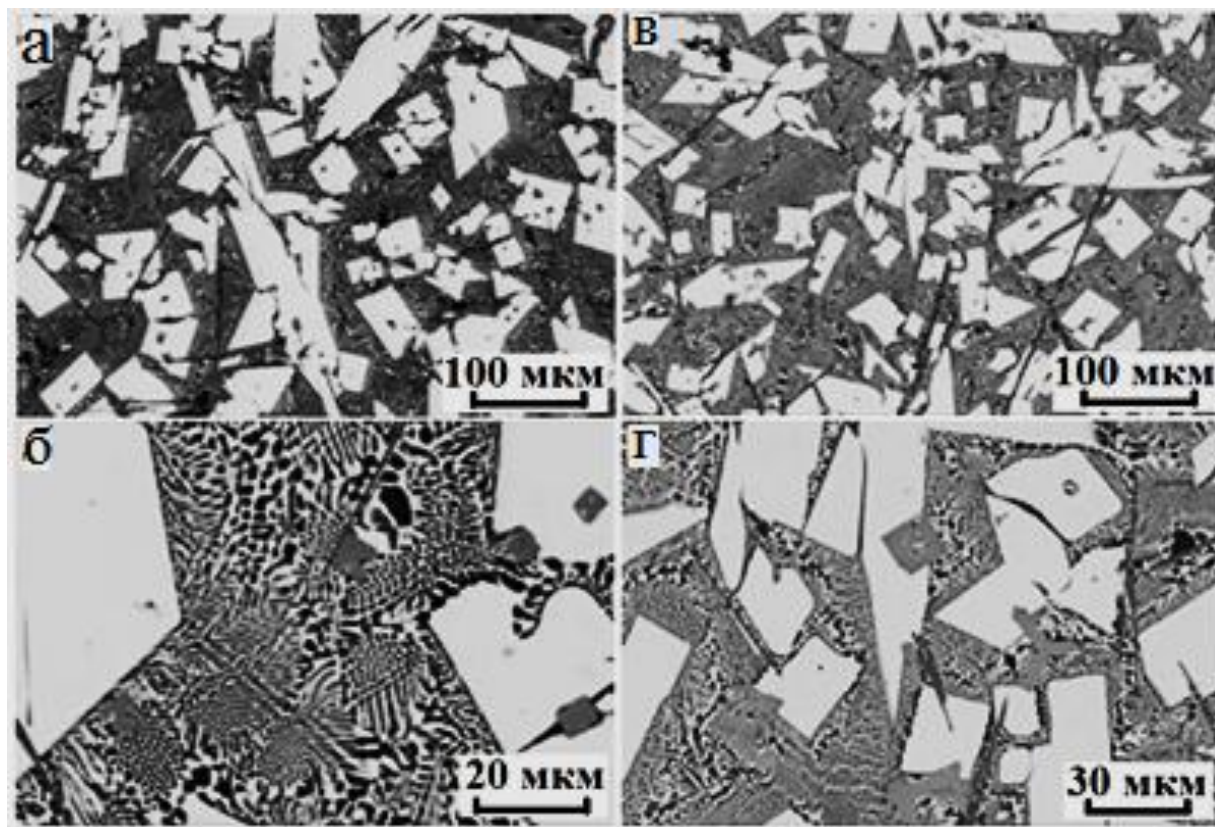


Рисунок 4 – Фазовые составляющие и формы роста алюминидов в заэвтектических сплавах системы Al–Cu–Ti: Al–23,70Cu–1,23Ti (а, б) и Al–22,68Cu–2,05Ti (в, г) (SEM, BSE детектор)

В сплавах системы Al–Cu–Hf, независимо от концентрации меди, формируется большое количество алюминидов структурного типа $L1_2$ с полиэдрической формой роста. Микроструктуры сплавов данной системы до- и заэвтектического составов при различных увеличениях приведены на рисунках 5 и 6, соответственно.

