

УДК 669.717, 669.7.017

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ Ca НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al–Mn–Fe

© 2024 г. Н. О. Короткова^{a,*}, С. О. Черкасов^a, Н. Н. Авксентьева^a

^aНИТУ МИСИС, Ленинский пр-т, 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

*e-mail: n.korotkova@misis.ru

Поступила в редакцию 20.02.2024 г.

После доработки 02.05.2024 г.

Принята к публикации 05.05.2024 г.

Расчетными и экспериментальными методами проведен анализ фазового состава алюминиевых сплавов на базе системы Al–Ca–Mn–Fe при постоянной концентрации кальция – 2 мас.% и переменном содержании Mn (0.5 и 1 мас.%) и Fe (0.1 и 0.3 мас.%). Оценка изменений в фазовом составе экспериментальных сплавов проведена для литой и деформированной микроструктуры ($\epsilon = 80\%$) в интервале температур отжига 300–600°C методами сканирующей электронной микроскопии, а также с помощью анализа удельного электросопротивления и твердости.

Ключевые слова: алюминиевые деформируемые сплавы, фазовый состав, система Al–Ca–Mn–Fe, гомогенизирующий отжиг, микроструктура, удельное электросопротивление, твердость

DOI: 10.31857/S0015323024080095 EDN: JWMXCX

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы типа АМц (АА3003) и АА8006, легированные марганцем в количестве $\sim 1\text{--}1.5\%$ (здесь и далее в мас.%), отличаются сочетанием удельной прочности, коррозионной стойкости и технологичности при обработке давлением [1, 2]. В отсутствие кремния, фазовый состав данных сплавов описывается диаграммой состояния Al–Mn–Fe [3]. Исходя из этого, согласно данным [3, 4], в равновесии с алюминиевым твердым раствором (далее – (Al)) могут быть фазы $\text{Al}_6(\text{Mn, Fe})$ и Al_3Fe . Марганец обладает растворимостью в алюминии 0.4% при 20°C, при температуре 657°C – 1.82% [4]. В связи с чем при неравновесной кристаллизации в микроструктуре указанных сплавов присутствует пересыщенный по Mn раствор (Al). При нагреве, как правило, гомогенизирующем отжиге, раствор (Al) претерпевает распад с выделением из него дисперсоидов Al_6Mn размером ~ 500 нм [1, 3]. Несмотря на выделение этих частиц остаточное количество Mn присутствует в (Al) около 0.5 мас. %, при максимальном распаде [3, 5–7]. При этом снижение концентрации Mn в (Al) позволило бы расширить сферу применения вышеуказанных сплавов. Исследования, проведенные в [8], установили, что дополнительное легирование сплавов Al–Mn кальцием приводит не только к ускорению распада (Al), но и снижению концентрации Mn в (Al).

Применительно к системе Al–Mn–Fe введение добавки кальция приводит к усложнению фазового состава. По данным [4, 8–17] в системе Al–Ca–Mn–Fe в равновесии с (Al) могут находиться фазы Al_4Ca , $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$, Al_3Fe , $\text{Al}_6(\text{Fe, Mn})$ и $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$. В работе [10] определено соотношение компонентов сплава данной системы, позволяющее избежать образования интерметаллидов $\text{Al}_6(\text{Fe, Mn})$, которые, как правило, являются нежелательными в микроструктуре [3]. Особого внимания заслуживает соединение $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$, которое в сплавах эвтектического состава системы Al–Ca–Mn имеет кристаллизационный характер образования [11], а в низколегированных сплавах образуется в виде вторичных выделений при распаде (Al) [18]. При этом дисперсоиды фазы $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$ имеют размер сопоставимый с размером вторичных выделений Al_6Mn [18], и именно за счет присутствия фазы $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$ обеспечивается снижение концентрации Mn в (Al). Закономерности формирования фазового состава сплавов системы Al–Ca–Mn–Fe остаются малоизученными, при этом особый интерес представляет оценка вклада кальция в фазовый состав применительно к низколегированным композициям. В связи с чем были обозначены цели настоящей работы:

– изучить фазовый состав и микроструктуру экспериментальных низколегированных сплавов до и после термической обработки;

Таблица 1. Химический состав экспериментальных сплавов

Маркировка сплава	Номинальный состав, мас. %				Фактический состав, мас. %			
	Ca	Mn	Fe	Al	Ca	Mn	Mn–(Al) ¹	Fe
200		0	0		1.77 ± 0.03	0.00 ± 0.03	0.13 ± 0.08	0.00 ± 0.03
201		0	0.1		1.70 ± 0.02	0.08 ± 0.02	0.03 ± 0.08	0.11 ± 0.02
203		0	0.3		1.96 ± 0.02	0.00 ± 0.03	0.00 ± 0.09	0.36 ± 0.02
250		0.5	0		1.75 ± 0.02	0.47 ± 0.03	0.47 ± 0.10	0.02 ± 0.02
251	2	0.5	0.1	основа	1.92 ± 0.02	0.46 ± 0.03	0.44 ± 0.10	0.16 ± 0.02
253		0.5	0.3		1.62 ± 0.02	0.48 ± 0.03	0.48 ± 0.10	0.32 ± 0.04
210		1	0		1.69 ± 0.03	0.92 ± 0.04	0.86 ± 0.11	0.00 ± 0.04
211		1	0.1		1.71 ± 0.03	0.93 ± 0.04	0.87 ± 0.11	0.12 ± 0.03
213		1	0.3		1.59 ± 0.03	0.96 ± 0.04	0.94 ± 0.11	0.31 ± 0.04

¹ Mn–(Al) – концентрация Mn в растворе (Al) по данным РСМА.

