

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Летягин Николай Владимирович

Влияние дополнительного легирования (La, Cu, Mn) на структуру, технологичность и механические свойства композиционных алюмокальциевых сплавов

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор Белов Николай Александрович

Москва – 2021

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Развитие алюминиевого рынка автомобилестроительного литья и профиля (при прогнозируемом бурном развитии индустрии электромобилей и ужесточение экологических требований), литых алюминиевых изделий для машиностроительных отраслей, строительных полуфабрикатов с современными покрытиями, рынка высокотехнологичных производств (гибридные соединения, гибридные технологии) имеет перспективы развития как с точки зрения импортозамещения, так и инноваций, которые обеспечат экономические показатели (за счет использования вторичного алюминиевого сырья) и конкурентоспособный технологический уровень производства изделий из новых или модернизированных сплавов.

Однако существующие алюминиевые сплавы были созданы в большинстве своем во второй половине прошлого века, и в настоящее время в значительной мере исчерпали ресурсы повышения базовых эксплуатационных (мех. свойства, пластичность, жаропрочность, коррозионная стойкость) и технологических характеристик (требуют проведения модифицирования структуры, продолжительной операции термообработки, демонстрируют низкую технологичность в процессе гибридизации технологий). Данные ограничения требуют, как модернизации имеющихся сплавов, так и перехода к новым системам легирования.

Одним из направлений решения данных проблем является создание алюминиевых сплавов со структурой композиционного материала (КМ) при высокой дисперсности упрочняющих фаз, а также их равномерном распределении. Последние несколько десятилетий, для получения алюминиевых КМ используются специальные технологии, такие как введение упрочнителя в твердом виде, сверхбыстрая кристаллизация (RS/PM технология), напыление, пропитка расплавом преформы, замешивание наночастиц в расплав и др. Однако высокая стоимость таких технологий, а также их низкая эффективность с точки зрения достижения повышенного комплекса свойств исключают их широкое применение в будущем.

Как показали ряд исследований, альтернативным подходом к получению структуры КМ в алюминиевых сплавах с использованием простых технологических процессов (плавки и литья на стандартном промышленном оборудовании) является переход к новым системам легирования, в которых определяющая роль отводится малорастворимым в алюминии добавкам (Ca, Ni, PЗМ), образующим с алюминием диаграмму эвтектического типа. Среди последних наибольшую перспективность

представляет кальций с точки зрения характеристик образуемой с алюминием эвтектической структуры и стоимостных характеристик. Следует отметить, что в процессе кристаллизации сплавов системы Al-Ca формируется ультратонкая эвтектика с высокой объемной долей вторых фаз (более 15 об. %), обладающих пониженной плотностью (фаза $\text{Al}_4\text{Ca} \sim 2,4 \text{ г/см}^3$, тогда как плотность фаз типа $\text{Al}_{11}\text{PЗМ}_3$ составляет $\sim 4 \text{ г/см}^3$), для которой характерны высокая технологичность при плавке, литье, обработке давлением, а также прогнозируемая технологичность в развивающейся области аддитивных технологий. Достижение такой технологичности и свойств новых алюмоматричных сплавов позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов в технологиях гибридного формообразования, где основной идеей является соединение металлургических, аддитивных и субтрактивных технологий с целью создания топологически оптимизированных металлических изделий сложной геометрии (концепция бионического дизайна), обладающих минимальным весом при повышенных прочностных характеристиках и уникальным сочетанием физико-механических свойств, недостижимых при условии сольного использования традиционных металлургических технологий.

В настоящей работе рассматривается вопрос влияния дополнительного легирования, такими элементами как La, Cu, Mn при одиночном или комплексном введении на фазовый состав, эксплуатационные свойства, технологичность новой группы алюмокальциевых композиционных сплавов. Обоснование выбора данных легирующих элементов отвечает задачам расширения научной базы данных о влиянии различных легирующих элементов на сплавы системы Al-Ca, где помимо изученного влияния традиционных примесных элементов Fe, Si, вопросов целесообразности использования дорогостоящих эвтектикообразующих элементов Ni, PЗМ, актуальными будут являться наиболее доступные компоненты Cu, Mn, являющиеся частью химического состава вторичного алюминиевого сырья и оказывающие комплексное влияние на механизмы упрочнения алюминиевых сплавов.

Прикладная значимость данной разработки будет определяться масштабами мегаполисов, где окружающая среда требует перехода к прочностным алюминиевым конструкциям строительного, декоративного, функционального назначения (входные группы, фасадные, светопрозрачные конструкции и т.д), транспортная политика направлена на обеспечение экологических норм с осуществлением поэтапной замены общественного и корпоративного транспорта на экологически дружелюбные модели, научная среда обеспечивает развитие высокотехнологичных сплавов, а промышленные предприятия ориентированы на вовлечение в производство повышенной доли вторичного алюминиевого сырья.

Учитывая вышесказанное, проведенные в настоящей работе исследования расширят научную базу разработки высокотехнологичных композиционных сплавов на основе системы Al-Ca. Используемые подходы анализа и оптимизации фазового состава позволят достичь оптимального сочетания эксплуатационных и технологических свойств и как следствие обеспечат превосходство экономических показателей производства изделий из новых сплавов в сравнении с промышленными конкурентами.

Цель работы:

Исследование структуры и фазового состава сплавов на базе системы Al-Ca, дополнительно легированных La, Cu, Mn, в процессе кристаллизации и последующей термомеханической обработки с целью разработки новых высокотехнологичных сплавов, предназначенных для получения изделий комбинированными методами, включающими литье, обработку давлением и селективное лазерное плавление.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

1. С использованием расчетно-экспериментальных методов провести анализ структуры и фазового состава сплавов систем Al-Ca-La, Al-Ca-Cu, Al-Ca-Mn в условиях равновесной и неравновесной кристаллизации.
2. Анализ эволюции структуры характерных сплавов изучаемых систем в процессе литья, термомеханической обработки и селективного лазерного плавления.
3. Анализ распределения легирующих элементов между различными структурными составляющими и оценка их влияния на технологические и физико-механические свойства сплавов.
4. Обосновать составы литейных сплавов, обладающих пределом текучести не менее 150 МПа в литом состоянии без необходимости проведения операций гомогенизации, закалки и старения.
5. Обосновать составы деформируемых сплавов, обладающих пределом текучести не менее 200 МПа после цикла термомеханической обработки, включающей операции гомогенизации исходных слитков, обработки на твердый раствор и старения полученных деформированных полуфабрикатов.
6. Оценить возможность производства новых сплавов с использованием вторичного алюминиевого сырья.
7. Сравнительный анализ физико-механических и технологических свойств новых перспективных сплавов, полученных в том числе с привлечением ломов и отходов алюминиевого производства, с марочными сплавами.

Научная новизна

1. Предложено строение тройных диаграмм системы Al-Ca-La, Al-Ca-Cu, Al-Ca-Mn в области алюминиевого угла, где выявлена значительная растворимость лантана и меди в соединении Al_4Ca , ведущая к сложным процессам атомной перестройки и изменению физико-механических свойств интерметаллического соединения. Установлены фазовые превращения, проведено количественное описание состава и свойств впервые выявленных эвтектических фаз $Al_{10}CaMn_2$, $Al_{10}CaCu_2$.

2. На примере четверных сплавов системы Al-3Ca-La(Cu)-1,5Mn показано, что они демонстрируют литейные свойства, сравнимые с наиболее технологичными литейными марками алюминиевых сплавов системы Al-Si.

3. На примере четверных сплавов системы Al-3Ca-La(Cu)-1,5Mn показано, что коррозионная стойкость сплавов в литом состоянии превосходит традиционные марочные сплавы системы Al-Si, но легирование лантаном и медью способствует развитию межкристаллитной коррозии по сравнению с базовым сплавом системы Al-Ca-Mn.

4. На примере заэвтектических сплавов системы Al-Ca-La-Mn показана возможность получения термостабильной (до 400 °C) квазиэвтектической структуры, содержащей более 25 об. % наноразмерных алюминидных фаз по технологии селективного лазерного плавления.

5. На примере модельных сплавов системы Al-3Ca-La(Cu)-1,5Mn показано, что компактная морфология интерметаллидных фаз $Al_4(Ca,La)$, $(Al,Cu)_4Ca$, $Al_{10}CaMn_2$ способствует получению качественных деформированных полуфабрикатов со степенью обжатия более 90%.

6. На примере сплавов системы Al-3Ca-Cu-Mn-Fe-Si показана возможность получения литейных и деформируемых алюминиевых сплавов, выплавляемых на основе вторичного алюминиевого сырья (в т.ч. алюминиевого баночного лома).

Практическая значимость

1. Предложены составы высокотехнологичных литейных алюминиевых сплавов системы Al-3Ca-Cu-Mn-Fe-Si, выплавляемых на основе вторичного сырья, не требующих термообработки и обладающих пределом текучести более 150 МПа при пластичности 6-8 % после гравитационного литья в кокиль (Патент РФ 2741874).