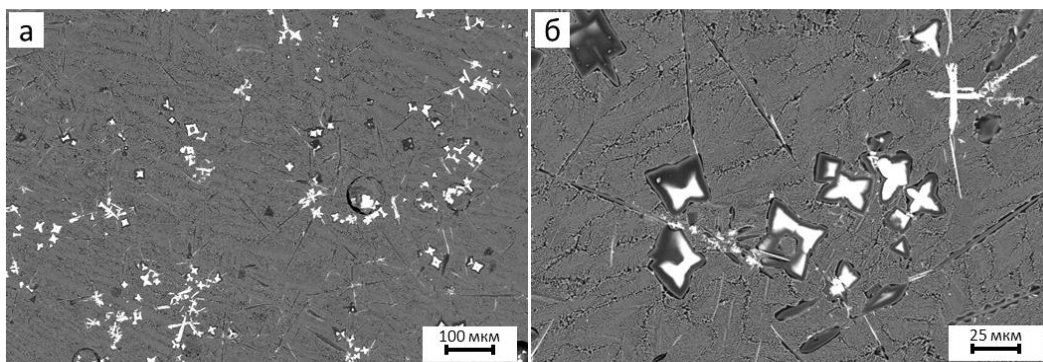


Рисунок 5 – Микроструктура сплава Al–11,55Cu–0,48Hf
(SEM, BSE детектор)

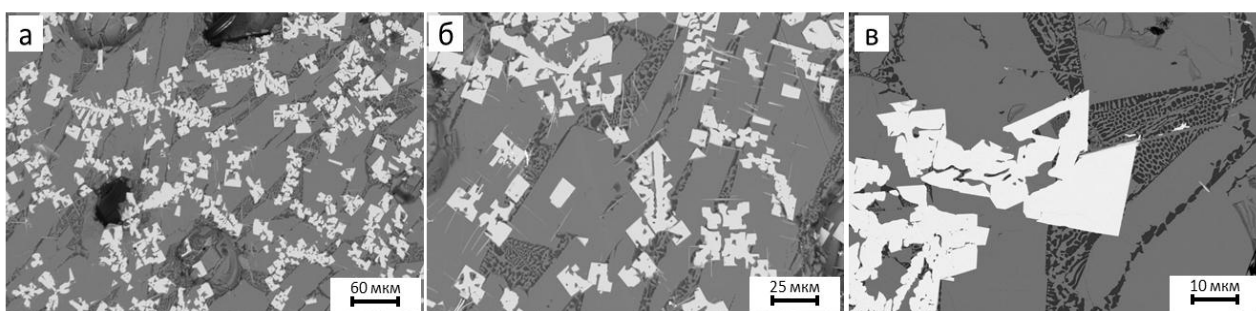


Рисунок 6 – Микроструктура сплава Al–22,79Cu–3,49Hf (SEM, BSE детектор)

В доэвтектических сплавах системы Al–Cu–Hf в решетке триалюминидов медь замещает от 15 до 44 ат.% гафния. Чем ниже содержание гафния, тем больший процент меди идет на его замещение. При заэвтектическом составе сплавов и высокой концентрации гафния (3,49 ат.%) медь замещает только алюминий.

Для оценки влияния добавок ПМ на физико-химические свойства алюминия и изучения процессов, происходящих при плавлении и кристаллизации сплавов, был проведен синхронный термический анализ (ДСК и ТГ) заэвтектических сплавов изученных систем. При сравнении кривых ДСК в режиме охлаждения сплавов Al–22,79Cu–3,49Hf и Al–22,68Cu–2,05Ti, площадь под пиком, соответствующим образованию алюминидов титана, меньше, чем у алюминидов гафния. Тепловой эффект при выделении алюминидов гафния из жидкой фазы в сплаве Al–22,79Cu–3,49Hf составляет 7,034 Дж/г. Для алюминидов титана в сплаве Al–22,68Cu–2,05Ti этот эффект практически в два раза меньше и составляет 3,54 Дж/г. Можно предположить, что добавки гафния, по сравнению с титаном, наиболее предпочтительны для формирования триалюминидов в сплавах системы Al–Cu.