– изучить влияние деформации и температуры отжига на твердость и удельное электро-сопротивление.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были 9 сплавов, содержащих 2%Ca, с переменным содержанием Mn до 1% и Fe до 0.3% в виде слитков сечением 10×20 мм и полученных из них холоднокатаных листов.

Химический состав сплавов, отлитых со скоростью охлаждения ~ 15 К/с [19], полученный по данным спектрального анализа, приведен в табл. 1. Сплавы готовили на основе алюминия марки А99 ГОСТ 11069–2001. Кальций вводили в чистом виде, марганец и железо – в виде лигатур AlMn10 и AlFe10 по ГОСТ 53777–2010. Прокатку литых образцов проводили на вальцах ВЭМ-3М до толщины 2 мм при относительной степени обжатия (ϵ) 80%. Образцы полученных слитков и листов подвергали многостадийному

отжигу в муфельной печи SNOL 8.2/1100. Температурный диапазон отжига составил 300–600°C с шагом 50°C, время выдержки на каждой стадии 3 ч, режимы термической обработки приведены в табл. 2.

Удельное электросопротивление (ρ) в качестве физического и структурно-чувствительного [20] свойства определяли на образцах слитков и листов как обратную величину электропроводности, регистрируемой методом вихревых токов на структуроскопе ВЭ-26НП. Твердость холоднокатаных образцов и слитков оценивали по методике ГОСТ 2999–75 на приборе DUROLINE МН-6 при нагрузке 1 кгс и времени нагружения 10 с. По достигнутому показателю твердости при многостадийном отжиге также оценивали параметр термостойкости сплавов [21].

Микроструктуру экспериментальных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH. Энергодисперсионный микроанализатор OXFORD Instruments X-act (РСМА) микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH применяли для определения химического состава на микроучастках.

Таблица 2. Режимы термической обработки экспериментальных сплавов

Обозначение	Режим отжига для слитков и листов
исходное	–
T300	300°C, 3 ч
T350	T300 + 350°C, 3 ч
T400	T350 + 400°C, 3 ч
T450	T400 + 450°C, 3 ч
T500	T450 + 500°C, 3 ч
T550	T500 + 550°C, 3 ч
T600	T550 + 600°C, 3 ч

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из данных, опубликованных в [4, 9, 13, 22–23], в системе Al–Ca–Fe имеют место неинвариантные перитектическая $L + Al_3Fe \rightarrow (Al) + Al_{10}CaFe_2$ и эвтектическая $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_{10}CaFe_2$ (613°C [22]) реакции. В системе Al–Ca–Mn из данных [8, 11, 24] известно о протекании неинвариантной перитектической реакции $L + Al_6Mn \rightarrow (Al) + Al_{10}CaMn_2$ (638°C [11])

и эвтектической реакции $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_{10}CaMn_2$ ($615^\circ C$ [8]). В системе Al–Fe–Mn кристаллизация сплавов оканчивается нон-вариантной эвтектической реакцией $L \rightarrow (Al) + Al_3Fe + Al_6(Fe, Mn)$ [4].

По данным [9] экспериментальные сплавы в табл. 1, относящиеся к системе Al–Ca–Mn–Fe, при кристаллизации попадают в область первичной кристаллизации (Al) диаграммы состояния при построении расчетной поверхности ликвидуса, что означает отсутствие, как правило, нежелательной фазы $Al_6(Fe, Mn)$ кристаллизационного происхождения в микроструктуре. Таким образом, расчет фазового состава экспериментальных сплавов велся из условия образования соединений $Al_{10}CaMn_2$ и $Al_{10}CaFe_2$ с использованием уравнения баланса массы, поскольку сведения о данных фазах отсутствуют в программе Thermo-Calc. Согласно изотермическому сечению, построенному с применением описанного подхода, на рис. 1 сплав 200 (табл. 1) отвечает двойной области (Al)+ Al_4Ca , сплавы 201 и 203 – области кристаллизации тройной эвтектики (Al)+ Al_4Ca + $Al_{10}CaFe_2$, а сплавы 250 и 210 – области эвтектики (Al)+ Al_4Ca + $Al_{10}CaMn_2$. Сплавы, содержащие как марганец, так и железо, т.е. композиции 251, 253, 211 и 213, располагаются в четырехфазной области состава (Al)+ Al_4Ca + $Al_{10}CaFe_2$ + $Al_{10}CaMn_2$.