2. Предложены составы сплавов на основе систем Al-Ca-La-Mn, Al-Ca-Cu-Mn, Al-Ca-Cu-Mn-Fe-Si и технология их термомеханической обработки, позволяющая получать в листах и сортовом прокате предел текучести выше 200 МПа при пластичности до 15 % без использования закалки и старения.

3. Предложены составы заэвтектических алюмокальциевых сплавов системы Al-Ca-La-Mn содержащих в структуре не менее 25 об. % вторых фаз и демонстрирующие получение высоких показателей микротвердости в пределах 150 HV при сохранении термостойкости до 400 °С в процессе получения изделий по методу селективного лазерного плавления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90031 «Обоснование структуры и фазового состава литейных алюминиево-кальциевых сплавов, выплавляемых на основе вторичного сырья», РНФ № 18-79-00345 «Создание научных принципов конструирования новых наноструктурированных металломатричных композиционных материалов на основе алюминия, с высокой долей алюминидов Al(Ti, Ca, Ni, Ce(La), Zr)».

Положения, выносимые на защиту

1. Характер равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов систем Al-Ca-La, Al-Ca-Cu и Al-Ca-Mn, фазовый состав сплавов и морфология образующихся структурных составляющих.

2. Эволюция структуры сплавов системы Al-Ca-La-Mn, Al-Ca-Cu-Mn в процессе литья, термдеформационной обработки и селективного лазерного плавления.

3. Характер распределения элементов между структурными составляющими сплава и их влияние на технологичность и физико-механические свойства.

4. Обоснование выбора составов литейных сплавов, демонстрирующих предел текучести более 150 МПа без использования операций гомогенизации и закалки.

5. Обоснование выбора составов алюмокальциевых сплавов для нужд селективного лазерного плавления, обладающих сбалансированным набором прочностных свойств и термостойкости в выращенном состоянии.

6. Обоснование выбора составов деформируемых сплавов, обладающих пределом текучести не менее 200 МПа после цикла термдеформационной обработки, исключаящей операции гомогенизации исходных слитков, обработки на твердый раствор и старения полученных деформированных полуфабрикатов.

Апробация работы

Работа отмечена дипломом в конкурсе «Молодые ученые» в рамках XXIV международной промышленной выставки «Металл-экспо», 2018; по результатам работы выигран конкурс У.М.Н.И.К. «Фонд содействия инновациям», 2019 г, г. Москва, НИТУ «МИСиС», получен грант РФФИ в рамках конкурса «Аспиранты», 2019 г, а также

выигран «Всероссийский инженерный конкурс» в секции «Технологии материалов», 2019 г, г. Симферополь, КФУ им. В.И. Вернадского.

Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях: XVII, XVIII, XIX Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования», 2019, 2020, 2021 Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский горный университет; Международная научно-техническая конференция «Инновационные технологии в литейном производстве», 2019 Москва, МГТУ им. Баумана; Der 70. BHT-FREIBERGER UNIVERSITÄTSFORUM, 2019, Германия, Фрайбергская горная академия; Всероссийская школа – конференция с международным участием «Аддитивные технологии в цифровом производстве. Металлы, сплавы, композиты», 2019, г. Москва, НИТУ «МИСиС»;

Публикации

По результатам исследований опубликовано 13 научных статей в изданиях, входящих в базы данных Web of Science (Core Collection)/Scopus.

Достоверность научных результатов

О надежности результатов свидетельствует повторяемость результатов, высокая оценка представленных данных на многочисленных профильных конференциях, а также публикации в журналах, входящих в первый и второй квартиль Web of Science (Core Collection)/Scopus. Все испытания проводились согласно рекомендациям действующих ГОСТов. Текст диссертации и автореферата проверен на отсутствие плагиата с помощью программы "Антиплагиат" (<http://antiplagiat.ru>).

Личный вклад автора

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и авторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, а также списка литературы из 130 источников. Работа изложена на 115 страницах, содержит 63 рисунка и 29 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен обзор основных промышленных «среднепрочных» литейных и деформированных алюминиевых сплавов с описанием присущих им эксплуатационных и технологических проблем. Показаны современные методы решения данных проблем, среди которых наиболее актуальным является переход к новым системам легирования на основе малорастворимых в алюминии добавок эвтектического типа (Ca, Ni, PЗМ). Исходя из явных преимуществ сплавов системы Al-Ca дана характеристика изученных многокомпонентных систем легирования, включающих такие элементы как Fe, Si, Ni, Ce, Mg, Zn, Zr, Sc с выявленной технологичностью сплавов в процессе литья и термомодеформационной обработки.

Анализ литературы позволил предположить возможность дальнейшего изучения сплавов системы Al-Ca с не менее перспективными, но не изученными легирующими элементами La, Cu, Mn оказывающими комплексное влияние на алюминиевые сплавы, среди которых особую актуальность занимают Cu и Mn, являясь распространенными компонентами вторичного алюминиевого сырья.

Во второй главе приведены основные способы подготовки объектов исследований в различных технологических состояниях и методы их исследований, применяемых в текущей работе.

Выплавку сплавов осуществляли в печах сопротивления Nabertherm K 4/13 и GRAPHICARBO с использованием в качестве шихтовых материалов как чистых металлов, так и лигатур. В качестве основы применяли алюминий марок А99 и А7 (ГОСТ 11069-2001).

Образцы получали гравитационным литьем в постоянные формы (графитовые и металлические). Литьем в графитовые формы получали плоские и цилиндрические слитки следующих типоразмеров: 10x20x180 мм, 10x40x180мм, ø40x280 мм с целью проведения структурных исследований диаграммных сплавов, исследования технологичности сплавов в процессе получения листового проката и технологичности получения калиброванных прутков по методу радиально-сдвиговой прокатки. Литьем в металлический кокиль получали отдельно отлитые образцы по ГОСТ 1583-93 для оценки механических свойств сплавов в процессе одноосных испытаний на растяжение. Качественную оценку литейные свойства сплавов оценивали по склонности к образованию горячих трещин и литейной усадки. Химический состав отливок, полученных с каждой плавки, контролировался путем микрорентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3 SBH.

Деформированные полуфабрикаты получали горячей продольной прокаткой слитков 10x40x180 мм при 400 °С на стане ДУО210 по схеме 10 мм→7,7 мм→6,0 мм→4,5 мм→3 мм→2 мм в 5-6 проходов с общей степенью обжатия не менее 80 % и обжатием за проход ~25% (или до появления трещин). После отжига при 400 °С горячекатаные листы подвергали либо дальнейшей горячей прокатке до толщины 1 и 0,5 мм, либо холодной прокатке на вальцах LM120 по схеме 2мм→1,6мм→1,3мм→1,0мм→0,7мм→0,5мм. Цилиндрические слитки диаметром 40 мм подвергали радиально-сдвиговой прокатке по схеме $\varnothing 40 \rightarrow \varnothing 31 \rightarrow \varnothing 24 \rightarrow \varnothing 17 \rightarrow \varnothing 14$ мм на стане РСП 14-40.

Термическую обработку проводили в муфельных печах SNOL 8,2/1100 или сушильном шкафу СНОЛ 3,5.5.3,5. Режим отжига деформированных полуфабрикатов составлял 200-400 °С с выдержкой до 12 часов.

Образцы для анализа микроструктуры готовили методами механической полировки на установке ATM Saphir360. Микроструктуру изучали на световом микроскопе Axio Observer D1m Carl Zeiss. Подробные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3 SBH, укомплектованном приставкой-микроанализатором INCA Energy 15013 X-act. Тонкую структуру изучали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM2100. Фазовый состав сплавов был тщательно проанализирован с помощью рентгенофазового анализа (РФА).

Устойчивость сплавов к коррозии определялась по ГОСТ 9.021-74. В процессе экспериментов оценивалась потеря массы литых образцов после выдержки в коррозионной среде, а также глубина проникновения межкристаллитной коррозии.

Твердость по Виккерсу определяли на установке DUROLINE MH-6 (нагрузка 1 Н, время выдержки 10 с).

Механические испытания на одноосное растяжение при комнатной температуре проводились на универсальной испытательной машине модели Zwick/Roll Z250.

В третьей главе приведены результаты расчетно-экспериментального исследования фазового состава модельных сплавов систем Al-Ca-La, Al-Ca-Cu и Al-Ca-Mn.

Система Al-Ca-La. Фазовый состав экспериментальных сплавов был тщательно проанализирован с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и микрорентгеноспектрального анализ (МРСА). Как и предсказывали расчеты в программном обеспечении Thermo-Calc (база данных TTAL5), две фазы (Al_4Ca и $Al_{11}La_3$) могут находиться в равновесии с твердым раствором алюминия (Al). Однако их химический

состав и структура решетки могут существенно изменяться в зависимости от состава сплавов.