В шестой главе приведены результаты определения роли добавок переходных металлов III-IV групп в дисперсионном упрочнении доэвтектических сплавов Al-Cu.

На основе классической теории зародышеобразования, были рассчитаны химическая движущая сила $\Delta F_{\text{хим}}$ и энергия упругих деформаций $\Delta F_{\text{упр}}$ для триалюминидов титана, циркония и гафния со структурой $L1_2$. Значения были рассчитаны по уравнениям (1) и (2), соответственно:

$$\Delta F_{\text{хим}} = \frac{RT}{V_{\text{Al}_3\text{ПМ}}} \left(\frac{C_{\text{Al}_3\text{ПМ}} - C_\alpha}{1 - C_\alpha} \right) \ln \left(\frac{C_0}{C_\alpha} \right), \quad (1)$$

где $R = 8,3144598$ (Дж/моль·К) – универсальная газовая постоянная; $C_{\text{Al}_3\text{ПМ}} = 0,25$ – атомная доля ПМ в интерметаллическом соединении $\text{Al}_3\text{ПМ}$; C_0 – атомная доля ПМ в твердом растворе; C_α – растворимость ПМ в $\alpha\text{-Al}$ (в твердом состоянии); $V_{\text{Al}_3\text{ПМ}}$ – молярный объем фазы $\text{Al}_3\text{ПМ}$.

$$\Delta F_{\text{упр}} = 2\mu \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \delta^2, \quad (2)$$

где для Al модуль сдвига $\mu = 25,4$ ГПа, а коэффициент Пуассона $\nu = 0,345$.

Уравнивая полученные значения $\Delta F_{\text{хим}}$ и $\Delta F_{\text{упр}}$ для каждой из интерметаллических систем рассчитали критические концентрации переходного элемента C_0 , необходимые для преодоления энергетического барьера, препятствующего зародышеобразованию. Показано, что для вторичных интерметаллидов, образующихся в сплавах системы Al-Ti во время изотермического отжига при 150 °C критическое значение концентрации ПМ составило $C_0 = 0,0124008$ ат.% Ti, для системы Al-Zr $C_0 = 0,0000036$ ат.% Zr и для Al-Hf $C_0 = 0,0000135$ ат.% Hf. При температуре отжига 200 °C эти значения составляют 0,0351082 ат.% Ti, 0,0000279 ат.% Zr, 0,0000903 ат.% Hf. Значение C_0 для системы Al-Ti при изученных температурах на 3-4 порядка выше по сравнению с системами Al-Zr и Al-Hf. Это сдерживает зародышеобразование в сплавах системы Al-Ti, т.к. требуется значительно более высокая скорость охлаждения для преодоления энергетического барьера, связанного с $\Delta F_{\text{упр}}$.

Процесс зародышеобразования в сплавах системы Al-Cu-Zr достаточно подробно исследован в литературе. В настоящей работе было изучено влияние добавок Hf, а также комплексной добавки (Hf+Sc) на дисперсионное упрочнение модельного доэвтектического сплава системы Al-Cu. При изучении был использован модельный термообрабатываемый сплав Al-1,70Cu (масс. %: Al-4% Cu). После выплавки каждый из образцов был подвергнут изотермическому гомогенизирующему отжигу при 530 °C в течение 5,5 часов с последующей закалкой в воде. Далее образцы подвергались изотермическому отжигу (старению) при температурах 150 и 200 °C в течение 500 ч. На каждом этапе термической обработки проводилось измерение твердости по Бринеллю: в литом состоянии, после гомогенизирующего отжига, после 1, 2, 4, 6, 8, 11, 14, 17, 20, 25, 30, 40, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 500 часов изотермического отжига (старения). Данные синтезированных образцов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Состав и свойства образцов синтезированных сплавов систем Al–Cu–Hf и Al–Cu–Sc–Hf