Из расчетных количественных данных, представленных в табл. 3, видно, что при $600^\circ C$ количество фазы $Al_{10}CaMn_2$ минимально, и повышение ее доли происходит с понижением температуры за счет снижения количества фазы Al_4Ca , как это показывают данные расчета при $300^\circ C$, доля Fe-содержащей фазы остается неиз-

менной. Этот результат соотносится с данными, полученными при образовании выделений $Al_{10}CaMn_2$ в системе Al–Ca–Mn [18], которые образуются в ходе гомогенизирующего отжига за счет распада (Al) по Mn. При этом согласно данным [8, 18] за счет высокой неравновесной растворимости Mn в (Al) в экспериментальных сплавах, отвечающих области состава (Al)+ Al_4Ca + $Al_{10}CaMn_2$, в микроструктуре слитка следует ожидать появления эвтектики (Al)+ Al_4Ca . Для сплавов, отвечающих четверной фазовой области (Al)+ Al_4Ca + $Al_{10}CaMn_2$ + $Al_{10}CaFe_2$, соответственно имеющимся данным, ожидаемо образование тройной эвтектики (Al)+ Al_4Ca + $Al_{10}CaFe_2$ в микроструктуре слитка.

Анализ литой микроструктуры экспериментальных сплавов (рис. 2) установил соответствие качественного фактического фазового состава расчетному для сплавов, отвечающих областям (Al)+ Al_4Ca и (Al)+ Al_4Ca + $Al_{10}CaFe_2$ (рис. 2а). Как предполагалось выше, в сплавах, соответствующих области состава (Al)+ Al_4Ca + $Al_{10}CaMn_2$ (рис. 2б) и четверной области (рис. 2в), Mn находится в составе (Al), что также согласуется с данными [2, 3] о неравновесной растворимости Mn. В микроструктуре сплава 203 (рис. 2а, г) помимо соединения $Al_{10}CaFe_2$ выявляется малое количество дисперсной фазы Al_3Fe в составе тройной эвтектики (Al)+ Al_4Ca + $Al_{10}CaFe_2$ [22]. После отжига по режиму T550 (см. табл. 2) наблюдается эффект коагуляции и сфероидизации частиц $Al_{10}CaFe_2$ (рис. 2г, е) [21].

Тот же эффект ожидаем и для сплава 201 с меньшим содержанием железа (см. табл. 2). В сплавах с добавкой марганца при той же температуре отжига частицы фазы $Al_{10}CaMn_2$, об-

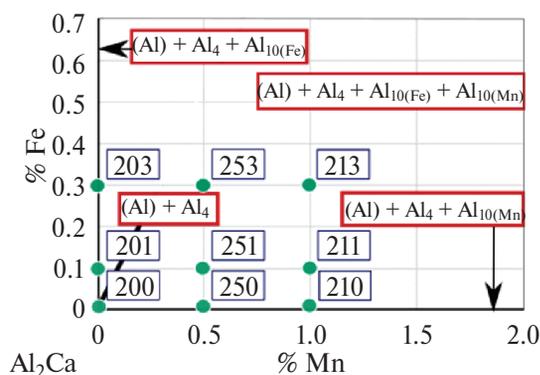


Рис. 1. Изотермическое сечение диаграммы состояния Al–Ca–Mn–Fe при 2%Ca и $600^\circ C$ с обозначением экспериментальных сплавов (Al_4 – Al_4Ca , $Al_{10(Fe)}$ – $Al_{10}CaFe_2$, $Al_{10(Mn)}$ – $Al_{10}CaMn_2$).

Таблица 3. Расчетный фазовый состав экспериментальных сплавов, отвечающих четырехфазной области изотермического сечения диаграммы состояния (Al) + Al_4Ca + $Al_{10}CaMn_2$ + $Al_{10}CaFe_2$

Сплав	T, °C	Доля фазы, мас.% (об.%)		
		Al_4Ca	$Al_{10}CaMn_2$	$Al_{10}CaFe_2$
251	300	6.55 (7.56)	1.99 (1.50)	0.41 (0.31)
	600	7.20 (8.26)	0.16 (0.12)	0.41 (0.31)
253	300	6.26 (7.24)	1.99 (1.50)	1.24 (0.94)
	600	6.91 (7.94)	0.17 (0.13)	1.24 (0.94)
211	300	5.82 (6.75)	4.06 (3.08)	0.41 (0.31)
	600	7.05 (8.10)	0.60 (0.45)	0.41 (0.31)
213	300	5.52 (6.43)	4.06 (3.09)	1.24 (0.95)
	600	6.75 (7.77)	0.62 (0.47)	1.24 (0.94)