Экспериментальные результаты (рис.1) свидетельствуют о значительной взаимной растворимости соединений $Al_{11}La_3$ и Al_4Ca , которая оказывает существенное влияние на механические свойства интерметаллических соединений, что связано со сложными процессами атомной перестройки и взаимодействия (табл. 1). Так согласно данным РФА, увеличение концентрации La в соединении Al_4Ca приводит к заметным изменениям параметра с-решетки, увеличению плотности соединения при значительном снижении микротвердости.

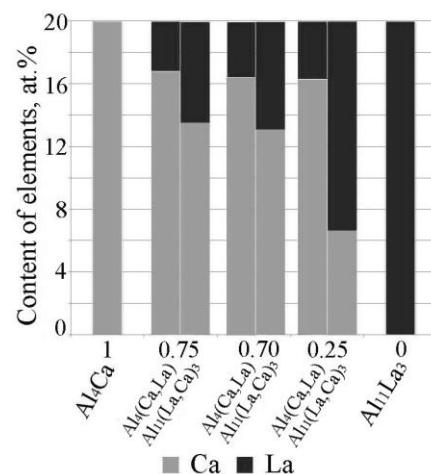


Рис. 1 – Содержание кальция и лантана в фазах $Al_4(Ca,La)$ и $Al_{11}(La,Ca)_3$ для тройных сплавов системы Al-Ca-La полученных переплавом двойных сплавов $Al_{14}Ca$ и $Al_{14}La$ в соотношении: 1, 0.75, 0.7, 0.25, 0

Табл. 1 – Данные РФА и МРСА по составу обнаруженных фаз, параметров решетки, плотности и твердости интерметаллидов сплавов системы Al-Ca-La

Фаза	Обозначение Пирсона	Химический состав, ат. %		Параметры решетки, Å			Плотность, г/см ³	Микротвердость, HV
		Ca	La	a	b	c		
$Al_4(Ca,La)$	tI10	20	-	4.37	-	11.28	2.29	178
		16.8	3.2	4.37	-	11.19	2.58	157
		16.3	3.7	4.37	-	11.13	2.59	152
$Al_{11}(La,Ca)_3$	oI28	-	20.5	4.43	13.16	10.13	3.94	404
		6.45	13.55	4.42	13.06	10.15	3.42	391
		13.1	6.9	4.34	13.07	10.35	2.92	350
		13.5	6.5	-	-	-	-	330

Таким образом, исходя из экспериментальных данных, была предложена проекция поверхности ликвидус в тройной системе Al-Ca-La (рис. 2а), где две фазы ($Al_4(Ca,La)$ и $Al_{11}(La,Ca)_3$) находятся в равновесии с (Al).

Соответственно, ожидаемое распределение фазовых областей в твердом состоянии показано на рис. 2б. Как видно, основная часть диаграммы состоит из двух двухфазных областей $Al+Al_4(Ca,La)$ и $Al+Al_{11}(La,Ca)_3$ и одной трехфазной области

$\text{Al}+\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})+\text{Al}_{11}(\text{La},\text{Ca})_3$. Из-за значительной взаимной растворимости соединений $\text{Al}_{11}(\text{La},\text{Ca})_3$ и $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})$ трехфазная область достаточно узкая, и поэтому затвердевание подавляющего большинства доэвтектических сплавов происходит в обход инвариантного эвтектического превращения.

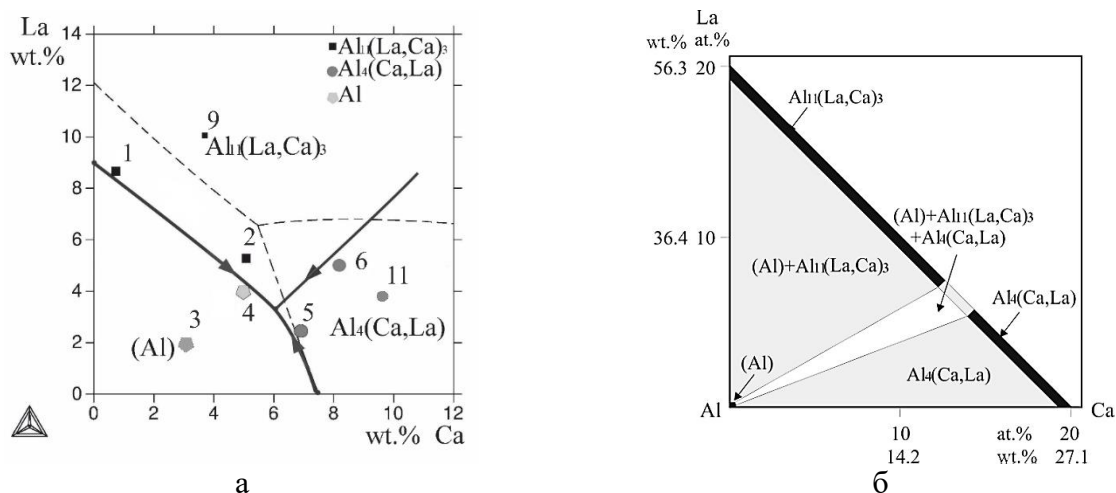


Рис. 2 – Фазовая диаграмма системы Al-Ca-La: проекция линии ликвидус (а); проекция линий солидус (б). Пунктирная линия на рис. 2а показывает расчетную проекцию линии ликвидус в программном обеспечении Thermo-Calc

Микроструктурный анализ показал, что сплавы из области первичной кристаллизации алюминиевого твердого раствора наиболее перспективны. В частности, сплав $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}$ с умеренным содержанием Ca и La имеет доэвтектическую структуру, состоящую из ультрадисперсной двойной эвтектики и первичных кристаллов (Al) (рис. 3а). Расчетная доля эвтектических интерметаллидов $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{La})$ в микроструктуре сплава составляет около 15 об. %. ПЭМ-анализ сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}$ (рис. 3б) показал, что эвтектические частицы слегка удлинены и имеют размер около 50-100 нм в поперечном направлении и около 100-400 нм в продольном.

Система Al-Ca-Cu.

При исследовании сплавов была выявлена высокая активность меди по отношению к кальциевым интерметаллидам. Что выражается в существенном увеличении ее доли в кристаллах фазы Al_4Ca при повышении концентрации меди в

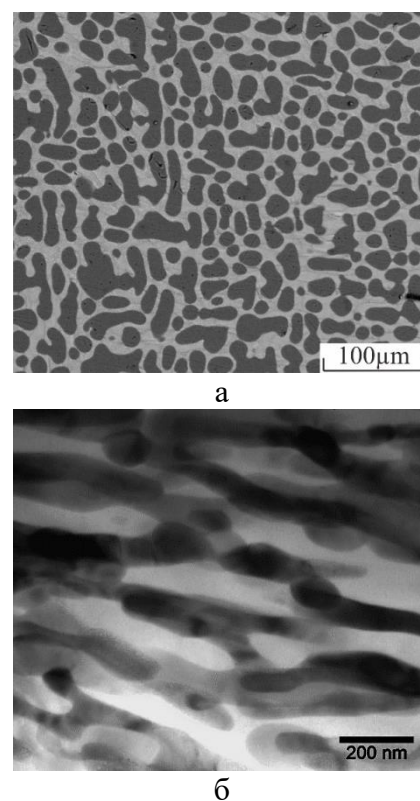


Рис. 3 – Литая структура сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}$: СЭМ (а); ПЭМ (темнопольное изображение) (б)

сплаве. При этом концентрация кальция в соединении Al_4Ca практически не изменяется и остается на уровне ~ 20 ат. % (табл. 2). Такая фаза может быть описана формулой $(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$.

Данные РФА показывают, что увеличение концентрации Cu в соединении Al_4Ca приводит к заметным изменениям его параметров решетки и увеличению микротвердости соединения Al_4Ca . Растворение 3,4 ат. % меди повышает микротвердость с 212 до 324 HV, а максимальная выявленная растворимость меди в соединении составляет 6,8 ат. %.

Табл. 2 – Данные МРСА и РФА по составу обнаруженных фаз, параметров решетки и твердости интерметаллидов сплавов системы Al-Ca-Cu

Состав сплава, масс. %	Фаза	Обозначение Пирсона	Химический состав, ат. %			Параметры решетки, Å			Микротвердость, HV
			Al	Ca	Cu	a	b	c	
Al_9Ca	Al_4Ca	t110	80,2	19,8	-	4,37	-	11,28	212
$\text{Al}_{7,8}\text{Ca}_{1,4}\text{Cu}$	$(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$		78,4	19,5	2,1	-	-	-	288
$\text{Al}_{6,75}\text{Ca}_{2,35}\text{Cu}$	$(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$		77,2	19,4	3,4	-	-	-	324
$\text{Al}_{5,55}\text{Ca}_{3,65}\text{Cu}$	$(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$		74,4	19,2	6,4	4,24		11,35	-
$\text{Al}_{4,6}\text{Ca}_{4,65}\text{Cu}$	$(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$		74,1	19,1	6,8	4,23	-	11,37	-

Общий вид диаграммы и микроструктуры сплавов из области алюминиевого твердого раствора представлены на рис. 4. Исходя из предложенной диаграммы системы Al-Ca-Cu в области алюминиевого угла видно, что в равновесии с алюминиевым твердым раствором могут находиться 2 типа эвтектических интерметаллидов. По данным МРСА помимо соединения $(\text{Al,Cu})_4\text{Ca}$ обнаруживается ранее неизвестное тройное соединение соответствующее формуле $\text{Al}_{10}\text{Cu}_2\text{Ca}$.