Образец №	Состав сплавов, ат. % (масс. %)	Максимальное значение твердости (НВ _{max}), МПа		Время достижения НВ _{max} , ч	
		Старение 150 °С	Старение 200 °С	Старение 150 °С	Старение 200 °С
1	Al–1,70Cu (Al–3,87Cu)	1087	855	150	30
2	Al–1,86Cu–0,02Hf (Al–4,28Cu–0,097Hf)	1105	904	100	20
3	Al–1,80Cu–0,05Hf (Al–4,13Cu–0,298Hf)	1062	918	300	25
4	Al–1,76Cu–0,08Hf (Al–4,04Cu–0,507Hf)	1084	900	100	14
5	Al–1,79Cu–0,15Hf (Al–4,09Cu–0,935Hf)	1122	862	75	30
6	Al–1,95Cu–0,03Sc–0,01Hf (Al–4,48Cu–0,050Sc–0,051Hf)	1175	1049	300	17
7	Al–1,92Cu–0,06Sc–0,01Hf (Al–4,40Cu–0,095Sc–0,095Hf)	1145	988	75	17
8	Al–1,91Cu–0,09Sc–0,02Hf (Al–4,38Cu–0,143Sc–0,130Hf)	1083	937	200	30
9	Al–1,97Cu–0,02Sc–0,02Hf (Al–4,52Cu–0,038Sc–0,134Hf)	1243	1106	100	17
10	Al–1,95Cu–0,05Sc–0,04Hf (Al–4,46Cu–0,075Sc–0,272Hf)	1161	1053	75	17
11	Al–1,92Cu–0,07Sc–0,08Hf (Al–4,38Cu–0,117Sc–0,483Hf)	1095	997	50	14

Наилучшие показатели твердости продемонстрировал сплав с атомным соотношением Sc/Hf равным 1/1. Комплексная добавка (Sc+Hf) в сплаве № 9 (Al–1,97Cu–0,02Sc–0,02Hf) привела к увеличению максимальной твердости сплава системы Al–Cu на 14 и 29 %, а также уменьшению времени достижения НВ_{max} на 50 и 13 ч при температурах отжига 150 и 200 °С, соответственно. На рисунке 7 приведены зависимости твердости от времени изотермического отжига образцов № 9-11 при температуре 200 °С в сравнении с образцом № 1 (Al–Cu без добавок).

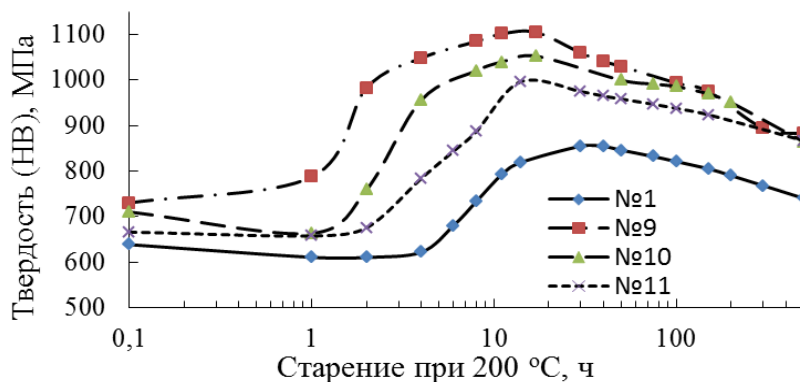


Рисунок 7 – Зависимости твердости от времени изотермического отжига сплавов системы Al–Cu–Sc–Hf (образцы № 9-11, старение при 200 °С)

Легирование сплавов системы Al–Cu только гафнием также положительно сказывается на процессе дисперсионного твердения сплавов Al–Cu, однако эффект заметен лишь при температуре старения 200 °С. Максимальная твердость сплава Al–1,80Cu–0,05Hf (в масс. %: Al–4,13Cu–0,298Hf) на 7,4% выше по сравнению со сплавом Al–1,70Cu (в масс. %: Al–3,87Cu) при температуре отжига 200 °С, что свидетельствует о дополнительном упрочнении сплавов системы Al–Cu–Hf вторичными триалюминиды гафния.