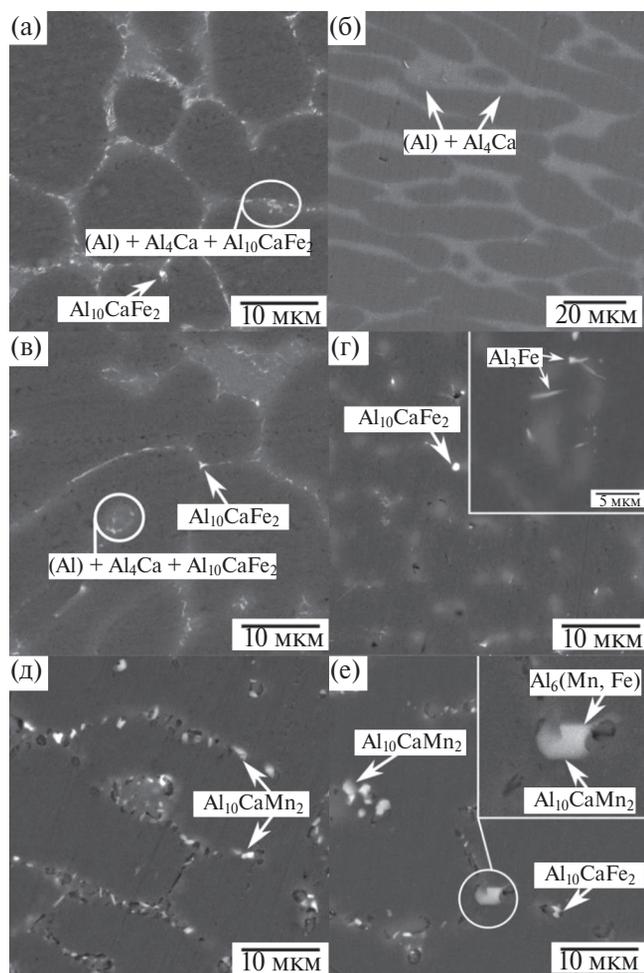


Рис. 2. Микроструктура экспериментальных сплавов: 203 (а, г), 210 (б, д) и 211 (в, е): (а, б, в) – литое состояние, (г, д, е) – после отжига T550 (см. табл. 2).

разованные при распаде (Al) по Mn, как показано на рис. 2д, е, уже претерпевают процессы коагуляции и сфероидизации, аналогичные для частиц фазы $Al_{10}CaFe_2$, достигая нескольких микрон в размере. Согласно данным [8, 18], наиболее эффективной обработкой при стабильности фазового состава для формирования максимального количества вторичных выделений $Al_{10}CaMn_2$ за оптимальное время является отжиг при температуре $450^\circ C$. При этом даже при обработке в течение 96 ч при данной температуре их размер составляет ~ 500 нм. В микроструктуре сплава 211 с добавкой марганца и железа после отжига (рис. 2е) помимо включений тройного соединения $Al_{10}CaMn_2$ выявляются частицы малого размера, идентифицированные как фаза $Al_6(Mn, Fe)$ [7, 10, 16, 18]. Рис. 2е демонстрирует эффект «налипания» частиц $Al_{10}CaMn_2$ и $Al_6(Mn, Fe)$ (согласно [3, 4] железо замещает марганец в фазе Al_6Mn). Для сплавов 251, 253

и 213, отвечающих той же фазовой области, что и рассмотренный выше сплав 211, ожидаем аналогичный эффект в микроструктуре. Микроструктура сплава 210 после отжига (рис. 2д) характеризуется выделением из (Al) вторичных частиц $Al_{10}CaMn_2$ с явными следами, указывающими на растворение фазы Al_4Ca , что согласуется с расчетными данными, приведенными в табл. 3, и результатами работы [8].

С целью получения наиболее полной информации о фазовом составе экспериментальных сплавов были изучены микроструктуры, полученные при медленном охлаждении (~ 0.1 К/с). Анализ микроструктуры сплава 203 (рис. 3а) установил, что из Fe-содержащих соединений помимо фазы $Al_{10}CaFe_2$ также присутствует фаза Al_3Fe . Это согласуется с данными [22, 25, 26], из которых следует что протекающая в системе Al–Ca–Fe перитектическая реакция $L + Al_3Fe \rightarrow (Al) + Al_{10}CaFe_2$ подавляется, что объясняет полученный результат. При этом в отожженной структуре, приведенной на рис. 2г, которая соответствует состоянию, наиболее приближенному к равновесию, частицы фазы Al_3Fe , вероятнее всего, образованы при кристаллизации и носят характер остаточного явления.

Микроструктура сплава 250 (рис. 3б) представлена включениями фазы Al_4Ca по границам дендритной ячейки (Al), что говорит о растворении Mn при данной скорости охлаждения. Анализ микроструктуры сплава 253 (рис. 3в) установил наличие соединения $Al_{10}CaFe_2$, что согласуется с расчетными данными, приведенными на рис. 1 и в табл. 2. Помимо этого Fe-содержащего соединения в микроструктуре медленно охлажденного сплава обнаружены частицы фазы $Al_6(Fe, Mn)$, как и в микроструктуре сплава 211 после отжига по режиму T550 (рис. 2е). Это является признаком неполного протекания перитектической реакции в системе Al–Ca–Mn–Fe. По совокупности имеющихся литературных сведений с полученными расчетными и экспериментальными результатами спрогнозировано распределение фаз в твердом состоянии (рис. 4а) и политермическая проекция (рис. 4б) алюминиевого угла диаграммы состояния Al–Ca–Fe–Mn. Согласно предложенному варианту, система содержит 3 четырехфазные области: I – $(Al) + Al_4Ca + Al_{10}CaFe_2 + Al_{10}CaMn_2$, II – $(Al) + Al_6(Fe, Mn) + Al_{10}CaMn_2 + Al_{10}CaFe_2$, III – $(Al) + Al_{10}CaFe_2 + Al_3Fe + Al_6(Fe, Mn)$. Экспериментальные сплавы в соответствии с расчетными данными принадлежат области состава I.