Сплав с малым количеством Cu (~ 1 масс. %) образует ультрадисперсную доэвтектическую структуру (рис. 4в), существенно отличающуюся по размерам в сравнении со структурой двойного алюмокальциевого сплава (рис. 4б). Согласно карте распределения элементов, кальций полностью находится в соединениях, образуемых им интерметаллидов, в то время как медь распределена как в эвтектических компонентах, так и в твердом алюминиевом растворе.

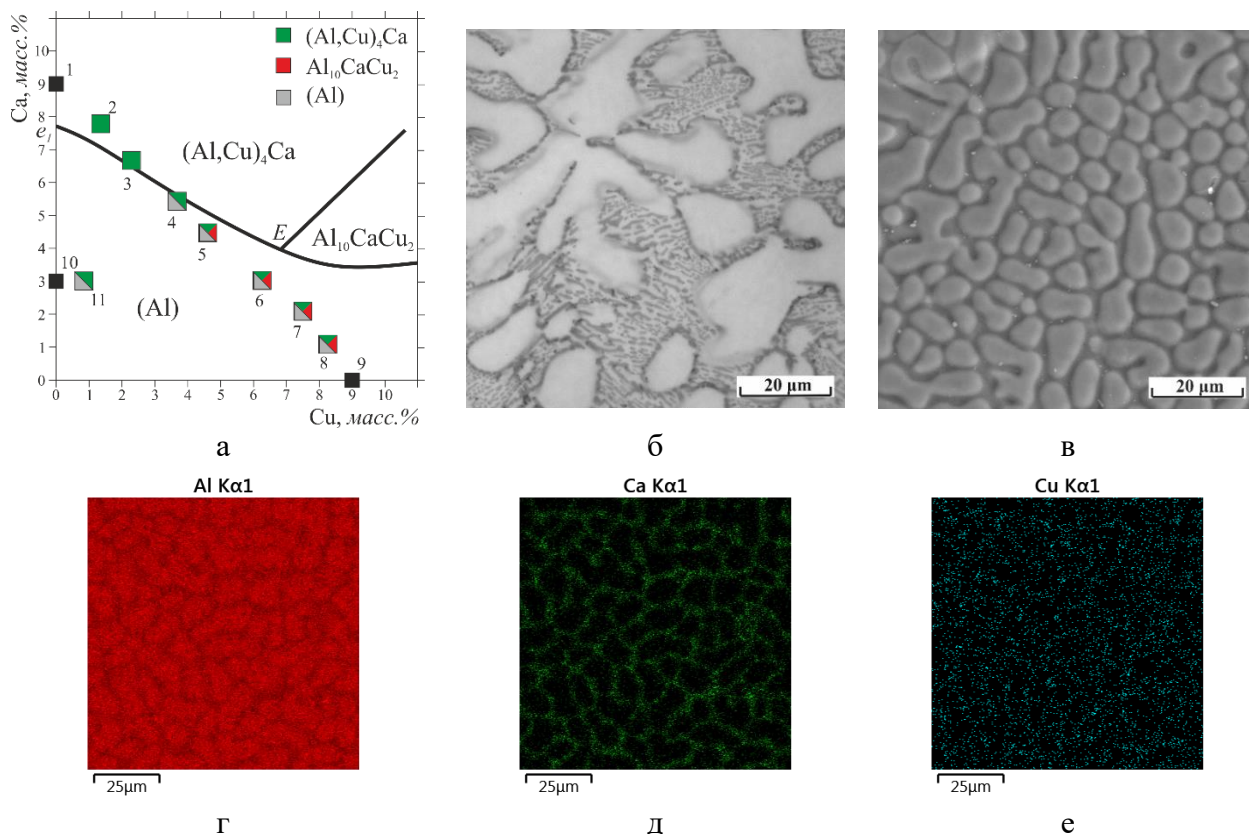


Рис. 4 – Проекция линии ликвидус фазовой диаграммы системы Al-Ca-Cu (а); Литая структура сплавов Al_3Ca (б), Al_3Ca_1Cu (в); карты распределения элементов (МРСА): Al, Ca и Cu (г, д, е)

Система Al-Ca-Mn. Анализ тройной системы Al-Ca-Mn выявил, что марганец, также, как и медь в вышерассмотренной системе может входить в состав тройной эвтектики с образованием нового соединения $Al_{10}Mn_2Ca$. Данные РФА показывают, что соединение имеет структурный тип tP52/2 с параметрами решетки а - 12,851 Å, с - 5,140 Å.

Общий вид диаграммы и микроструктуры подтверждающие фазовый состав областей показаны на рис. 5.

Количественные результаты МРСА состава эвтектики и твердого раствора (Al) выявляют, что наличие тройного соединений существенно снижает растворимость марганца в твердом растворе (Al), препятствуя достижению эффекта от твердорастворного упрочнения. Однако дисперсное строение эвтектических интерметаллидов данного соединения способно

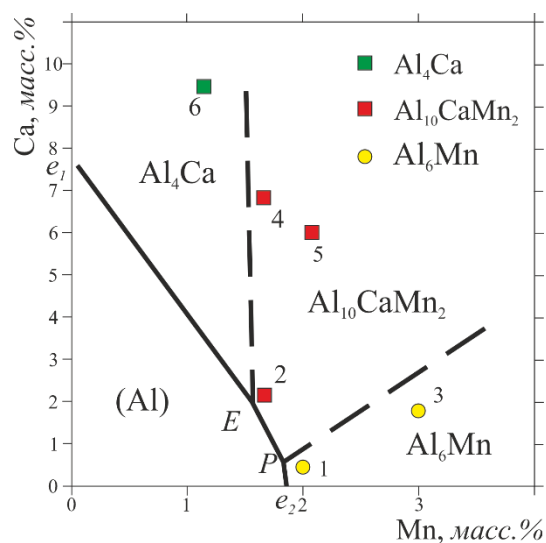


Рис. 5 – Проекция линии ликвидус фазовой диаграммы системы Al-Ca-Cu

обеспечить упрочнение сплава по механизму Орована.

В четвертой главе исходя из результатов анализа фазового состава сплавов тройных систем были предложены перспективные композиции сплавов системы Al-Ca-La-Mn, Al-Ca-Cu-Mn, позволяющие достигать упрочнения сплавов как за счет образуемых интерметаллидов, так и путем твердорастворного упрочнения алюминия в процессе литья. Были рассмотрены структура и свойства сплавов в литом состоянии и оценена их технологичность в процессе литья.

Формирование структуры сплавов на основе систем Al-Ca-La-Mn, Al-Ca-Cu-Mn в литом состоянии.

Легирование до 2 % Mn может обеспечить дополнительное упрочнение сплава. Микроструктура нового четверного сплава, содержащего 2 масс. % Mn, показана на рис. 6. Как видно, в четверном сплаве $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Mn}$ не обнаружено новых структурных составляющих по сравнению с базовыми тройными сплавами. Тонкие эвтектические волокна имеют длину несколько микрон и толщину менее одного микрона (ПЭМ). МРСА показывает, что весь кальций и лантан включены в эвтектику, в то время как марганец распределен между твердым раствором алюминия (Al) и эвтектикой. Измеренная растворимость марганца в (Al) составляет около 1,7 масс. %, что близко к максимальному значению.

Сплав $\text{Al}_3\text{Ca}_1\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}$ в литом состоянии имеет характерную доэвтектическую структуру (рис. 7), в которой светлые интерметаллидные частицы эвтектического происхождения расположены по границам дендритных ячеек твердого раствора (Al). Такая структура качественно похожа на структуру доэвтектических силуминов типа АК7, где аналогичный вид имеет эвтектика (Al)+(Si). С другой стороны, в отличие от силуминов, экспериментальный сплав содержит около 15 % второй фазы в виде компактных колоний толщиной менее 1 мкм, что было получено без применения методов модифицирования. Важно отметить, что структура не содержит первичных кристаллов.