Известно, что в сплавах системы Al–Cu–Sc происходит образование w -фазы, препятствующей процессу дисперсионного упрочнения. Для изучения воздействия добавок Hf на сдерживание формирования w -фазы в сплавах системы Al–Cu–Sc–Hf, было выполнено сравнение кривых твердости сплава Al–1,83Cu–0,13Sc со сплавом № 10 (ат. %: Al–1,95Cu–0,05Sc–0,04Hf) и близким к нему по содержанию Cu и Hf сплавом № 3 (ат. %: Al–1,80Cu–0,05Hf). Результаты приведены на рисунке 8 для температуры отжига 200 °С.

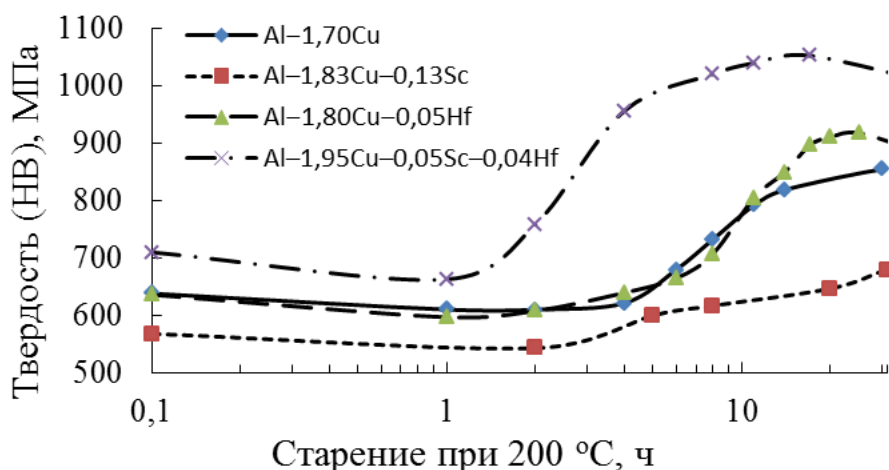


Рисунок 8 – Сравнение кривых твердости сплавов систем Al–Cu, Al–Cu–Sc, Al–Cu–Hf и Al–Cu–Sc–Hf (старение при 200 °С)

Можно видеть, что твердость сплава системы Al–Cu–Sc на 80-175 МПа ниже твердости сплава системы Al–Cu при примерно одинаковой концентрации Cu во всем временном интервале изотермического отжига. Дополнительное легирование сплавов системы Al–Cu–Sc гафнием приводит к сдерживанию формирования w -фазы и усиливает процесс дисперсионного упрочнения за счет формирования комплексных вторичных интерметаллидов с кубической решеткой. При этом твердость повышается на 150-400 МПа (в зависимости от времени старения).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Расчетными методами найдены концентрационные зависимости стандартных энтальпий образования соединений и энтальпий смешения для систем Al–Y, Al–Ti, Al–Zr и Al–Hf во всей области составов. На основе данных термодинамического моделирования и теории изоморфизма установлены

возможность и закономерности изоморфного замещения скандия в триалюминиде $Al_3(Sc_xPM_{1-x})$ титаном и гафнием.

2. Выявлена зависимость структурного типа алюминидов, формирующихся в сплавах $Al-Sc-Ti$, $Al-Sc-Hf$, $Al-Ti-Hf$, от степени перегрева их расплавов над температурами ликвидуса. Определено, что при быстрой кристаллизации перегретых расплавов, в данных системах происходит формирование комплексных интерметаллидов с кубической решеткой структурного типа $L1_2$ состава $Al_3(Sc_xTi_{1-x})$, $Al_3(Sc_xHf_{1-x})$, $Al_3(Ti_xHf_{1-x})$, соответственно.

3. Установлена возможность формирования метастабильных первичных алюминидов с кубической решеткой в сплавах системы $Al-Cu-Hf$, а также в заэвтектических (по меди) сплавах $Al-Cu-Ti$. Показано, что добавки гафния, по сравнению с титаном, более предпочтительны в качестве потенциальных центров кристаллизации.