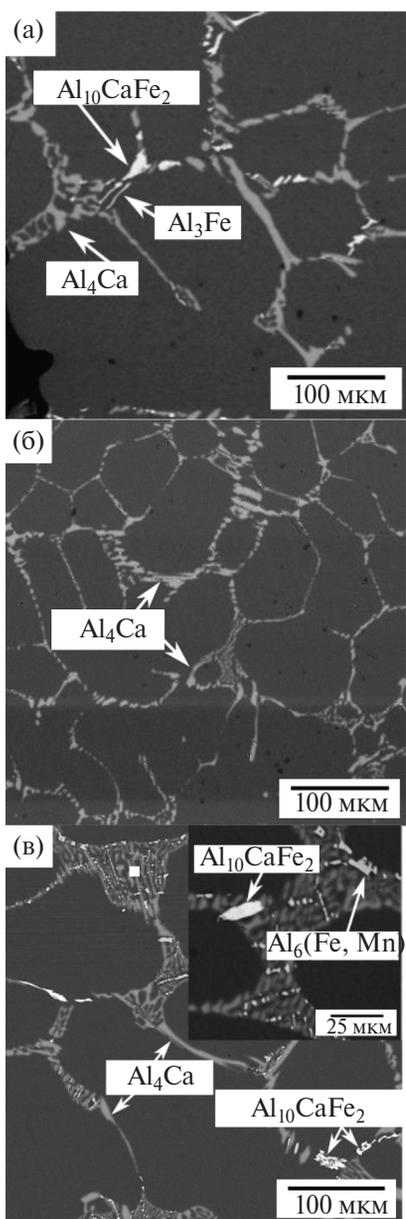


Рис. 3. Микроструктура сплавов 203 (а), 250 (б) и 253 (в) (см. табл. 2) после медленного охлаждения.

При этом согласно предложенному варианту в системе протекают две политермические реакции (P1) $L + Al_3Fe \rightarrow (Al) + Al_6(Fe, Mn) + Al_{10}CaFe_2$ и (P2) $L + Al_6(Fe, Mn) \rightarrow (Al) + Al_{10}CaFe_2 + Al_{10}CaMn_2$. Кристаллизация сплавов при этом должна завершаться нонвариантной эвтектической реакцией с образованием фазы Al_4Ca : (E) $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_{10}CaMn_2 + Al_{10}CaFe_2$.

Анализ зависимости удельного электросопротивления как физического свойства и свойства, отражающего структурно-фазовые изменения от температуры отжига, установил для сплавов с добавкой Mn минимум значений при

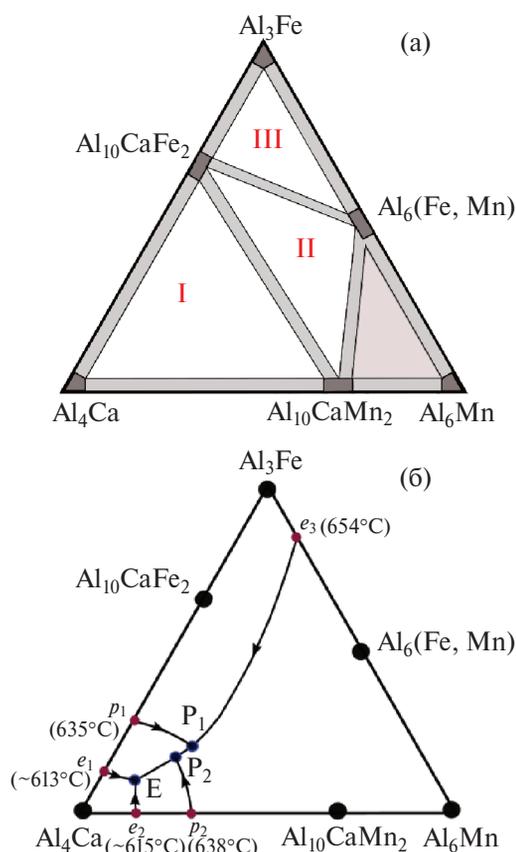


Рис. 4. Спрогнозированное распределение фаз в твердом состоянии (а) и политермическая проекция (б) алюминиевого угла диаграммы состояния Al–Ca–Mn–Fe.

450°C в листах (рис. 5а) и при 550°C (рис. 5б) в слитке. Полученные результаты соответствуют литературным данным [4, 8, 18] о температурах максимального распада (Al) по Mn в литой и деформированной микроструктуре. В экспериментальных сплавах снижение УЭС происходит за счет снижения концентрации Mn в (Al), влияние Fe при этом незначительно. В сплавах Al–2%Ca с различным содержанием Fe (сплавы 200, 201, 203) достигнутый уровень электросопротивления стабилен в пределах погрешности измерения в интервале температур отжига, что с точки зрения фазового состава говорит о его стабильности (рис. 5а, б).