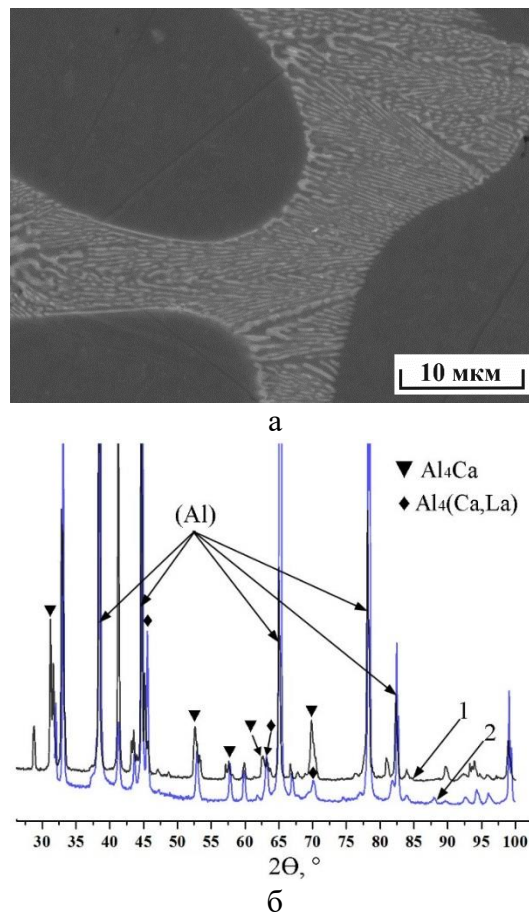


Рис. 6 – Структура сплава в литом состоянии (а) и рентгено-дифракционная картина сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Mn}$ сплава в сравнении с двойным сплавом Al_{14}Ca (б)

Согласно карте распределения элементов, кальций полностью входит в состав эвтектических интерметаллидов, в то время как медь и марганец распределены как в эвтектических компонентах, так и в твердом растворе Al (рис. 7). Данное распределение меди и марганца объясняется известной растворимостью меди в интерметаллидах Al_4Ca , описанной ранее и способностью к образованию тройных фаз с кальцием. Количественные результаты МРСА состава эвтектики и твердого раствора (Al) подтверждают вышесказанное. В данном случае в виду преобладающей концентрации Mn (1,33 %) в (Al), по сравнению с Cu (0,24 %), его концентрация будет играть определяющий вклад в твердорастворное упрочнение экспериментального сплава.

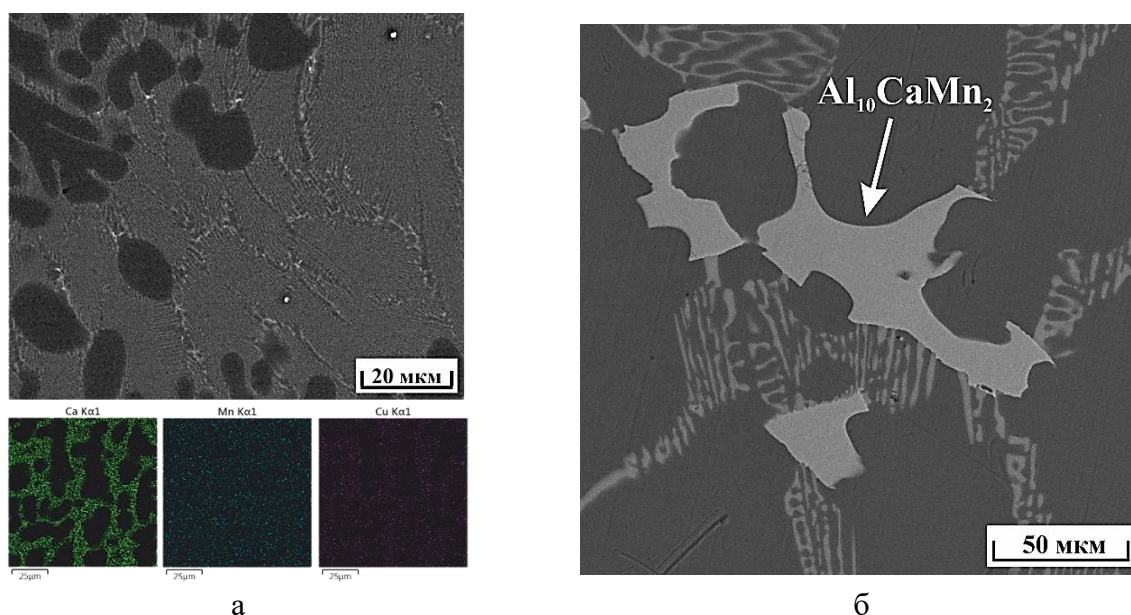


Рис. 7 – Структура сплава $Al_3Ca_1Cu_{1.5}Mn$ (СЭМ) в литом состоянии (а) и после медленного охлаждения (б)

Сравнительная характеристика литейных свойств сплавов систем Al-Ca-La-Mn, Al-Ca-Cu-Mn. Литейные свойства были качественно оценены по склонности сплавов к горячим трещинам и определению величины литейной усадки. Данные показывают (табл. 3), что уровень литейных свойств перспективных сплавов находится на уровне марочных сплавов (силуминов). Показано, что система легирования оказывает значительное влияние на технологичность сплавов, проявляя

Табл. 3 – Литейные свойства сплавов

№	Сплав	Показатель горячеломкости	Литейная усадка, %
1	Al1.5Mn	>16	1,6
2	Al3Ca	3	1,24
3	Al3Ca1.5Mn	4	1,41
4	Al3Ca1La1.5Mn	4	1,47
5	Al2Ca2La1.5Mn	4-6	1,47
6	Al1Ca1La1.5Mn	12	1,57
7	Al3Ca1Cu1.5Mn	4-6	1,43
8	A356	3	1,33

прямую зависимость между усадкой отливки и склонностью к горячим трещинам при относительно равных значениях интервала кристаллизации. При этом более высокие значения литейной усадки приводят к ухудшению показателя склонности сплава к горячим трещинам. В рамках Al-Ca системы повышением технологичности при литье достигается увеличением объемной доли вторых фаз, контролируемых содержанием кальция.

Сравнительная характеристика механических свойств сплавов систем Al-Ca-La-Mn, Al-Ca-Cu-Mn. Результаты испытаний на одноосное растяжение для тройных и четверных сплавов при различном содержании La, Cu, Mn приведены в таблице 4. Исходя из полученных результатов видно, что алюмокальциевые сплавы имеют в литом состоянии механические свойства, значительно превышающие традиционные марочные сплавы. При этом оптимальное содержание Mn находится на уровне 1,5 - 2 масс. %, обеспечивая наилучшее сочетание степени твердорастворного упрочнения и показателей пластичности сплавов.

Дополнительное легирование базового сплава $Al_3Ca_{1,5}Mn$ с добавками La и Cu позволяет существенно повысить предел текучести благодаря выявленной растворимости данных элементов в базовом интерметаллиде Al_4Ca и изменению его физико-механических свойств.

Табл. 4 – Мех. свойства сплавов в литом состоянии

№	Сплав	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
1	$Al_3Ca_{1,5}Mn$	162 ± 4	92 ± 7	$10,2 \pm 0,5$
2	$Al_3Ca_2La_{1,0}Mn$	203 ± 7	127 ± 10	$10,7 \pm 3,2$
3	$Al_3Ca_{1,5}La_{1,5}Mn$	168 ± 4	114 ± 3	$7,0 \pm 0,9$
4	$Al_3Ca_2La_{1,5}Mn$	199 ± 8	137 ± 5	$6,3 \pm 0,6$
5	$Al_3Ca_2La_{2,0}Mn$	225 ± 9	174 ± 6	$5,2 \pm 1,1$
6	$Al_3Ca_{1,5}Cu_{1,5}Mn$	188 ± 5	146 ± 7	$7,5 \pm 1,2$
7	A356	165 ± 6	115 ± 3	$1,9 \pm 0,4$

Сравнительная оценка коррозионных свойств марочных и разрабатываемых алюмокальциевых сплавов. Количественная оценка стойкости к коррозии проводилась путем измерения массы литых образцов до и после выдержки в коррозионной среде, и путем измерения глубины проникновения межкристаллитной коррозии (табл. 5). Результаты показывают, что кальцийсодержащие сплавы системы Al-Ca-Mn имеют потерю массы в процессе коррозии по сравнению с традиционными сплавами (силуминами) АК12 (ГОСТ1582-93) как минимум в 6 раз меньше. Однако, наличие упрочняющих легирующих элементов (La, Cu) отрицательно влияет на коррозионную стойкость базового тройного сплава $Al_3Ca_{1,5}Mn$, что выявляется в процессе измерения потери массы, так и глубины проникновения межкристаллитной коррозии. Минимальная глубина проникновения межкристаллитной коррозии на алюмокальциевом сплаве

Al₃Ca_{1,5}Mn достигает порядка 60 мкм, что в 1,5-2 раза меньше по сравнению с силумином и алюмокальциевыми сплавами упрочненными добавками Cu или La.