4. Определены значения критических концентраций (C_0) переходных элементов в системах $Al-Ti$, $Al-Zr$, $Al-Hf$, минимально необходимых для формирования вторичных упрочняющих интерметаллидов с кубической решеткой структурного типа $L1_2$. Показано, что высокие значения C_0 препятствуют зародышеобразованию в системе $Al-Ti$ (при температурах 150 и 200 °C). Зарождение вторичных интерметаллидов со структурой $L1_2$ наиболее вероятно в сплавах алюминия с Zr или с Hf.

5. Установлено, что легирование сплавов системы $Al-Cu$ скандием и/или гафнием приводит к существенному увеличению физико-механических характеристик сплавов. Показано, что комплексная добавка ($Sc+Hf$) приводит к сдерживанию формирования разупрочняющей w -фазы и усиливает процесс дисперсионного упрочнения за счет формирования комплексных вторичных интерметаллидов. Максимальная твердость синтезированных сплавов системы $Al-Cu-Sc-Hf$ до 30% выше по сравнению со сплавами $Al-Cu$ без добавок.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы. Для дальнейшего развития данного направления исследований требуется изучение термодинамических свойств трехкомпонентных систем $Al-PM_1-PM_2$. С целью повышения объемной доли термически стабильных интерметаллических соединений необходим тщательный подбор соотношений переходных элементов. Это позволит получить новые перспективные алюминиевые сплавы с высокими эксплуатационными характеристиками.

Цитируемая литература:

1. Shubin, A.B. Problem of the thermodynamic properties of liquid aluminum alloys with scandium / A.B. Shubin, K.Yu. Shunyaev, T.V. Kulikova // Russian Metallurgy (Metally). – 2008. – V. 2008. – № 5. – P. 364-369.
2. Norman, A.F. The solidification behavior of dilute aluminium–scandium alloys / A.F. Norman, P.B. Prangnell, R.S. McEwen // Acta Materialia. – 1998. – V. 46. – №16. – P. 5715-5732.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

В научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Гилев, И.О. Термодинамические свойства расплавов бинарной системы Al–Y / И.О. Гилев, А.Б. Шубин, П.В. Котенков // *Расплавы*. – 2021. – № 5. – С. 469-481.

2. Gilev, I.O. Thermodynamic characteristics of binary Al–Hf melts / I.O. Gilev, A.B. Shubin, P.V. Kotenkov // *Russian Metallurgy*. – 2021. – V. 2021. – P. 919-923.

3. Popova, E.A. Manifestation of isomorphism in the formation of aluminides in Al alloys with two transition metals / E.A. Popova, P.V. Kotenkov, I.O. Gilev // *Inorganic Materials*. – 2021. – V. 57. – P. 241-248.

4. Popova, E.A. Formation of metastable aluminides in alloys of Al–Hf–Sc (Ti) systems / E.A. Popova, P.V. Kotenkov, I.O. Gilev // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2020. – V. 61. – P. 782-786.

5. Popova, E. Formation of metastable aluminides in Al–Sc–Ti (Zr, Hf) cast alloys / E. Popova, P. Kotenkov, A. Shubin, I. Gilev // *Metals and Materials International*. – 2020. – V. 26. – P. 1515-1523.

6. Popova, E.A. Effect of Temperature on the formation of stable and metastable aluminide phases in Al–Zr–Nb alloys / E. A. Popova, P. V. Kotenkov, I.O. Gilev, S.Yu. Melchakov, A.B. Shubin // *Russian Journal of Non-ferrous Metals*. – 2020. – V. 61. – P. 319-324.

7. Котенков, П.В. Влияние малых добавок Ti и Zr на структуру и свойства сплава Al–4%Cu / П.В. Котенков, Э.А. Попова, И.О. Гилев // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2019. – Т. 21. – № 1. – С. 23-28.

8. Kotenkov, P. Formation of stable and metastable aluminides in Al–Zr–Ti, Al–Ti–Nb alloys / P. Kotenkov, E. Popova, I. Gilev // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – V. 2015. – P. 0200461-0200464.

В других изданиях:

9. Гилёв, И.О. Влияние добавок Ti и Zr на структуру и механические свойства сплава Al–4%Cu / И.О. Гилёв, П.В. Котенков, Ю.В. Концевой, А.Б. Шубин // Тезисы докладов VIII международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2021», 17-21 мая, 2021 г. – Россия, Екатеринбург. – С.773-775.