В сплавах состава Al–2%Ca–1%Mn с различным содержанием Fe средний минимум УЭС составляет 39.1 нОм·м в листе после отжига при 450°C, в сплавах состава Al–2%Ca–0.5%Mn с различным содержанием Fe – 35.9 нОм·м в аналогичном состоянии. Поскольку влияние Fe на УЭС нивелируется в процессе распада (Al) по Mn, из экспериментальных данных следует, что остаточная концентрация Mn в (Al) корре-

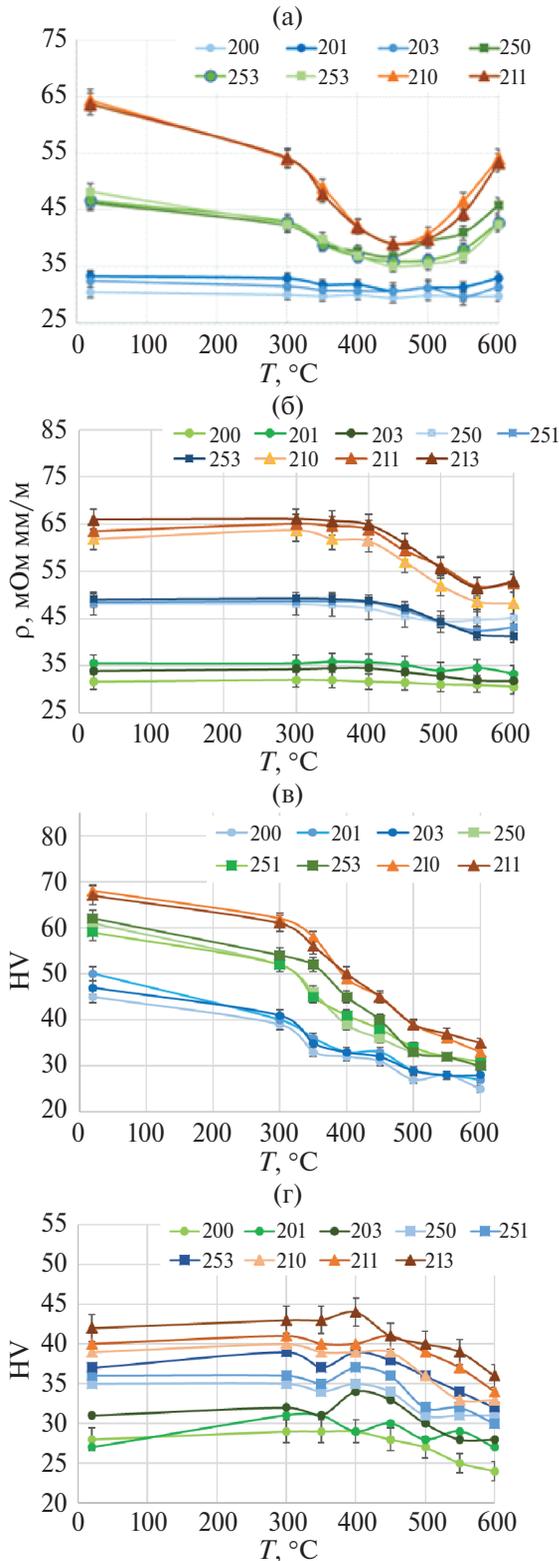


Рис. 5. Зависимость удельного электросопротивления (ρ) (а, б) и твердости (HV) (в, г) от температуры отжига для холоднокатаных листов (а, в) и слитков (б, г).

лирует с содержанием этого компонента в сплаве. По всей видимости, для достижения эквивалентной концентрации Mn в (Al), как в сплаве с 0.5%Mn, для сплавов с добавкой 1%Mn требуется более длительная выдержка при отжиге. Снижение значений электросопротивления в листе от максимального в деформированном состоянии до минимального после отжига для сплавов с добавкой 0.5%Mn составило 24%, для сплавов с добавкой 1%Mn – 39%. (рис. 5а). По сведениям из [26], в двойных сплавах Al–Mn, с содержанием Mn до 1.5% включительно, добавка в количестве 0.1% Mn повышает УЭС на 2.8 нОм·м в нагартованном состоянии.

После многостадийного отжига (по режиму, аналогичному указанному в табл. 2) при температуре 450 $^{\circ}\text{C}$ вклад добавки 0.1%Mn в рост УЭС составляет 2.2 нОм·м. При этом из данных на рис. 5а, б следует, что отжиг нагартованных образцов обеспечивает более эффективное снижение электросопротивления, чем отжиг слитков, что обосновано в [19] накопленными дислокациями, ускоряющими процесс распада (Al). Сплав состава 213 в холоднокатаном состоянии был исключен из анализа, поскольку испытал растрескивание при прокатке.

Проведенная оценка твердости листов экспериментальных сплавов (рис. 5в) показала, что для сплавов с добавкой 1%Mn: 210 и 211 – отжиг при 300 $^{\circ}\text{C}$ приводит к снижению абсолютных значений на ~9%, отжиг по режиму T350 снижает твердость уже на 15%. Для сплавов с добавкой 0.5%Mn отжиг при 300 $^{\circ}\text{C}$ снижает значения на 13%, при обработке по режиму T350 – на 21%. Совокупность полученных данных говорит о способности марганца повышать термостойкость в сплаве при нагреве до 300 $^{\circ}\text{C}$. Упрочнение сплава в литом (рис. 5г) и в деформированном состоянии (рис. 5в) растет пропорционально повышению содержания Mn, который в обоих случаях растворен в (Al). Так, сплав 203 обладает твердостью после нагартовки ~ 50 HV, а сплав 213 – ~70 HV. В общем случае, для экспериментальных сплавов разупрочнение происходит с сохранением разницы значений, присущей сплавам с различным содержанием Mn. В связи с чем, для деформированной микроструктуры характерно разупрочнение, вызванное процессом рекристаллизации при температуре выше 400 $^{\circ}\text{C}$ [8, 19, 21] и снятия наклепа ниже этой температуры за счет процессов возврата. Для литой микроструктуры при нагреве не характерны заметные сдвиги в показателях твердости.