Табл. 5 – Коррозионная стойкость сплавов в литом состоянии

Сплав	Потеря массы при коррозии			Глубина проникновения межкристаллитной коррозии, мкм
	Масса до, г.	Масса после, г.	Изменение массы, %.	
AK12 (ГОСТ1583-93)	0,5828	0,5780	0,83	90
Al ₃ Ca _{1,5} Mn	0,6323	0,6311	0,19	60
Al ₃ Ca ₁ La _{1,5} Mn	0,5465	0,5452	0,23	100
Al ₃ Ca ₁ Cu _{1,5} Mn	0,6331	0,6310	0,34	120

Эволюция структуры и свойств алюмокальциевых сплавов в процессе быстрой кристаллизации и аддитивного производства. Описаны результаты исследований структуры и свойств заэвтектического сплава Al₆Ca₄La₂Mn, полученного в процессе быстрой кристаллизации, в частности литьем при обеспечении скорости кристаллизации 40 К/с, 100 К/с и селективным лазерным плавлением (СЛП). Результаты экспериментов показали, что при увеличении скорости кристаллизации формируется более тонкая структура с меньшей долей первичных интерметаллидов в литом состоянии, а в процессе СЛП образуется квазиэвтектическая структуры с размером отдельных эвтектических интерметаллидов менее 100 нм. Такие наноразмерные интерметаллиды, богатые Ca и La, способствуют достижению высокой микротвердости сплава, которая составляет около 160 HV, при характерной термостойкости до 400 °С.

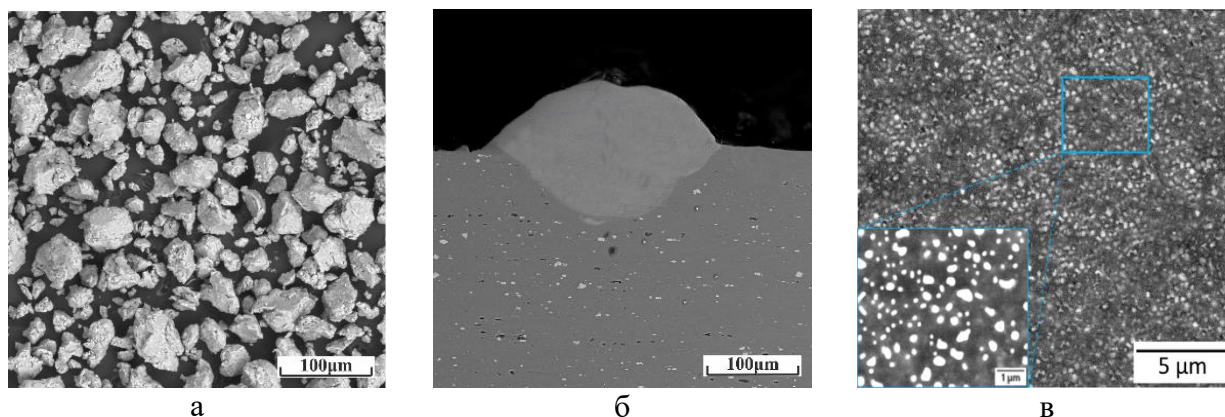


Рис. 8 – Морфология экспериментального порошка (а); Поперечное сечение одиночного трека (б); Изображение микроструктуры экспериментального сплава в поперечном сечении трека после отжига при 400 °С в течение 3 ч (в)

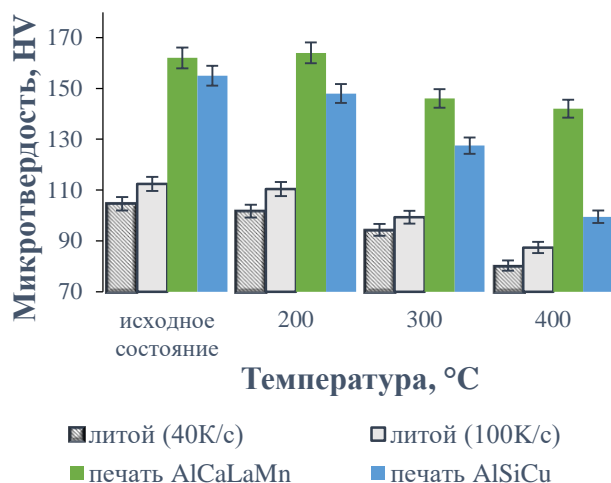


Рис. 9 – Твердость образцов, полученных при различных скоростях кристаллизации сплавов Al₆Ca₄La₂Mn и Al₉Si₃Cu

режимах: мощность лазера 250 Вт, скорость печати 1000 мм/с. Использованный в работе порошок получен путем механической обработки литых слитков выбранного сплава. Морфология порошка представлена на рис. 8.

В пятой главе оценивали влияние термдеформационной обработки на структуру и свойства сплавов системы Al-Ca-La-Mn, Al-Ca-Cu-Mn.

В процессе горячей прокатки экспериментальные сплавы показали высокую технологичность (степень деформации составила ~ 80 %), что позволило получить 2 мм листы без дефектов и обеспечить их докат в процессе горячей прокатки (ГП) и холодной прокатки (ХП) до толщины 1 мм и 0,5 мм (рис. 10) по режимам, представленным в табл. 6. При этом анализ структуры ПЭМ (рис. 11) показал, что эвтектические частицы измельчаются до субмикронных размеров (300-500 нм). Отдельные включения обнаруживаются по границам зерен, что свидетельствует об их эффективности в качестве стабилизаторов структуры при рекристаллизации. В результате этого средний поперечный размер зерна даже после высокотемпературного отжига 350 °С в течение 0,5 ч. сохраняется не более 1 мкм.

Оценка прочностных свойств по результатам структурных исследований и аддитивного влияния каждого структурного компонента на упрочнение сплава, демонстрирует расчётные значения предела текучести порядка 350 МПа.

Обработка режимов печати (при толщине слоя наплавляемого порошка до 100 мкм) на машине SLM Solution 280HL показывает возможность получения непрерывных бездефектных треков при следующих

Табл. 6 – Режимы термдеформационной обработки

Сплав Al ₃ Ca ₂ La _{1,5} Mn	
№	Режим
1	ГП 2 мм
2	ГП 2 мм + ХП 1мм
3	ГП 2 мм + Т/О 400 °С, 1ч + ГП 1мм
Сплав Al ₃ Ca ₁ Cu _{1,5} Mn	
1	ГП 2 мм
2	ГП 2 мм + Т/О 400 °С, 1ч + ХП 0,5мм
3	ГП 2 мм + Т/О 400 °С, 1ч + ГП 0,5мм

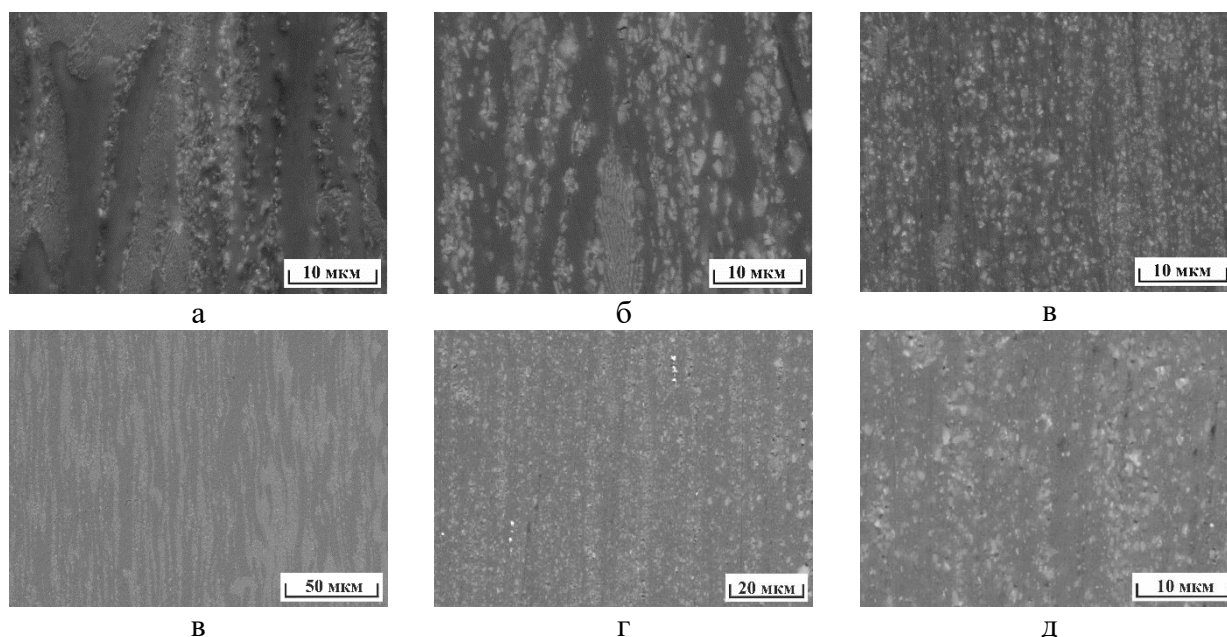


Рис.10 – Структура листового проката сплавов $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}_{1,5}\text{Mn}$ (а, б, в) и $\text{Al}_3\text{Ca}_1\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}$ (в, г, д) (СЭМ) по режимам: 1 (а, в), 2 (б, г) и 3 (в, д) в соответствии с табл. 6

Наиболее благоприятные режимы получения листового проката (1 мм) из сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}_{1,5}\text{Mn}$ обеспечили достижение предела прочности деформированных полуфабрикатов 240-290 МПа, предела текучести 200-250 МПа, при высоком относительном удлинении 5,5-15,5 %.