10. Котенков, П.В. Модифицирование алюминиево-кремниевых сплавов малыми добавками переходных металлов / П.В. Котенков, И.О. Гилев, Э.А. Попова, А.Б. Шубин // Тезисы докладов VIII международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2021», 17-21 мая, 2021 г. – Россия, Екатеринбург. – С. 809-810.

11. Гилёв, И.О. Влияние титана и циркония на структуру и свойства алюминиевого сплава Al–4%Cu / И.О. Гилёв, П.В. Котенков, Ю.В. Концевой, А.Б. Шубин // Тезисы докладов VII международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020», 18-22 мая, 2020 г. – Россия, Екатеринбург. – С. 755-756.

12. Котенков, П.В. Формирование сложных алюминидов в системе Al–Cu–Ti–Hf / П.В. Котенков, И.О. Гилёв, Э.А. Попова, А.С. Быков, А.Б. Шубин // Тезисы докладов VII международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020», 18-22 мая, 2020 г. – Россия, Екатеринбург. – С. 778-779.
13. Котенков, П.В. Влияние меди на формирование алюминидов Al₃Hf в системе Al–Cu–Hf / П.В. Котенков, Э.А. Попова, И.О. Гилев // Тезисы докладов VI международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019», 20-24 мая, 2019 г. – Россия, Екатеринбург. – С.720-721.
14. Котенков, П.В.. Влияние титана и иттрия на структуру и свойства алюминиево-кремниевых сплавов / П.В. Котенков, Э.А. Попова, И.О. Гилев, И.Э. Игнатъев // Материалы Двадцать пятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных «ВНКСФ-25», 19-26 апреля 2019 г. – Россия, Севастополь. – С. 422-424.
15. Котенков, П.В. Влияние циркония и титана на рекристаллизацию алюминиевого сплава Al–Cu / П.В. Котенков, Э.А. Попова, И.О. Гилев, Ю.В. Концевой // Тезисы докладов VI международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019», 20-24 мая, 2019 г. – Россия, Екатеринбург. – С. 694-695.
16. Шубин, А.Б. Взаимодействие скандия с алюминием, медью и свинцом: структура и свойства мультифазных сплавов / Шубин А.Б., Бодрова Л.Е., Котенков П.В., Гилёв И.О // Сборник тезисов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии в 6 томах, 9-13 сентября, 2019. – Россия, Санкт-Петербург. – С. 132-137.
17. Gilev, I. Precipitation evolution in ternary Al–Zr–Ti and Al–Ti–Nb alloys / I. Gilev // Abstract book of the Russian-German Travelling Seminar 2018 «Nanomaterials and large-scale research centers», 19-30 September, 2018. – Germany, Munich. – P. 4.
18. Popova, E.A. Formation of metastable aluminides in Al–Hf–Sc (Ti) alloys / E.A. Popova, P.V. Kotenkov, I.O. Gilev // Book of Abstracts of the 16th IUPAC High Temperature Material Chemistry Conference «НТМС-XVI», 2-6 July, 2018. – Russia, Yekaterinburg. – С. 186.
19. Гилёв, И.О. Влияние малых добавок Ti и Zr на структуру и свойства сплава Al–4%Cu / И.О. Гилёв, П.В. Котенков, Э.А. Попова // Сборник тезисов докладов XI Всероссийской школы-конференции молодых учёных «КоМУ-2018», 15-19 октября, 2018. – Россия, Ижевск. – С. 29-31.
20. Котенков, П.В. Влияние малых добавок переходных металлов на механические свойства чистого алюминия / П.В. Котенков, А.В. Долматов, И.О. Гилёв, Р.М. Галлямов, Э.А. Попова // Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Современные достижения в области металловедения, технологий литья, деформации, термической обработки и антикоррозионной защиты легких сплавов», 12 октября, 2017. – Россия, Москва. – С. 22-27.