Незначительное снижение твердости, выраженное в изменении абсолютных значений до 5 единиц, при температуре максимального распада (Al) возможно объяснить, как самим процессом распада, так и огрублением структуры за счет протекания процессов коагуляции и сфероидизации, которые также имеют место быть, как и в деформированной структуре при температуре свыше 500°C.

ВЫВОДЫ

1. С использованием расчетных и экспериментальных методов изучен фазовый состав и микроструктура сплавов Al–2%Ca с переменным содержанием Mn – 0, 0.5 и 1%, и Fe – 0, 0.1 и 0.3%. Установлено, что в микроструктуре сплавов, содержащих Mn, в присутствии Fe, образуется фаза $Al_{10}CaFe_2$, малое количество кристаллов фазы $Al_6(Fe,Mn)$ компактной морфологии следует ожидать вследствие подавления перитектической реакции $L + Al_6(Fe,Mn) \rightarrow (Al) + Al_{10}CaFe_2 + Al_{10}CaMn_2$.

2. Установлена зависимость удельного электросопротивления и твердости экспериментальных сплавов в литом и деформированном состоянии от температуры отжига в интервале 300–600°C. Показано, что при различном содержании Mn в сплаве минимум электросопротивления в листах достигается при температуре отжига 450°C, а в слитках – при 550°C, что вызвано распадом (Al) по Mn. Вклад Fe в рост электросопротивления при этом незначительный. Установленная зависимость твердости при отжиге холоднокатаных листов характеризуется разупрочнением после обработки при 300°C: на 9% и 13% для сплавов с 1%Mn и 0.5%Mn соответственно, при различном содержании Fe.

3. Предложен вариант распределения фаз в твердом состоянии в алюминиевом углу диаграммы состояния Al–Ca–Fe–Mn. В соответствии с полученными расчетными и экспериментальными результатами система характеризуется последовательным протеканием реакций $L + Al_3Fe \rightarrow (Al) + Al_6(Fe,Mn) + Al_{10}CaFe_2$ и $L + Al_6(Fe,Mn) \rightarrow (Al) + Al_{10}CaFe_2 + Al_{10}CaMn_2$. Кристаллизация сплавов при этом завершается по эвтектической реакции $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_{10}CaMn_2 + Al_{10}CaFe_2$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00106, <https://rscf.ru/project/22-79-00106/>.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hatch J.E.* Aluminum: Properties and Physical Metallurgy. Ohio: American Soc. Metals, 1984. 424 p.
2. *Елагин В.И.* Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. М.: Металлургия, 1975. 248 с.
3. *Белов Н.А.* Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2010. 511 с.
4. *Мондольфо Л.Ф.* Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979. 640 с.
5. *Федоров В.М., Бер Л.Б., Лебедева Т.И., Лобанова Н.А.* Исследование закономерностей изменения структуры и свойств сплавов Al–Mn в зависимости от скорости охлаждения при кристаллизации // Металлургия гранул. ВИЛС. № 3. С. 374–379.
6. *Li Ya., Arnberg L.* Quantitative study on the precipitation behavior of dispersoids in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization // Acta Mat. 2003. V. 51. № 12. P. 3415–3428. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00160-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00160-5)
7. *Rios P.R., Fonseca G.S.* Grain boundary pinning by Al_6Mn precipitates in an Al–1wt%Mn alloy // Scripta Mat. 2004. V. 50. P. 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.09>
8. *Белов Н.А., Короткова Н.О., Дорошенко В.В., Аксенов А.А.* Влияние кальция на электросопротивление и фазовый состав сплава Al –1.5% Mn // Цвет. Мет. 2022. № 9. С. 85–91. <https://doi.org/10.17580/tsm.2022.09.12>
9. *Белов Н.А., Наумова Е.А., Акоюн Т.К.* Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: Руда и металлы, 2016. 256 с.
10. *Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Bazlova T.A.* Effect of manganese and iron on the phase composition and microstructure of aluminum-calcium alloys // Tsvet. Met. 2017. № 8. P. 66–71. <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.08.10>
11. *Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Avxentieva N.N.* Determination of the parameters of a peritectic reaction that occurred in the Al-rich region of the Al–Ca–Mn system // PHMM. 2022. V. 123. № 8. P. 759–767. <https://doi.org/10.1134/S0031918X22060047>
12. *Huang H.-W., Ou B.-L.* Evolution of precipitation during different homogenization treatments in a 3003 aluminum alloy // Mater. Design. 2009. V. 30. P. 2685–2692. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.10.012>
13. *Shen T., Zhang Sh., Liu Z., Yu Sh. Jiang J.* Convert harm into benefit: The role of the $Al_{10}CaFe_2$ phase in Al–Ca wrought aluminum alloys having high compatibility with Fe // Materials. 2023. V. 16. № 23. P. 7488. <https://doi.org/10.3390/ma16237488>