Выбранные режимы получения листового проката (0,5 мм) из сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_1\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}$ при степени деформации до 95 % обеспечили достижение предела прочности полуфабрикатов 220-230 МПа, предела текучести 190-200 МПа, при относительном удлинении 9 %.

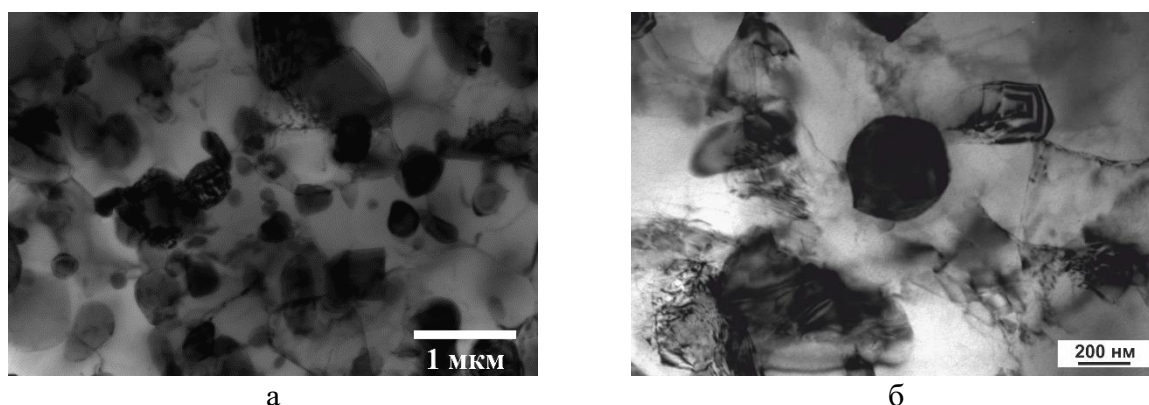


Рис. 11 – Структура листового проката из сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_2\text{La}_{1,5}\text{Mn}$ (а) и $\text{Al}_3\text{Ca}_1\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}$ (б) (ПЭМ) по режиму 3 (а, б) в соответствии с табл. 1

Образцы листового проката сплавов продемонстрировали высокую термическую стабильность структуры и свойств в процессе длительной изотермической выдержки при 250 и 350 °С. При этом дополнительный отжиг позволил значительно повысить удлинение при незначительном снижении прочности.

В шестой главе были рассмотрены структура и свойства алюмокальциевых сплавов, полученных с использованием алюминиевого баночного лома, содержащего помимо рассмотренных ранее Cu и Mn, такие примесные элементы как Fe и Si, характерные для всех промышленных сплавов. Оценена технологичность данных сплавов в процессе литья и термомеханической обработки, включая продольную и радиально-сдвиговую прокатку.

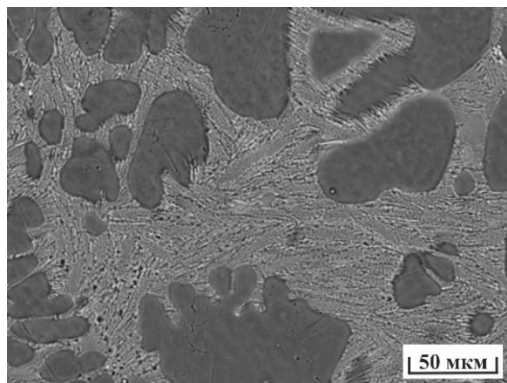


Рис. 12 – Микроструктура сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_1\text{Cu}_1\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,3}\text{Si}$ в литом состоянии (СЭМ)

В оптимизированном составе сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_1\text{Cu}_1\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,3}\text{Si}$ все легирующие компоненты находятся связанными в фазы эвтектического происхождения, кроме марганца, растворяющегося в алюминиевом твердом растворе. Сохраняется ранее выявленная технологичность в процессе литья, позволяющая получать тонкостенные отливки методом гравитационного литья в кокиль и демонстрировать высокие прочностные свойства с пределом прочности 188 МПа, пределом текучести 145 МПа при относительно высоком удлинении 8,2 %.

Исследование структуры и свойств образцов перспективного сплава после термомеханической обработки. В процессе продольной прокатки экспериментальный сплав $\text{Al}_3\text{Ca}_1\text{Cu}_1\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,3}\text{Si}$ продемонстрировал высокую технологичность, что выражалось в отсутствии поверхностных дефектов и характерных краевых трещин. Образцы листового проката демонстрировали относительно высокие мех. свойства, представленные в табл. 7.

Исследование структуры и свойств сплавов в литом состоянии.

Литая микроструктура сплавов (рис. 12) на основе алюминиевого баночного лома с добавкой кальция состоит из Al-твердого раствора и дисперсной эвтектики, где размер эвтектических интерметаллидов, образующихся при скоростях охлаждения ~ 10 К/с, не превышает 2 мкм. При этом требуется контролировать содержание марганца и железа в сплаве, так как возможно образование первичных кристаллов фазы $\text{Al}_6(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu})$. При

Табл. 7 – Механические свойства сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_1\text{Cu}_1\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,3}\text{Si}$ в деформированном и отожженном состояниях

Режим	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
ГП 2 мм + Т/О 400 °С + ГП 0,5мм	257±2	235±4	6,5±0,8
ГП 2 мм + Т/О 400 °С + ГП 0,5мм + Т/О 250 °С, 1ч	241±1	215±3	7,6±0,5
ГП 2 мм + Т/О 400 °С + ГП 0,5мм + Т/О 350 °С, 0,5ч	222±4	196±3	10,5±1,2
ГП 2 мм + Т/О 400 °С + ХП 0,5мм	286±3	257±3	2,4±0,2
ГП 2 мм + Т/О 400 °С + ХП 0,5мм + Т/О 250 °С, 1ч	279±3	241±4	3,3±0,4
ГП 2 мм + Т/О 400 °С + ХП 0,5мм + Т/О 350 °С, 0,5ч	238±3	212±2	4,5±0,2

В процессе радиально-сдвиговой прокатки экспериментального сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_1\text{Cu}_1\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,3}\text{Si}$ (горячая прокатка (400 °С) степень деформации ~ 35 %) были успешно получены высококачественные прутки диаметром 14 мм. Микроструктурные исследования (СЭМ) показали, что в процессе радиально-сдвиговой прокатки образуется волокнистая структура, состоящая из алюминиевых зерен и эвтектических колоний, вытянутых в направлении прокатки. Анализ структуры (ПЭМ) выявил, что в процессе прокатки средний размер зерен уменьшается до субмикронных размеров (300-500 нм). При этом механические свойства находятся на уровне термоупрочняемых сплавов бxxx серии в состоянии Т6. Предел прочности достигает 240 МПа, предел текучести 170 МПа, при относительно высоком удлинении 10,5 %.

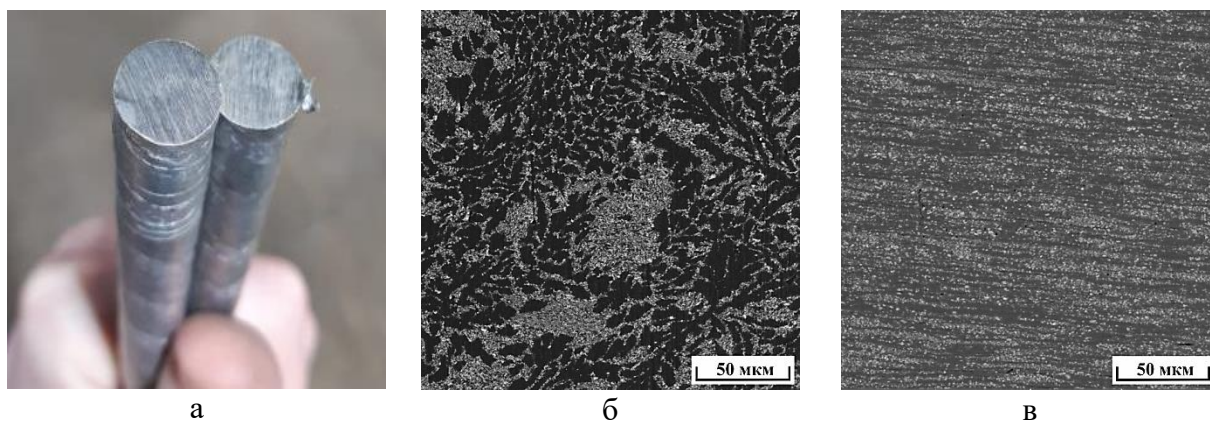


Рис. 13 – Внешний вид прутков $\varnothing 14$ мм полученных методом радиально-сдвиговой прокатки (а); микроструктура сплава $\text{Al}_3\text{Ca}_1\text{Cu}_1\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,3}\text{Si}$: в поперечном сечении (б), в продольном сечении (в)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были проведены исследования, позволяющие выявить взаимосвязь между химическим составом, структурой и свойствами сплавов систем Al-Ca-Mn, Al-Ca-La(-Mn), Al-Ca-Cu(-Mn) в процессе получения отливок, деформированных полуфабрикатов и производства изделий по методу селективного лазерного плавления.