14. *Martins J.P., Carvalho A.L.M., Padilha A.F.* Microstructure and texture assessment of Al–Mn–Fe–Si (3003) aluminum alloy produced by continuous and semicontinuous casting processes // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. P. 2966–2976.
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3393-z>
15. *Han K., Ohnuma I., Kainuma R.* Experimental determination of phase equilibria of Al-rich portion in the Al–Fe binary system // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 668. P. 97–106.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.215>
16. *Moelans N., Miroux A., Anselmino E., Zwaag S., Blanpain B., Wollants P.* Phase-field simulations of coarsening of Al₆Mn precipitates located on grain boundaries in Al-alloys // *Proc. TMS.* 2009. P. 303–310.
https://www.researchgate.net/publication/266293972_Phase-field_simulations_of_coarsening_of_Al6Mn_precipitates_located_on_grain_boundaries_in_AL_alloys
17. *Akopyan T.K., Letyagin N.V., Belov N.A., Koshmin A.N., Gizatulin D.Sh.* Analysis of the microstructure and mechanical properties of a new wrought alloy based on the ((Al) + Al₄(Ca,La)) eutectic // *PHMM.* 2020. V. 121. P. 914–919.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X20080025>
18. *Короткова Н.О., Дорошенко В.В., Хабибулина А.И., Аксенов А.А.* Сравнительный анализ удельного электросопротивления листов из сплавов Al – 1.5%Mn и Al – 1.5%Mn – 0.5%Ca // *Цвет. Мет.* 2023. № 7. С. 56–63.
<https://doi.org/10.17580/tsm.2023.07.07>
19. *Бернгардт В.А., Дроздова Т.Н., Орелкина Т.А., Сидельников С.Б., Трифоненков Л.П., Фролов В.Ф., Сальников А.В., Федорова О.В.* Разработка режимов отжига катанки из сплавов системы Al–Zr для достижения заданного комплекса свойств // *J. Siberian Federal University. Eng. Techn.* 2014. V. 7(5). P. 587–595.
20. *Воронцова Л.А.* Алюминий и алюминиевые сплавы в электротехнических изделиях. М.: Энергия, 1971. 224 с.
21. *Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А.* Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: учебник для вузов / 4-е изд., перераб. и доп. М.: МИСиС, 2005. 432 с.
22. *Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K., Doroshenko V.V.* Phase diagram of the Al–Ca–Fe–Si system and its application for the design of aluminum matrix composites // *JOM.* 2018. V. 70. P. 2710–2715.
<https://doi.org/10.1007/s11837-018-2948-3>
23. *Belov N.A., Naumova E.A., Ilyukhin V.D., Doroshenko V.V.* Structure and mechanical properties of Al – 6% Ca – 1% Fe alloy foundry goods, obtained by die casting // *Tsvetnye Metally.* 2017. № 3. P. 69–75.
<https://doi.org/10.17580/tsm.2017.03.11>
24. *Naumova E., Doroshenko V., Barykin M., Sviridova T., Lyasnikova A., Shurkin P.* Hypereutectic Al–Ca–Mn–(Ni) alloys as natural eutectic composites // *Metals.* 2021. V. 11. № 6. P. 890.
<https://doi.org/10.3390/met11060890>
25. *Doroshenko V., Shurkin P., Sviridova T., Fortuna A., Shkaley I.* Phase Composition and microstructure of cast Al–6%Mg–2%Ca–2%Zn alloy with Fe and Si additions // *Metals.* 2023. V. 13. № 9. P. 1584.
<https://doi.org/10.3390/met13091584>
26. *Doroshenko V.V., Naumova E.A., Aksenov A.A., Shcherbakova O.O., Finogeev A.S.* The structure and mechanical properties of rolled sheets of the multicomponent Al–2.5Ca–2.5Mg alloy doped with scandium and zirconium // *PHMM.* 2023. V. 124. № 7. P. 692–697.
<https://doi.org/10.31857/S0015323023600272>
27. *Короткова Н.О.* Удельное электросопротивление сплава Al–0.5%Mn с добавкой кальция / Сборник науч. статей 12-ой Межд. науч.-практ. конф. «Перспективное развитие науки, техники и технологий» (МТО-67). 2022. С. 190–194.

EFFECT OF Ca ADDITION ON THE PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES OF LOW-ALLOYED Al–Mn–Fe ALLOYS

N. O. Korotkova^{1,*}, S. O. Cherkasov¹, and N. N. Avxent'ieva¹

¹National University of Science and Technology MISiS, Moscow, 119049 Russia

*e-mail: n.korotkova@misis.ru

The phase composition of Al–Ca–Mn–Fe-based aluminum alloys with an unchanged Ca content of 2 wt % and variable Mn (0.5 and 1 wt %) and Fe (0.1 and 0.3 wt %) contents is analyzed using calculations and experimental methods. Scanning electron microscopy and electrical resistivity and hardness measurements are used to estimate changes in the phase compositions of experimental alloys with the cast and deformed microstructure ($\epsilon = 80\%$) after annealing in a temperature range of 300–600°C.

Keywords: aluminum wrought alloys, phase composition, Al–Ca–Mn–Fe system, homogenizing annealing, microstructure, electrical resistivity, hardness