1. Предложено строение алюминиевого угла для ранее неизученных фазовых диаграмм: Al-Ca-La, Al-Ca-Cu, Al-Ca-Mn, которые могут рассматриваться в качестве перспективных для конструирования на их основе новых алюмоматричных композиционных материалов эвтектического типа. Выявлена значительная растворимость лантана и меди в эвтектических интерметаллидах фазы Al_4Ca , существенно меняющих параметры кристаллической решетки и физико-механические свойства алюмокальциевого интерметаллида. Расшифрованы ранее неизученные интерметаллиды $Al_{10}CaMn_2$, $Al_{10}CaCu_2$, находящиеся в равновесии с алюминиевым твердым раствором.

2. Показано, что дополнительное легирование медью и лантаном позволяет значительно повышать механические свойства сплавов системы Al-Ca-Mn, с сохранением технологичности при литье на уровне традиционных марочных сплавов (силуминов). На основании этих результатов был разработан литейный сплав системы Al-Ca-Cu-Mn-Fe-Si (Патенты РФ 2741874) не требующий термообработки и показывающий принципиальную возможность промышленного производства сплава на основе вторичного алюминиевого сырья (в т.ч. баночного лома). Механические свойства в литом состоянии ($\sigma_b > 180$ МПа, $\sigma_{0,2} > 150$ МПа и $\delta > 6\%$) превышают аналогичные показатели силуминов.

3. Показана возможность бездефектного лазерного сплавления частиц порошка заэвтектического сплава $Al_6Ca_4La_2Mn$, обеспечивающего получение ультрамелкодисперсной композитной структуры, содержащей более 25 об. % интерметаллидной фазы. Результатом достижения данной структуры являются высокие показатели твердости превышающие 150 HV при сохранении термостойкости до 400 °C.

4. Показано, что новые сплавы на основе Al-Ca-La-Mn, Al-Ca-Cu-Mn, Al-Ca-Cu-Mn-Fe-Si, благодаря сочетанию пластичной алюминиевой матрицы и дисперсной эвтектики, обладают высокой технологичностью применительно к процессам обработки металлов давлением без необходимости в операции продолжительного высокотемпературного гомогенизационного отжига. Путем варьирования режимов обработки возможно достижение сбалансированного уровня свойств: предел прочности 220-340 МПа, предел текучести 200-260 МПа, относительное удлинение 5,5-15,5 % новых материалов без необходимости в применении полного цикла упрочняющей термической обработки,

включающей закалку и старение. Следует отметить, что близкого сочетания свойств достигают алюминиевые сплавы бxxx серия, для которых, однако необходимо проведение полного цикла термомеханической обработки. При этом, несмотря на попытки последних лет повысить их термостойкость, по этому показателю они существенно уступают новым материалам. Деформированные полуфабрикаты демонстрируют высокую термическую стабильность структуры и свойств в процессе длительной изотермической выдержки при 250 и 350 °С, благодаря утончению эвтектических структурных компонентов до субмикронных средних размеров (300-500 нм), являющихся эффективными стабилизаторами структуры при рекристаллизации.

5. Выявлено, что достижение в алюмокальциевых сплавах оптимального сочетания технологических и физико-механических свойств обеспечивается при объемной доле эвтектики ~ 15 %, обладающей дисперсным строением с размером эвтектических составляющих порядка 1 мкм. При этом основной эвтектической фазой должно являться соединение Al_4Ca или твердый раствор на его основе. Для дополнительного упрочнения необходимо легирование алюминиевой матрицы, включением в состав элементов, обладающих относительно высокой растворимостью в алюминиевом твердом растворе. Наиболее оптимальным в этом случае является марганец, не вызывающий ухудшения технологических свойств сплавов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ОТРАЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. E.A. Naumova, T.K. Akopyan, **N.V. Letyagin**, M.A. Vasina Investigation of the structure and properties of eutectic alloys of the Al – Ca – Ni system containing REM // Non-ferrous Metals, 2 (2018) 24-29. (Scopus, WoS)
2. Т.К. Акопян, **Н.В. Летягин**, В.В. Дорошенко Алюмоматричные композиционные сплавы на основе системы Al-Ca-Ni-Ce, упрочняемые наночастицами фазы $L1_2$ без использования закалки // Цветные металлы, 12 (2018) 56-61. (Scopus, BAK)
3. Т.К. Akopyan, N.A. Belov, E.A. Naumova, **N.V. Letyagin** New in-situ Al matrix composites based on Al-Ni-La eutectic // Materials Letters, 245 (2019) 110-113. (Scopus, WoS)
4. Т.К. Akopyan, **N.V. Letyagin**, N.A. Belov, P.K. Shurkin New eutectic type Al alloys based on the Al-Ca-La (-Zr, Sc) system // Materials Today: Proceedings, 19 (2019) 2009-2012. (Scopus, WoS)
5. Т. К. Akopyan, **N.V. Letyagin**, М. Е. Samoshina Aluminum-Matrix Natural Composite Material Based on the Al-Ca-Ni-La-Fe System // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 60 (2019) 531-541. (Scopus, WoS)

6. Т.К. Акопян, **Н.В. Лetyagin**, Н.А. Белов, А.Н. Кошмин, Д.Ш. Гизатулин Анализ микроструктуры и механических свойств нового деформируемого сплава на основе ((Al)+Al₄(Ca,La)) эвтектики // Физика металлов и металловедение, 120 (2020) 1003–1008. Т.К. Akopyan, **N.V. Letyagin**, N.A. Belov, A.N. Koshmin, D.Sh. Gizatulin Analysis of the Microstructure and Mechanical Properties of a New Wrought Alloy Based on the ((Al)+Al₄(Ca,La)) Eutectic // Physics of Metals and Metallography, 121 (2020) 914–919. (Scopus, WoS, BAK)
7. Т.К. Akopyan, **N.V. Letyagin**, T.A. Sviridova, N.O. Korotkova, A.S. Prosviryakov New Casting Alloys Based on the Al+Al₄(Ca,La) Eutectic // Journal of Metals, 72 (2020) 3779-3786. (Scopus, WoS)
8. Т.К. Akopyan, **N.V. Letyagin**, N.N. Avxentieva High-tech alloys based on Al-Ca-La(-Mn) eutectic system for casting, metal forming and selective laser melting // Non-ferrous Metals, 1 (2020) 52–59. (Scopus, WoS)
9. Т.К. Akopyan, N.A. Belov, E.A. Naumova, **N.V. Letyagin**, T.A. Sviridova Al-matrix composite based on Al–Ca–Ni–La system additionally reinforced by L1₂ type nanoparticles // Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 30 (2020) 850–862. (Scopus, WoS)
10. N.A. Belov, Т.К. Akopyan, N.O. Korotkova, E.A. Naumova, A.M. Pesin, **N.V. Letyagin** Structure and Properties of Al-Ca(Fe, Si, Zr, Sc) Wire Alloy Manufactured from As-Cast Billet // Journal of Metals, 72 (2020) 3760-3768. (Scopus, WoS)
11. **N.V. Letyagin**, A.F. Musin, L.S. Sichev New aluminum-calcium casting alloys based on secondary raw materials // Materials Today: Proceedings, 38 (2021) 1551-1555. (Scopus, WoS)
12. Т.К. Akopyan, N.A. Belov, A.A. Lukyanchuk, **N.V. Letyagin**, T.A. Sviridova, A.N. Petrova, A.S. Fortuna, A.F. Musin Effect of high pressure torsion on the precipitation hardening in Al–Ca–La based eutectic alloy // Materials Science and Engineering A, 802 (2021) 140633. (Scopus, WoS)
13. P.K. Shurkin, **N.V. Letyagin**, A.I. Yakushkova, M.E. Samoshina, D.Yu. Ozherelkov, Т.К. Akopyan Remarkable thermal stability of the Al-Ca-Ni-Mn alloy manufactured by laser-powder bed fusion // Materials Letters, 285 (2021) 129074. (Scopus, WoS)
14. Литейный алюминиево-кальциевый сплав на основе вторичного сырья: пат. 2741874 Рос. Федерация: C22C 21/00 (2020.08) / **Лetyagin Н.В.**, Акопян Т.К., Белов Н.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» - №2020124636; заявл. 24.07.2020; Опубл.: 29.01.2021 Бюл. №4. - 9с. (BAK)